

Kémiai Közlemények

36 kötet 1

Szerkeszti
Lengyel Béla

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1971

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

36. KÖTET 1. SZÁM

BRUCKNER GYŐZŐ, CSÁKVÁRI BÉLA, POLINSZKY KÁROLY,
PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA és SZABÓ ZOLTÁN

közreműködésével

szerkeszti

LENGYEL 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 Kémiai Közlemények előfizetési ára kötetenként 60 forint. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (Budapest V., Alkotmány u. 21. — Pénzforgalmi jelzőszám 215—11488), külföldi megrendelések a „Kultúra" Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalat (Budapest I., Fő utca 32. — Pénzforgalmi jelzőszám: 218—10990) útján eszközölhetők.

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTI
LENGYEL BÉLA

A SZERKESZTŐ BIZOTTSÁG TAGJAI
BRUCKNER GYŐZŐ, CSÁKVÁRI BÉLA, POLINSZKY KÁROLY,
PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA és SZABÓ ZOLTÁN

36. KÖTET

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST
1971

TARTALOMJEGYZÉK

36. kötet 1. szám	1971. augusztus
36. kötet 2. szám	1971. szeptember
36. kötet 3. szám	1971. november
36. kötet 4. szám	1972. február

Ásvány Ákos: A borok biológiai instabilitását előidéző élesztőgombák és az azok elleni védekezés 149

Bazsa György és Beck Mihály: Autokatalízis — autoinhibíció, sajátkatalízis — sajátinhibíció: a reakciótermékek és a reaktánsok specifikus kinetikai hatásai 167

Beck Mihály: lásd Bazsa György

Beke Béla: Móser Miklós: Kerámiai kötésű köszörűszerszámok c. könyv bírálata 235

Berecz Endre: Erdey-Grúz Tibor: Transzportfolyamatok vizes oldatokban c. könyv bírálata 233

Bereznai Tamás, Székely-Szabó Margit és *Hegedűs J. András:* Ioncserélt és desztillált víz szennyezéseinek meghatározásáról 391

Boksay Zoltán: A Gordon-konferenciákról 457

Borossay József: W. Benz: Massenspektrometrie Organischer Verbindungen c. könyv bírálata 462

Burger Kálmán: Vegyes komplexek analitikai kémiai jelentősége 269

Csákvári Béla: V. Gutmann, E. Hengge: Allgemeine und anorganische Chemie c. könyv bírálata 324

Danóczy Richárdné, Gál Dezső, Hajdú Péter, Kende Imre, Kroó Erik, Németh András, Sümegi László és *Vasvári Gábor:* Hidroperoxidos epoxidáció 361

Detrekőy Emil: lásd Kalló Dénes

Földi Zoltán: A diuretikus hatású benzo-dihidro-tiadiazin-oxidok kémiájáról 1

Gantner Gyula: lásd Körmendy László

Gál Dezső: lásd Danóczy Richárdné

Gánti Tibor: lásd Horváth István

Gimesi Ottó: lásd Szabó Elek

Hajdú Péter: lásd Danóczy Richárdné

Hegedűs J. András: lásd Bereznay Tamás

Hegedűs J. András: lásd Horkay-Borsós Klára

Horváth István és *Gánti Tibor:* A Biomérnöki Munkabizottságnak a mikrobiológiai alapfolyamatokkal és a bioszintézisekkel kapcsolatos munkaértekezlete 223

Horkay-Borsós Klára és *Hegedűs J. András:* Kismennyiségű idegen anyagok meghatározásáról volfrámban és vegyületeiben 311

Kaffka Károly: Mérésalterációs módszer élelmiszerek kémiai összetételének gyors meghatározására fizikai jellemzők mérésével 141

Kalló Dénes, Detrekőy Emil és *Schay Géza: n*-Butén katalitikus izomerizációjának vizsgálata 237

Kántor Tibor és *Pungor Ernő:* Elektronspektroszkópia 415

Kende Imre: lásd Danóczy Richárdné

Körmendy László, Reiner Hamm és *Gantner Gyula:* Vágóállatok izomszövetében jelenlevő transzaminász izozimok biokémiai és élelmiszeranalitikai jelentősége 161

Kőrös Endre: Az Egyesült Államokban tett 10 hónapos IREX-ösztöndíjas tanulmányutam 227

Kroó Erik: lásd Danóczy Richárdné

Láng László: International Compendium of Numerical Data Projects (Produced by CODATA) (Könyvbírálat) 236

László Antal: A vegyipari műveletek hazai helyzete és fejlődése 219

Lásztity Radomir: A sikerkomplex kémiai szerkezete és reológiai sajátságai közötti összefüggések 129
Lempert Károly: Vizsgálatok az *N*-heterociklikus vegyületek köréből 21
Márta Ferenc: Olefinek szerepe a szénhidrogének gázfázisu bomlásában 101
Náray-Szabó Gábor: A kvantumkémia alkalmazása a gyógyszerkutatásban 293
Németh András: lásd Danóczy Richárdné
Az Osztály hírei 125, 215, 335, 451
Paál Zoltán: Katalitikus kutatások Nagybritanniában 339
Parak Fritz: lásd Vértes Attila
G. D. Parfitt: Oxidfelületek jellemzése 185
G. D. Parfitt: Őrlemények diszpergálása folyadékokban 345
Patkó József: E. J. Hart — M. Anbar: The Hydrated Electron c. könyv bírálata 461
Pungor Ernő: lásd Kántor Tibor
Reiner Hamm: lásd Körmendy László
Schay Géza: lásd Kalló Dénes
Simonyi Miklós: M. Prettre, B. Claudel: Elements of Chemical Kinetics (Franciából angolra fordított kiadás) c. könyv bírálata 462
Solymosi Frigyes: Az ammonium-perklorát termikus bomlása és robbanása 247
Sümegi László: lásd Danóczy Richárdné .....
Szabó Elek és *Gimesi Ottó:* A Radioanalitikai Munkabizottságnak az elválasztási módszerek újabb eredményeivel foglalkozó ülése 225
Szántay Csaba: Alkaloidok szintézise 37
Székely-Szabó Margit: lásd Bereznai Tamás
Tétényi Pál: Fémek és femoxidok katalitikus hatásának mechanizmusáról 59
Tüdős Ferenc: A forró gyök hipotézisről 77
Vasvári Gábor: lásd Danóczy Richárdné
Vértes Attila és *Parak Fritz:* Paramágneses vas(III)só-oldatok spinrelaxációjának és néhány tulajdonságának kapcsolata 429
Wolfram Ervin: Az I. Kolloidkémiai Konferencia (Mátrafüred, 1971. május 24—26) 453

Kémiai Közlemények 36. kötet 1971 p. 1—19

A DIURETIKUS HATÁSÚ BENZO-DIHIDRO-TIADIAZIN-DIOXIDOK KÉMIÁJÁRÓL

(Székfoglaló előadás, 1970. december 8)

FÖLDI ZOLTÁN

az MTA rendes tagja

(Chinoin Gyógyszer- és Vegyészeti Termékek Gyára, Budapest)

A diuretikus hatású gyógyszerek területe érdekes munkaterületet jelentett a Chinoin számára már több mint négy évtizede. Amikor az 1930-as évek derekán a szulfanil-amidok kiváló antikokcid hatása ismeretessé vált, világszerte és így a Chinoin gyárban is lázas tevékenység indult szulfon-amid-csoportot tartalmazó újabb vegyületek keresésére és ezek gyógyszeres hatásának tanulmányozására. Némely szulfon-amid-vegyületről kitűnt, hogy észrevehető, bár nem jelentős diuretikus hatással is rendelkezik, mégpedig per os applikációban.

E hatás fokozását célzó törekvésekben az első sikert jelentette az amerikai Lederle cég által körülbelül másfél évtizeddel ezelőtt Diamox néven bevezetett készítmény, amely az 1,3,4-tiadiazol-gyűrűn szulfon-amid-csoportot hordoz [1].

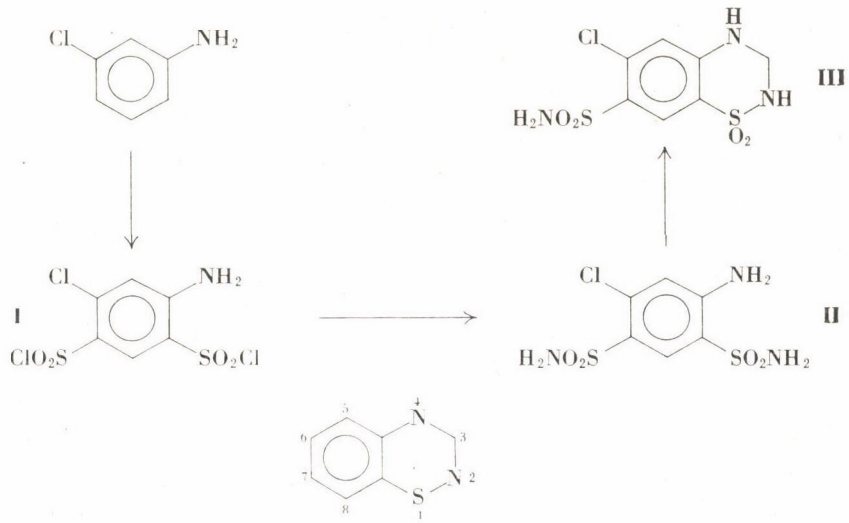
Nagy lépést jelentett az 1950-es évek vége felé az amerikai Merck cégnek egy benzo-tiadiazin gyűrűrendszert tartalmazó készítménye [2], mely Chlorothiazid néven világszerte használt diuretikummá vált. A Chinoin is előállította ezt a vegyületet.

Hogy ezt a készítményét a nemzetközi piacon zavartalanul forgalomban tarthassa, a Chinoin független szintézis-utak után kutatott. Ennek során 1958-ban azt az érdekes észleletet tettük, hogy az új szintézishez felhasználható egyik lehetséges előtermék, az akkor még nem ismert dihidro-klorotiazid, ISSEKUTZ professzor vizsgálatai szerint sokkal hatékonyabb és kiválóbb diuretikum, mint maga a célba vett termék. Ugyanezt a megfigyelést tette több külföldi gyógyszergyár is (Ciba, Abbott, Schering).

Előadásomban a tiadiazin, főként pedig a dihidro-tiadiazin-gyűrűt tartalmazó vegyületek előállítása kapcsán jelentkező és a vegyész számára érdekesnek mutatkozó észleletekről lesz szó.

Az 1. ábra mutatja a dihidro-kloro-tiazid szintézisének első útját, melyet KŐNIG REZSŐvel, fél évszázados munkatársammal együtt jártunk. Lényegében ilyen utat jártak az előbb megnevezett külföldi gyárak kutatói is. Ennél a háromlépcsős szintézisnél különösebb nehézségek nem jelentkeztek. Az első lépés a *m*-klór-anilin klórszulfonálása [3], ahol az NH_2-csoport megvédésére

nem volt szükség. A klórszulfonálási folyamat végén tionil-klorid hozzáadása a termelést lényegesen javítja. A második lépés vizes ammóniával hajtható végre, míg a harmadik lépés egy molekula formaldehid vizes oldatával való forralás [4a]. Az ábra alján látjuk az előadásomban szereplő benzo-tiadiazin gyűrű-rendszer szokásos számozását.

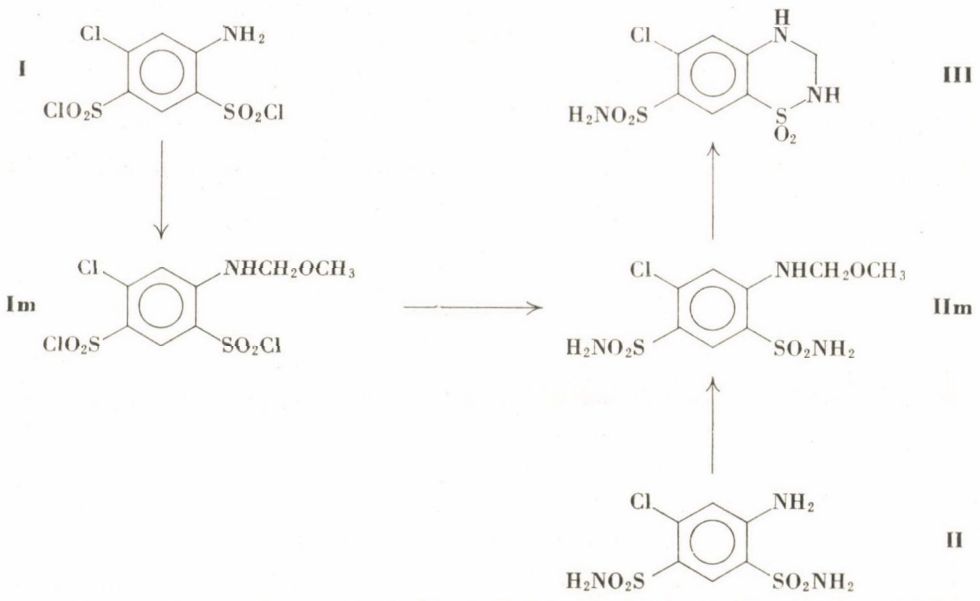


1. ábra

Miként a fenti szintézisvázlatból látható, a tiadiazingyűrűt záró 3-as szénatomot az utolsó lépésben vittük be. Ezt azért említem, mert a második, Kőnig Rezsővel együtt járt, szintézis-úton sorrendi cseréről lesz szó.

A 2. ábrán bemutatott esetben kiindulási anyag a metakloranilin diszulfokloridja (**I**), vagyis az előbb ismertetett szintézis-út első közbenső terméke. Ebben a diszulfonsav-kloridban az NH_2-csoportnak már gyakorlatilag nincs bazicitása. Az NH_2-csoport mégis reakcióba vihető egy maszkírozott formaldehid származékkal, a klórmetil-metiléterrel, még 0°-on is. Kiváló termeléssel képződik a remekül kristályosodó, *Im* jelzésű, első köztitermék [5]. Ebbe be van már építve a kialakítandó tiadiazin gyűrű 3-as szénatomját magában foglaló CH_2-csoport. A második lépés abszolút alkoholos ammóniával vagy folyékony ammóniával hajtható végre [6]; ennek érdekessége az, hogy a gyűrűzáródás még nem következik be. Ehhez vízzel való forralás szükséges.

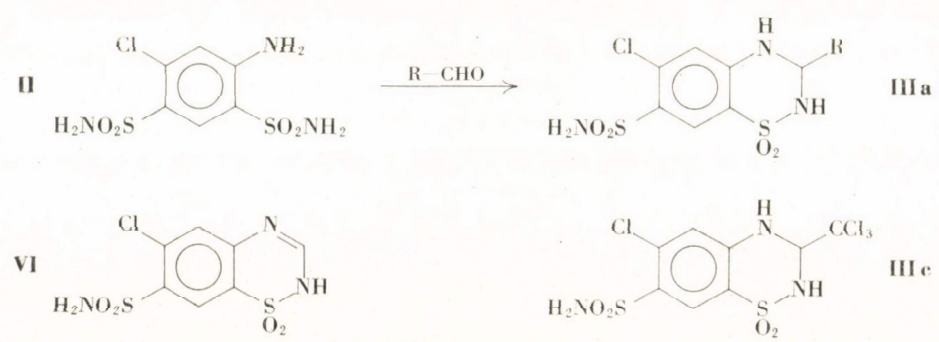
A meta-klór-anilin-diszulfon-amidnak (**II**) dihidro-tiadiazin-gyűrűs molekulává való átalakítása nemcsak formaldehiddel, hanem sok más aldehiddel is megvalósítható (3. ábra). Így elsősorban formaldehid homológokkal [4b], e homológok halogénszármazékaival, mint diklór-acet-aldehid [7], klorál [4a], telítetlen alifás aldehidekkel [10], mint akrolein, kroton-aldehid, továbbá aro-



2. ábra

más aldehidekkel is. A legcélszerűbb közeg a víz, ha ebben a választott aldehid valamelyest oldódik. Diklór-acet-aldehid esetében a reakció legsimábban 20%-os forró sósavban zajlik le [7], ami meglepő, mert a legtöbb dihidro-tiadiazin-gyűrű ilyen közegben éppenséggel felnyílik. A klorállal kapcsolatos kondenzációnál érdemes megemlíteni, hogy semleges közegben a **IIIc** [4a], a várt vegyület képződik, míg alkálikus közegben a nem hidrált heterogyűrűt tartalmazó **VI** vegyület, a klorotiazid [8a].

A metaklór-anilin-diszulfonsav-amid (**II**) ketonokkal is gyűrűbe zárható (4. ábra); itt már észrevehető a reakció reverzibilitása. Ha a reagáló keton a



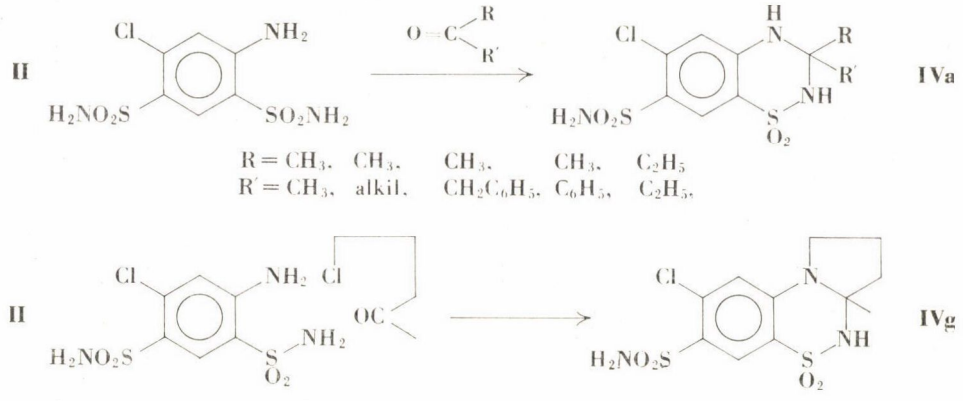
R = H, CH_3, C_2H_5, alkil, benzil, $CHCl_2$, CCl_3, $CH=CH_2$, $CH=CH-CH_3$, fenil, aril

3. ábra

melegítésre bekövetkező gyűrűzáródásnál képződött vizet azeotrop alakjában el tudja távolítani, akkor a folyamat aránylag sima, jó hozamú. Az aceton esetében a folyamat 50—60% körül megáll.

Néhány R,R' pár megadásával utalok az alkalmazható ketonokra vonatkozólag néhány tipikusabb esetre.

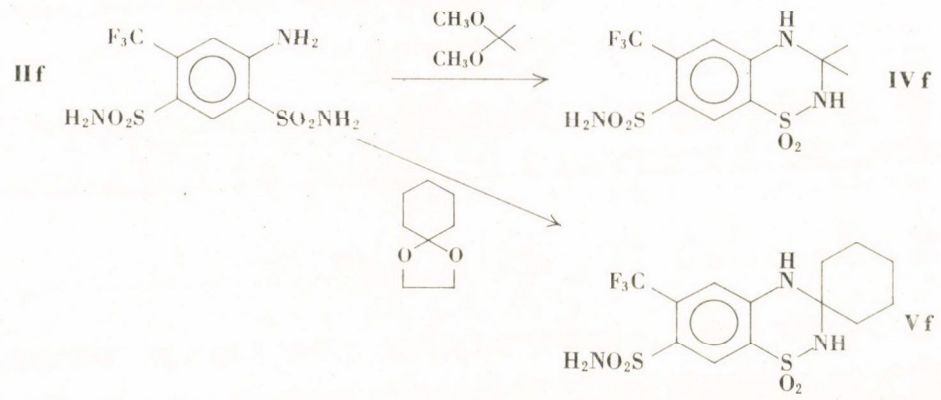
Klórral szubsztituált ketonokkal is, amennyiben ezek eléggé stabilok, megvalósítható a gyűrűzárás, így pl. klór-acetonnal [10]. Az ábra alsó sorában feltüntetek egy ilyen, más szempontból is érdekes esetet. A gamma-aceto-propil-klorid nemcsak a CO-csoportjával reagál, hanem az omega-helyzetű klóratomjával is [10]. Ennek következtében egy anellált ötös heterogyűrű alakul ki; egy új típusú háromgyűrűs molekula (**IVg**) képződik. A 4. ábrán



4. ábra

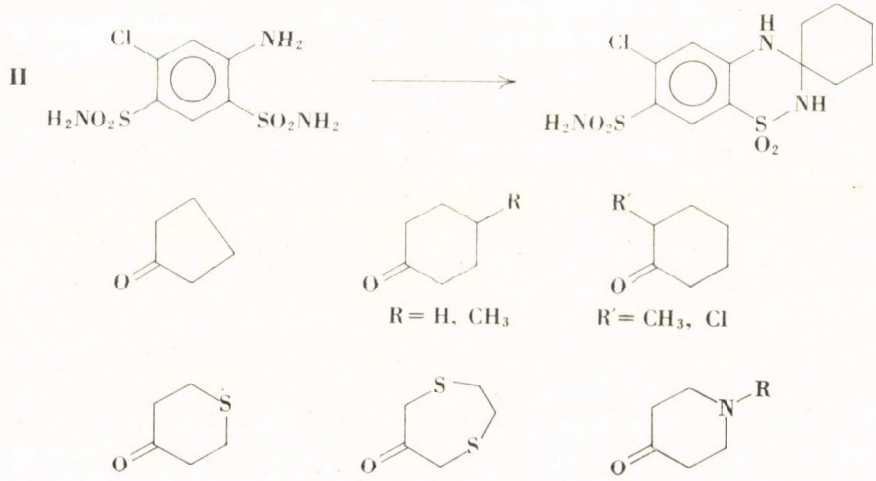
kizárólag a metaklór-anilin diszulfonsav-amidjának gyűrűzárásáról volt szó. A következő ábra azt kívánja szemléltetni, hogy a reakciókészségben milyen irányú változás következik be, ha a benzolgyűrűn ülő klóratomot más csoporttal, pl. trifluór-metil-csoporttal cseréljük ki. A Bristol Laboratories vegyészeinek [11] tapasztalata szerint a *m*-trifluor-metil-anilin diszulfonsav-amidja nem volt acetonnal gyűrűzárásba vihető (5. ábra). Ez csak akkor sikerült, ha az aceton ketál alakjában volt jelen, és ekkor is a hozam csak 20% körüli volt. Ugyanezt észlelték gyűrűs keton, pl. ciklohexanon esetében is.

A 6. ábra kapcsán számolok be a *m*-klór-anilin-diszulfon-amidnak gyűrűs ketonokkal szemben tanúsított viselkedéséről [12a és 12b]. Ez a folyamat kiváló termelési hányadokkal volt foganatosítható, főként, ha a gyűrűs keton nagy fölöslege szolgáltatta a közeget. Mint látható, spirociklusos vegyületek képződnek. A ciklopentanon és a ciklohexanon is, kellő hőmérsékleten, könnyen reagál. A hatos gyűrű esetében alkalmunk volt a keton gyűrűjén levő esetleges helyettesítő helyzetének a reakció lefutására való behatását vizsgálni. A 4-metil-ciklohexanon reakciókészsége az izomer 2-metilciklohexanonéhoz



5. ábra

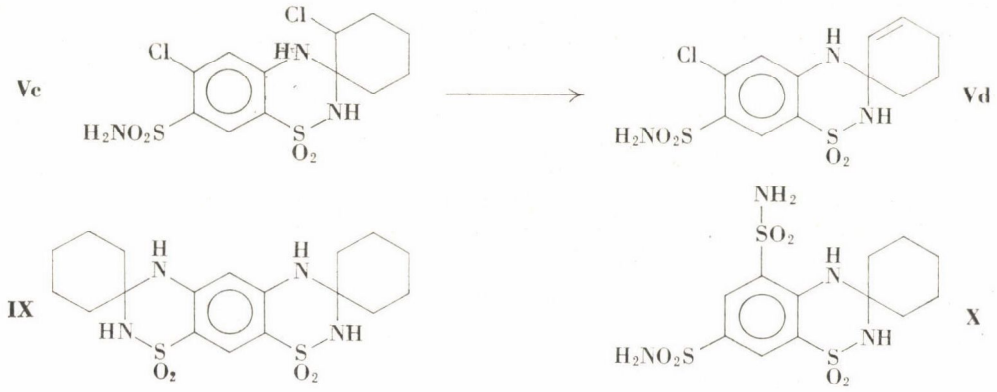
viszonyítva igen nagy. Ezt jól szemlélteti egy olyan kísérlet, melyben a két izomert versenybe állítjuk. Ha e két izomer 1 : 1 arányú keverékének fölöslegével hajtjuk végre a gyűrűzárási reakciót, akkor 90%-ot meghaladó termeléssel képződik a 4-metil-származék, míg a 2-metil-ciklohexanon szerepe csak a közeg szerepére korlátozódik [10].



6. ábra

A gyűrűs ketonokkal kapcsolatban megemlítem még, hogy heteroatomot tartalmazó gyűrűs ketonok is sima folyamatban képesek a tiadiazingyűrűzárásra. Ilyen pl. a 4-tia-ciklohexanon, a ditia-cikloheptanon, az *N*-etil-gamma-piperidon [13].

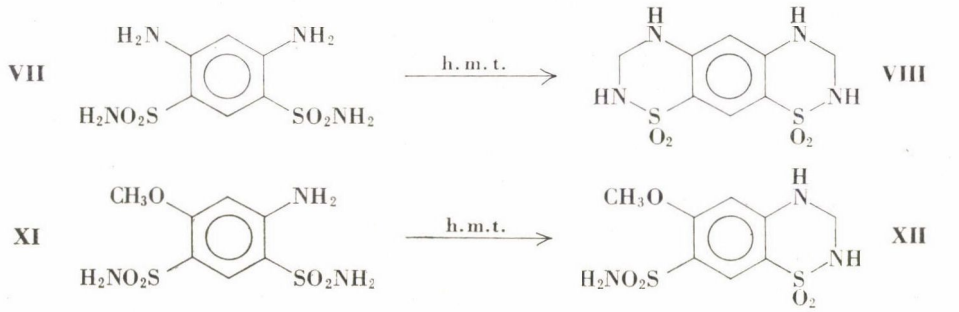
Mint említettem, a 2-metil-ciklohexanon reakciókészsége kicsi. A hasonló térkitöltésű 2-klór-ciklohexanonnál is hasonló jelenségekkel számolhatnánk.



7. ábra

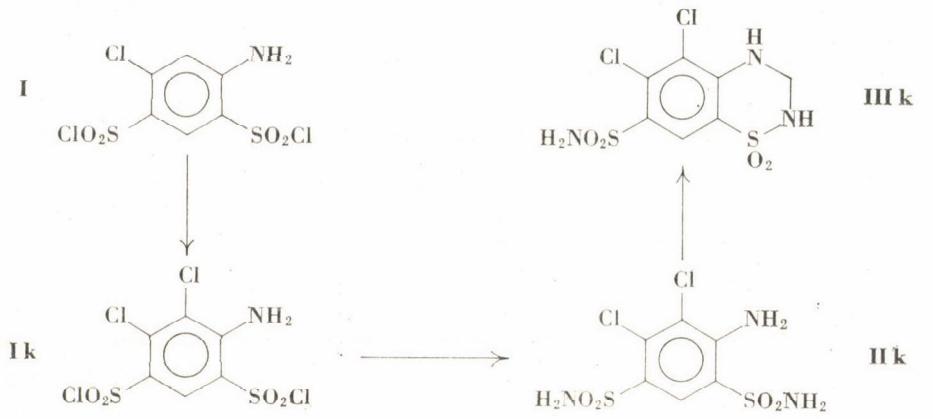
Mégis aránylag jó hozammal nyerhető a megfelelő spiroszármazék, annak ellenére, hogy a gyűrűzáródási folyamatot bőséges HCl-gáz-lehasadás kíséri [10]. Ezt a molekulát a 7. ábra első sorának bal oldali képlete (**Vc**) szemlélteti. A ciklohexángyűrűn ülő klóratom igen labilis. Pl. piridin könnyen lehasít e gyűrűből sósavat és egy, a ciklohexenonból leszármaztatható spiro-származékhoz jutunk (**Vd**) [10].

A 7. ábra alsó sorában látható két további képlettel arra kívánok rámutatni, hogy a gyűrűs ketonoknak eddig tárgyalt reakciókészsége nemcsak a meta-klór-anilin-diszulfon-amiddal szemben mutatkozik, hanem más olyan molekulákkal is, melyekben egy NH_2- és egy szulfon-amid-csoport orto-helyzetben van. Ilyen többek között a meta-fenilén-diamin-diszulfon-amid, ahol két ilyen pár is van s ennek megfelelően két, spiro-kötésben levő ciklohexán gyűrű is beléptethető (**IX**) [12a]. A másik ilyen reakcióképes molekula az anilin-2,4,6-triszulfon-amid; ez a ciklohexanon nagy fölöslegével is csupán csak egy ciklohexán gyűrűvel gazdagodott (lásd a **X** vegyületet) [12a], bár elvileg két ciklohexángyűrű felvételére is megvan a lehetőség. Ugyanis a **X** molekulán még mindig van a benzolgyűrűn egymással orto-helyzetben egy szulfon-amid-csoport és egy NH-csoport.



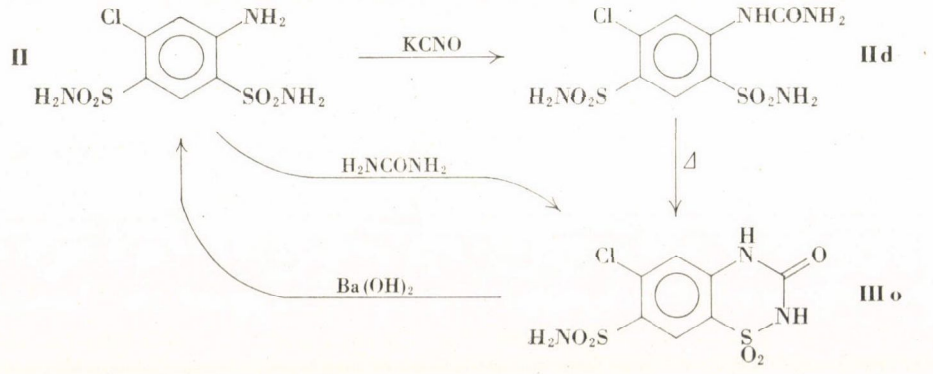
8. ábra

A 8. ábra annak illusztrálására szolgál, hogy a meta-fenilén-diamin-diszulfon-amid formaldehiddel is képes két dihidrotiadiazin gyűrűt kialakítani (**VIII**). Különösen simán, gyakorlatilag elméleti termeléssel nyerhető ez a molekula akkor, ha a hexametiléntetramin forró vizes oldata szolgáltatja a formaldehidet. Ugyanezen ábra alsó sorában a *m*-metoxi-anilin-diszulfon-amid gyűrűzárását látjuk, szintén hexametilén-tetraminnal mint formaldehid-forrással.



9. ábra

A 2,3-diklór-anilin-diszulfon-amidjából (**IIk**) származó dihidro-tiadiazin vegyület (**IIIk**) szintézise van bemutatva a 9. ábrán. Kiindulásul a *m*-klór anilin-diszulfonsav-kloridja szolgál (**I**); ez a molekula abban a klórszulfonsavas reakcióelegyben, melyben megszületik, klórgáz bevezetésével a megadott helyen simán klórozódik és jégre öntés után szép kristályos alakban igen jó termeléssel nyerhető [15]. A további két lépés, vagyis a szulfon-amid-csoportok kialakítása és a gyűrűzárás [14] már különösebb érdekességet nem mutat.



10. ábra

A 10. ábrá egy olyan dihidro-tiadiazin-gyűrű kialakítását szemlélteti, melynél a gyűrű 3-as szénatomja egy karbonil-csoport része. Kiindulási anyagul a *m*-klór-anilin-diszulfon-amid szolgál. Kálium-cianáttal igen jól nyerhető belőle a megfelelő karbamidszármazék (**IId**). Ez hevítésre NH_3 lehasadása közben ciklizál (**IIIo**). Ez a vegyület közvetlenül is megkapható a diszulfonamidnak karbamiddal való összeömlesztésével [4b].

A karbonil- és szulfonil-csoporttal közrefogott nitrogénatomon ülő H folytán ez a **IIIo** jelzésű vegyület erős sav. E hidrogénatom reakciókészsége folytán ez a vegyület bizonyos reakciókra, amint arról később szó lesz, kiválóan alkalmas.

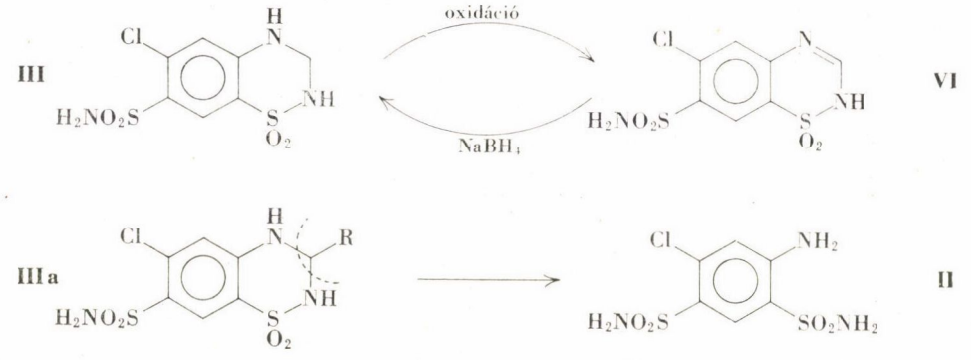
A **IIIo** vegyület tiadiazin-gyűrűje könnyen felnyitható híg vizes bárium-hidroxiddal való forralásra [10], amikor is a kihasított CO-csoport bárium-karbonát alakjában kicsapódik.

Az előzőekben rámutattam arra a sokféle lehetőségre, amit a gyűrűzáró partnerek variálása nyújt. Eddig nem említettem ilyen gyűrűzáró partnerként az alifás karbonsavakat, melyek a telítetlen tiadiazingyűrűhöz vezetnek. Az amerikai Merck cég a Chlorothiazidot a *m*-klór-anilin-diszulfon-amidból hangyasavval való forralással nyerte [2]. Itt a hangyasav C-atomja szolgáltatta a gyűrű 3-as szénatomját.

*

A következőkben olyan reakciókat fogok tárgyalni, melyeknél a tiadiazin-gyűrűrendszer kerül támadásra, továbbá olyanokat, melyeknél a benzolgyűrűn lehet változásokat előidézni és olyanokat is, ahol a N-atomokon vagy a 3-as oldalláncon lehet beavatkozni.

A 11. ábrán a dihidro-tiadiazin-gyűrűnek tiadiazin-gyűrűvé történő oxidációja és az utóbbi visszaalakítása van feltüntetve. A dihidro-kloro-tiazid (**III**) simán oxidálható híg alkalikus permanganát-oldattal a kloro-tiazid (**VI**)



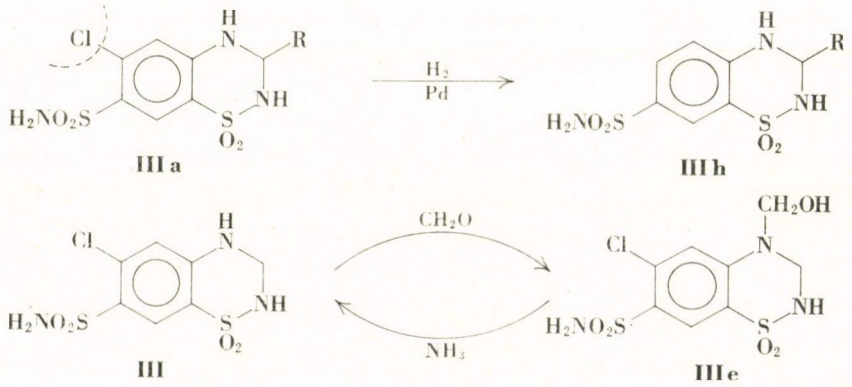
11. ábra

keletkezése közben. Ez egy kényelmes eljárás kloro-tiazid készítésére [16a és 16b].

A tiadiazingyűrű könnyen visszaalakítható a dihidro-tiadiazin-gyűrűvé különböző redukáló szerekkel. Ha a benzolgyűrűn ülő Cl-atom egyidejű lehasítása nem célunk, akkor a C=N kettőskötés redukcióját célszerű nátrium-[bor-hidrid]-del végezni [17a].

Ugyanezen ábra alsó sorában egy olyan reakcióra utalok, amelynél a dihidro-kloro-tiazid 3-as szénatomja, a rajta ülő esetleges helyettesítővel vagy helyettesítőkkel kerül kihasításra. Ez hidrolízissel történik, legegyszerűbb esetben vízzel történő forralással. Azok a dihidrovegyületek, melyek nehezen képződtek, általában vízzel könnyen is hasadnak. Ha a víz egyedül nem vezet célhoz, akkor híg savak, mint pl. híg ecetsav, hangyasav, sósav eredményes lehet. Makacsabb esetekben alkoholos HCl vezet célhoz, amikor a lehasadó karbonilvegyület acetál, illetve ketál alakban jelentkezik.

A gyűrű felnyítását azonban hidrazin-hidráttal [10] rendszerint kényelmesen megvalósíthatjuk. Ha célunk az, hogy a lehasadó karbonilvegyületet identifikáljuk, akkor célszerű a hidrolízist dinitro-fenil-hidrazin metil-alkoholos vizes sósavas oldatával végezni [10], mely esetben a karbonilvegyületet dinitro-fenil-hidrazonja alakjában kapjuk.



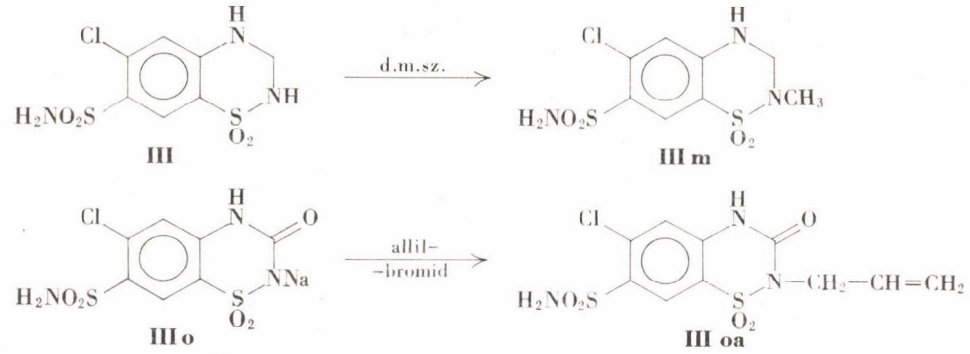
12. ábra

A 12. ábra azt mutatja, hogyan lehet a benzolgyűrűn ülő Cl-atomot eltávolítani. Csontszénre csapott palladiumkatalizátorral metil-alkoholos [10] vagy híg vizes nátronlúg-oldatban [4b] hidrogénezéssel az elimináció könnyen végrehajtható. Raney-nikkel mint katalizátor itt nem vezet célhoz.

Ugyanezen ábrán már egy olyan kémiai beavatkozást látunk, ahol N-atom kerül támadásra. Az ábra egy oximetilezést tüntet fel, ami formaldehid vizes oldatával forralásra gyakorlatilag kvantitatív bekövetkezik [10]. Az érdekessége az, hogy nagy formaldehid fölösleg esetében, pl. 5 molekula formaldehid alkalmazásánál is, csupán egy oximetilcsoport lép be. Hogy az oxi-

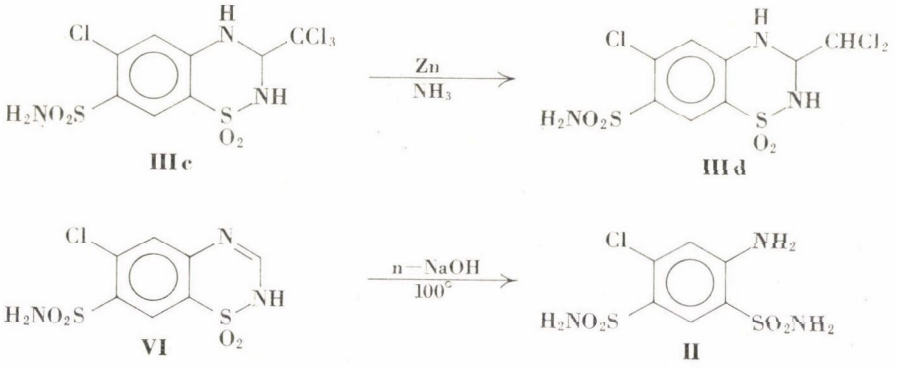
metilcsoport valóban 4-es nitrogénen ül, igen valószínű, de kellő egzaktsággal nincs bizonyítva.

A 2-es N-atomon bekövetkező alkilezés egy esetét a 13. ábrán látjuk. Ez vizes nátronlúgos közegben alkil-szulfátokkal vagy benzol-szulfosav-észterekkel könnyen végrehajtható [10]. Itt a főtermék a monoalkil-származék, de mindig kíséri a dialkilszármazék is. Ha e melléktermék eltávolítása nem könnyű,



13. ábra

akkor az alsó sorban feltüntetett 3-oxo származékból (**IIIo**) indulunk ki [4b]. Ez alkálikus közegben egyértelműen monoalkilálható. A nyert monoalkiltermékből bárium-hidroxiddal a CO-csoport könnyen lehasítható [10]. A nyert diszulfon-amid azután formaldehiddel vagy más kívánt aldehiddel dihidrotiadiazin-gyűrűs vegyületté ciklizálható. Az ábra egy mono-allilezéstmutat.

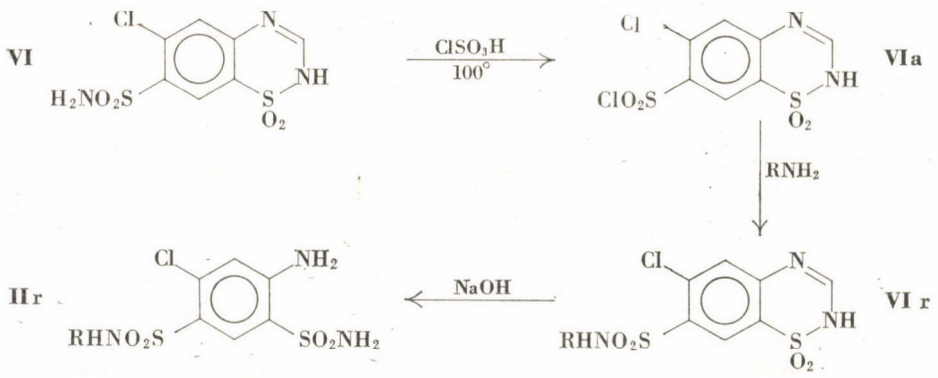


14. ábra

A 14. ábra felső sorában a 3-as helyzetű CCl_3 oldalláncban bekövetkező redukcióról van szó. Ez a **IIIc** jelzésű kiindulási anyag klorál-hidráttal történő gyűrűzárással könnyen hozzáférhető [4a]. Tömény vizes ammóniás közegben számított mennyiségű cinkporral az egyik klóratom hidrogénnel cserélődik ki

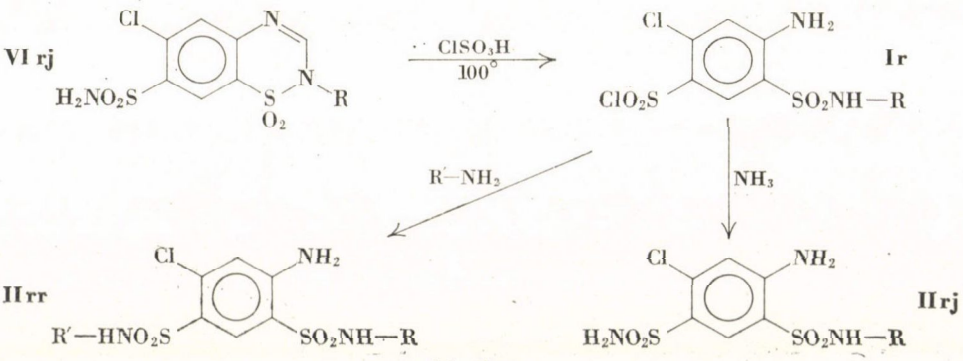
[18]. Az így nyerhető **IIId** molekula, mint arról az előbbiekben szó volt, más úton is hozzáférhető, mégpedig a *m*-klór-anilin-diszulfon-amidnak diklór-acetaldehiddel történő kondenzálásával [7].

Ugyanezen ábra alsó sorában a **VI** vegyület példáján a nem hidrált tiadiazingyűrű szétnyitásáról van szó, ami híg alkáliák forró vizes oldatával könnyen bekövetkezik [8b].



15. ábra

A kloro-tiazid (**VI**) benzolgyűrűjén ülő szulfon-amid-csoportnak klór-szulfo-csoporttal történő kicserélése látható a 15. ábrán. Ezt a reakciót az amerikai Merck cég vegyészei ismertették először [8c]. Klór-szulfonsavval 100°-on ez a csere könnyen bekövetkezik, és a **VIa** monoszulfo-klorid jégre öntés után gyakorlatilag elméleti termeléssel nyerhető. Ennek a vegyületnek a hasznossága az, hogy mono- vagy dialkil-aminokkal könnyen amidálható, és így egyértelmű reakcióban olyan benzol-tiadiazinokhoz juthatunk, melyekben csupán a 7-es helyzetű szulfon-amid-csoport van alkilezve (**VIr**). Híg nátronlúggal, amint előbb láttuk, a tiadiazingyűrű könnyen felhasítható és olyan *m*-klór-anilin-diszulfon-amidokhoz juthatunk, amelyek szulfon-amid-csoportjai



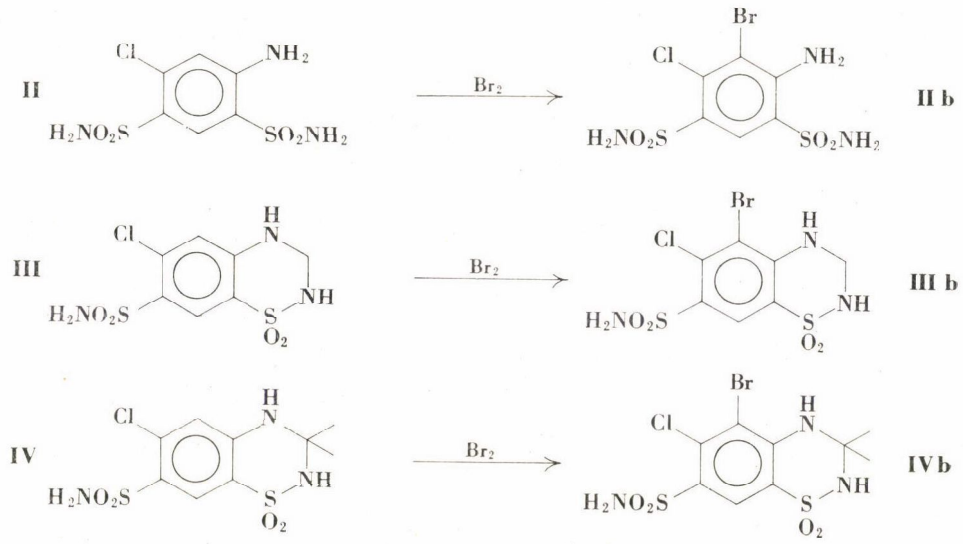
16. ábra

egymástól különböző helyettesítőket hordoznak (**IIr**). Ezek azután aldehidekkel vagy ketonokkal egyébként nehezen hozzáférhető dihidro-tiadiazinvegyületekké alakíthatók. Ezen ábra felső sorában vázolt klórszulfonálási műveletnél a **VI** jelzésű molekulában maga a tiadiazingyűrű sértetlen maradt. Ha azonban a kiindulási molekula 2-es N-atomja alkilezve van, mint ahogy azt a 16. ábra felső sorában feltüntetett **VIrj** képlet mutatja, akkor egyben a tiadiazingyűrű is felnyílik [8c], és egy egy olyan anilinszármazékhoz jutunk (**Ir**), melynek a *p*-helyzetében klór-szulfo-, az *o*-helyzetében pedig egy alkilált szulfon-amid-csoport van. Aszerint, hogy ezt a klór-szulfo-csoportot milyen aminnal reagáltatjuk, módunkban van az N-atomokban különféleképpen alkilált származékokhoz jutnunk, melyek azután dihidro-tiadiazinokká ciklizálhatók.

*

Részletesebben fogok beszélni olyan halogénezési reakciókról, ahol a benzolgyűrűben történik halogénezés. Előbb brómozásról beszélek, mivel itt közel elméleti termelésekkel egyértelműen lefolyó reakciók valósíthatók meg. Az alább ismertetett metodika az, hogy a brómozandó anyag vizes szuszpenzióját szén-tetrakloridban oldott brómmal szobahőmérsékleten vagy jéghűtés mellett erősen keverjük, vagyis ez a brómozási procedúra heterogén közegben történik.

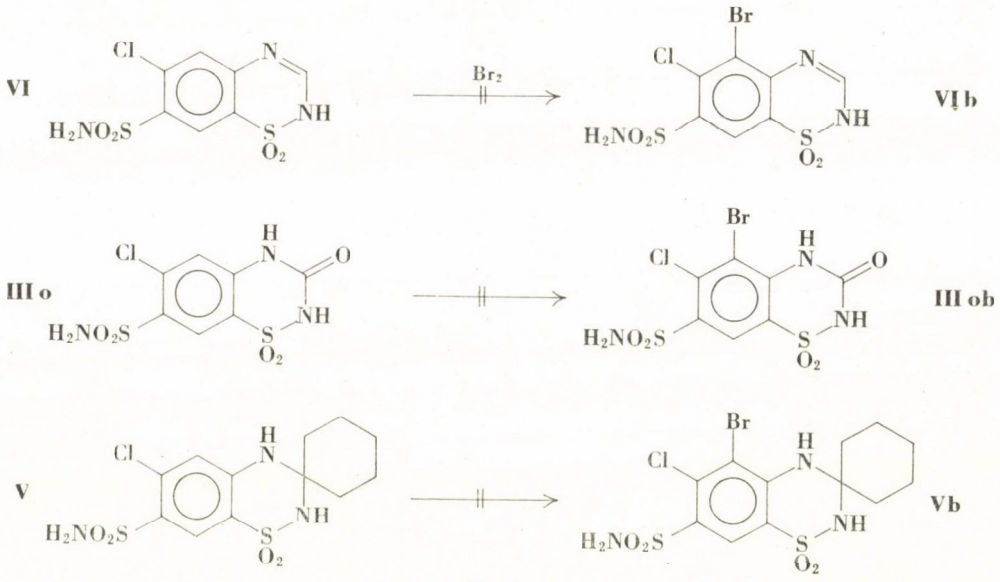
A 17. ábrán háromféle molekulatípus brómozása van bemutatva [19a és 19b]. Mindhárom esetben a kitermelések közel elméletiek; a bróm a benzolgyűrű 5-ös helyzetébe lép be, ami egyébként várható. Megjegyzést legföljebb



17 ábra

az érdemel, hogy az alsó sorban feltüntetett reakciónál a dihidro-tiadiazin-gyűrű felnyílása nem következik be jelentősebb mértékben, holott az ilyen típusú molekulák, amint arról már szó volt, híg ásványi savakra érzékenyek.

Három olyan molekulatípust látunk a 18. ábrán, melynél a 17. ábra kapcsán ismertetett brómozási művelet nem vezet eredményre [10]. A klorotiazid változatlanul visszanyerhető egy olyan brómozási folyamatból, melynél a dihidro-kloro-tiazid simán, kvantitatív brómozódik.



18. ábra

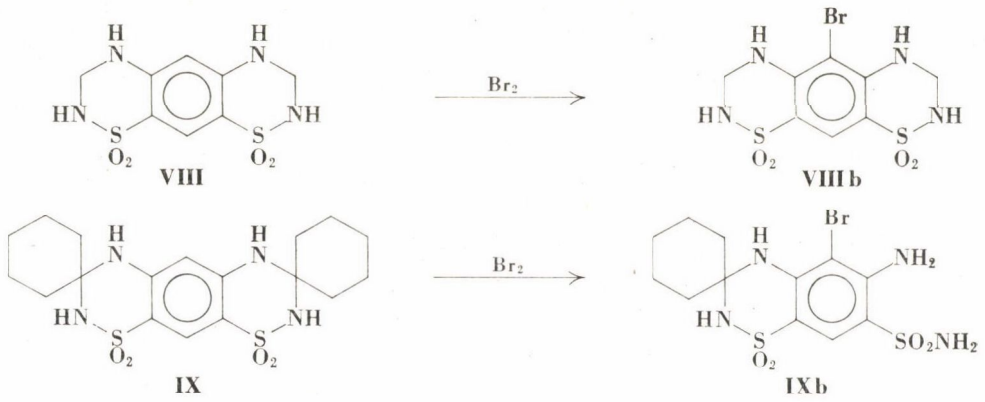
A második sorban feltüntetett 3-oxo származék sem mutat semmi hajlamot brómozódásra.

Az alsó sorban feltüntetett ciklohexanon származék (**V**) ellenállása a heterogén közegben való brómozással szemben nehezen magyarázható, hiszen a hozzá hasonló szerkezetű, az előző ábrán szereplő **IV** aceton származék ugyanolyan reakciókörülmények között simán volt brómozható. Ez az **Vb** vegyület egyébként, mint később látni fogjuk, más brómozási móddal könnyen hozzáférhető.

Nem a *m*-klór-anilinből, hanem a *m*-fenilén-diaminból leszármazó vegyületek brómozásáról van szó a 19. ábrán. Mindkét vegyület két dihidro-tiadiazin-gyűrűt tartalmaz. A felső sorban látható **VIII** molekula [14] a már említett közegben, elementáris brómmal végzett brómozásnál nehezen reagál, még vaspor katalizátor esetében is. A bróm a benzolgyűrűn a várt helyre lép [19a].

Az alsó sorban feltüntetett **IX** molekulán [12a], mely a három kondenzált gyűrű mellett még két spiro-kötésű gyűrűt is tartalmaz, a heterogén brómozási

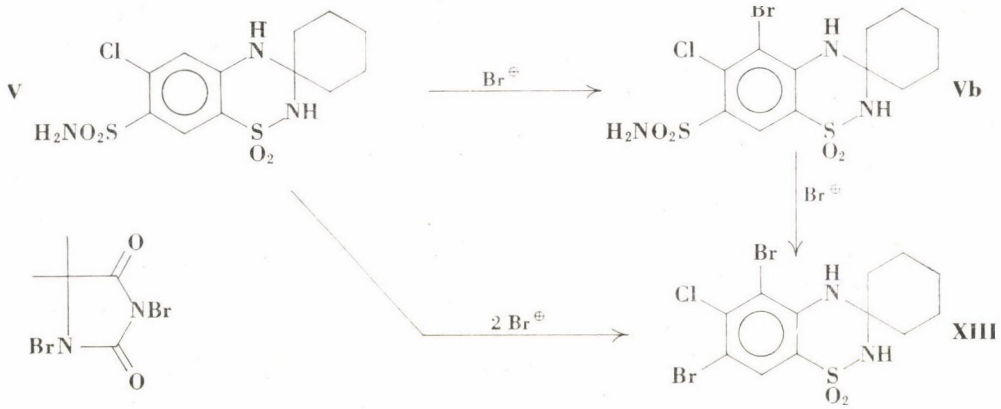
mód gyakorlatilag elméleti termeléshez vezet, de közben az egyik spiro-kötésű ciklohexángyűrű lehasad [19a], minek folytán az egyik dihidro-tiadiazin-gyűrű szétnyílik (**IXb**).



19. ábra

A következőkben olyan brómozási kísérletekről beszélek, melyeknél a brómozó ágens nem elemi bróm, hanem az N,N-dibróm-dimetil-hidantoin. Közegként dimetil-formamidot használtunk, mely a reagáló anyagokat oldja és így a folyamat homogén közegben zajlik le, mégpedig 0° körül vagy szobahőfokon.

A 20. ábra a dihidro-kloro-tiazid 3-as szénatomján spirociklusosan helyettesített **V** vegyület [12a] viselkedését mutatja. Azért választottam elsőnek ezt a példát, mert a 18. ábránál arról volt szó, hogy ez az **V** molekula a heterogén brómozási móddal nem brómozódott. A homogén közegben végzett brómozás viszont kvantitatíve szolgáltatja a mono-bróm származékot (**Vb**) [19a és 19b]; a bróm, mint várható, az 5-ös helyzetbe lépett.



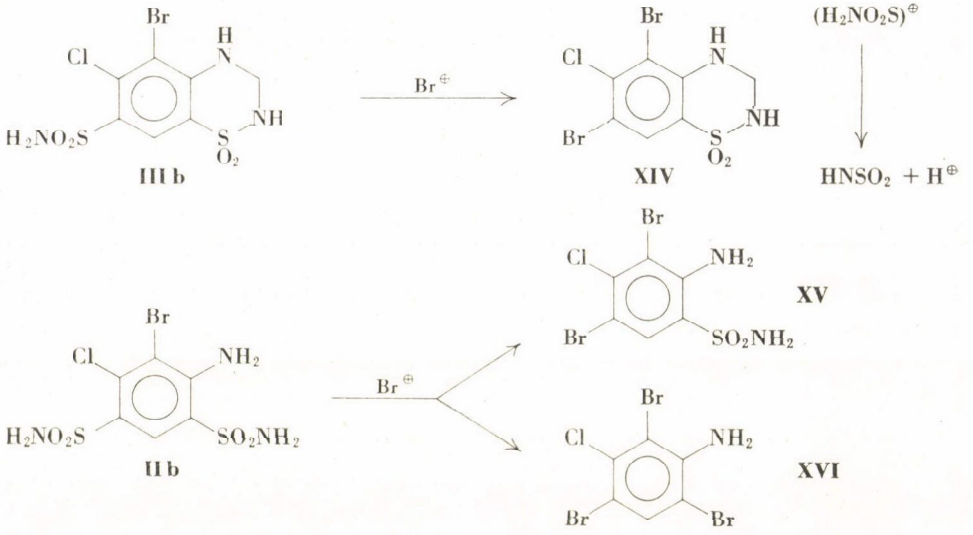
20. ábra

Midőn az **V** vegyületet kétszer annyi dibróm-dimetil-hidantoinnal reagáltattuk, akkor nagy meglepetésünkre az ábra jobb alsó sarkában feltüntetett (**XIII**) vegyülethez jutottunk, mégpedig igen kiváló termeléssel.

Egy új reakcióval álltunk itt szemben. Annak ellenére, hogy a második brómkation találhatott volna még egyéb lecserélhető hidrogénatomokat, ehelyett a benzolgyűrűn ülő szulfon-amid-csoportot lökte le [19a és 19b].

Ha az **Vb** vegyületet reagáltattuk újból dibróm-dimetil-hidantoinnal, akkor megint a **XIII** vegyülethez jutottunk.

Hogy a benzolgyűrűből lehasadó szulfon-amid-csoportnak mi a sorsa, arról a 21. ábra kapcsán fogok beszélni.



21. ábra

Az érdekes új reakciót megvizsgáltuk a **IIIb** vegyület esetében is, amely az **Vb** vegyülettől csupán abban különbözik, hogy a 3-as szénatomon nincs spirociklusos helyettesítő. Itt is a dibróm-dimetil-hidantoin simán lehasította a 7-es helyzetű szulfon-amid-csoportot a **XIV** vegyület keletkezése közben [19a és 19b].

Az új reakció továbbmenő tanulmányozására a **IIb** vegyületet is alávetettük ennek a brómozási műveletnek. Egy molekula kiindulási anyagra egy bróm-kationt alkalmazva, ugyancsak bekövetkezett a szulfon-amid-csoport lehasadása [19a és 19b]. Itt azonban konszekutív reakciók jelentkeznek. A folyamat ugyanis nem áll meg a **XV** jelzésű vegyületnél, hanem ennek tovább-brómozódása folytán a **XVI** molekula is megjelenik. A végeredmény az, hogy a benzolgyűrűn ülő mindkét szulfon-amid-csoportot igen szelíd körülmények között le lehetett hasítani.

Amint a **IIIb** jelzésű molekula példáján látjuk, a bróm-kation nem

hasítja le a gyűrűs kötésbe fogott szulfon-amid-csoportot. Ugyanezt tapasztaltuk az előző ábrán szereplő **Vb** jelzésű vegyületnél is, még akkor is, ha a bróm-kationt fölöslegben vettük. Ez a jelenség emlékeztet arra, amit a 15. ábrán láttunk, amidőn a klór-szulfonsav lehasította és klór-szulfo-csoporttal cserélte ki a kloro-tiazidnak a benzolgyűrűn ülő szulfon-amid-csoportját, de érintetlenül hagyta a tiadiazin-gyűrűbe zárt szulfon-amid-csoportot [8c].

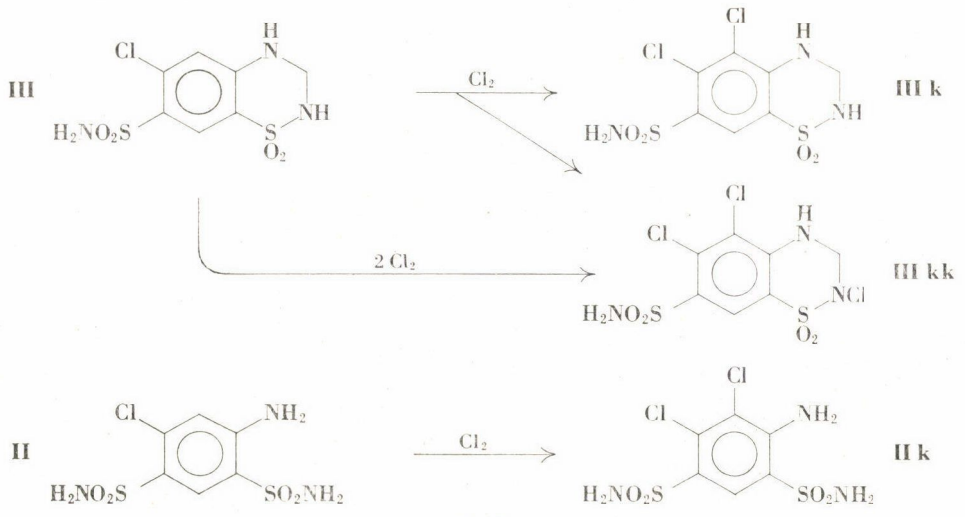
Felmerül a kérdés, hogy a bróm-kation által lehasított szulfon-amid-csoportnak mi a sorsa. Kínálkozik az a feltevés, hogy a szulfon-amid-csoport szulfonil-immónium-kation alakjában hasad le, ez pedig szulfonil-imiddé és protonná esik szét. A proton a dimetil-hidantoint regenerálja, míg a szulfonil-imid a vízzel történő feldolgozás folyamán szulfaminsavvá hidrolizál. E feltevés helyességét eddig nem vizsgáltuk ki.

*

Az előzőekben a brómozási reakciókkal foglalkoztam, mivel ezeknél a reakció egységesebb lefutású. A következőkben néhány klórozási példát ismertetek, előbb elementáris klórral, majd N,N-diklór-dimetil-hidantoinnal (22. ábra). Itt a dihidro-klorotiazid (**III**) klórozásáról van szó. Egy molekula klórral a **IIIk** és **IIIkk** vegyületeket kapjuk körülbelül 1 : 1 arányban, persze a kiindulási anyagunk egy része változatlan marad [19a].

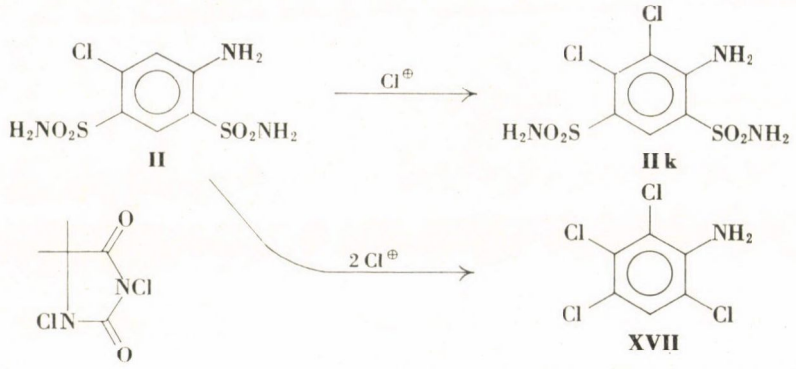
Ha a **III** vegyületet két molekula klórral reagáltattuk, akkor közel elméleti hozamban kaptuk a **IIIkk** vegyületet [19a].

Hogy az N-hez kötött klóratom valóban a 2-es N-atomhoz van-e kötve, ahogy azt a **IIIkk** képlet feltünteti, nincs egzaktan bizonyítva. A mi vegyületünk aránylagos stabilitása amellett szól, hogy a savanyú jellegű imidcsoport H-atomját helyettesítette a klóratom.



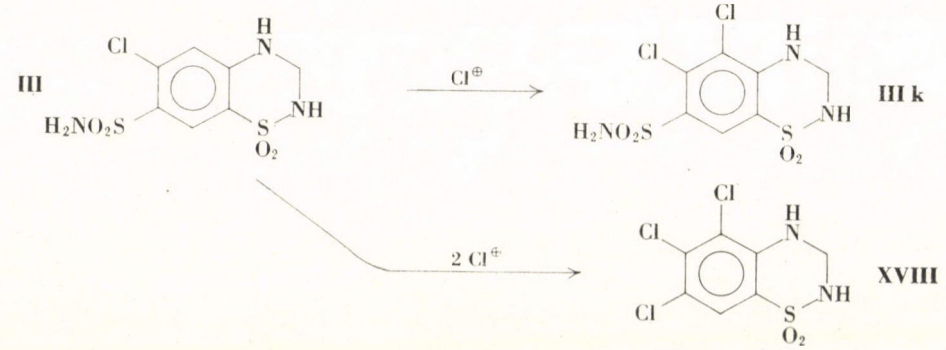
22. ábra

Az ábra alsó sorában a *m*-klór-anilin-diszulfon-amid (**II**) klórozását szemléltetem. Itt sokkal bonyolultabb folyamatok zajlanak le. A reakcióelegy feldolgozása során az aránylag jól kristályozódó **IIk** vegyület nyerhető ki, kb. 30%-os termeléssel. Ez a molekula egyébként jóval könnyebben volt hozzá-



23. ábra

férhető a diklór-anilin-diszulfonsav-kloridnak [15] ammóniával való kezelésével [14], továbbá úgy is, hogy a **II** vegyületet nem elemi klórral, hanem diklór-dimetil-hidantoinnal klórozzuk. Ezt éppen a 23. ábrán fogjuk látni. Az itt feltüntetett folyamatnál a közeg dimetil-formamid, a klórozó szer pedig diklór-dimetil-hidantoin. Ha a reagensből csupán fél molekulát veszünk, vagyis egy klóratom leadására szükségeset, akkor elég jó termeléssel kapjuk a **IIk** vegyületet. Itt a belépő klóratom hidrogén helyébe lépett. Ha viszont kétszer annyi reagenssel dolgozunk, akkor még szulfon-amid-csoportok is lehasadnak [10]. A **XVII** jelzésű molekula, a tetraklór-anilin, mely aránylag könnyen elkülöníthető, közel 50%-os kitermeléssel, már nem tartalmaz egyetlen szulfon-amid-csoportot sem. Miként a dibróm-dimetil-hidantoin képes volt a szulfon-amido-csoportot eliminálni, képes volt erre az új reakcióra a diklór-dimetil-hidantoin is [10].



24. ábra

Hasonlót észleltünk a **III** vegyületnél is (24. ábra). Egy klór-kation az 5-ös helyen léptet be klóratomot, míg két klór-kation ezen túlmenően a 7-es helyzetű szulfon-amid-csoportot is lehasítja. A **XVIII** vegyülethez jutunk, melynek benzolgyűrűjén három klóratom van vicinális helyzetben [10].

Itt sem észleltünk egy olyan további klórozási folyamatot, amely a tiadiazingyűrű szétnyílására vezetne. Mint emlékezhetünk, a dibróm-dimetil-hidantoin sem volt képes ilyen gyűrűhasításra.

Az előadásomban ismertetett munkákban már az előadásom elején kiemelten megemlített Kőnig Rezsőn kívül a Chinoin kutatógárdájának jó néhány tagja vett részt, így Pálosi Endre, Szinnyei Éva, Spolarich János, Lányi Dorottya és Ragó Dezsőné. Az előadásomban egyébként nem érintett farmakológiai vizsgálatok Tardos László irányításával történtek. Mindannyiuknak hálás köszönettel tartozom.

Összefoglalás

Szerző áttekintést ad a diuretikus hatású benzodihidrotiadiazin-dioxidok kémiájáról. Aldehidek, mint pl. formaldehid, acet-aldehid, diklór-acetaldehid, klorál, akrolein, krotonaldehid, valamint ketonok, mint pl. aceton, dietil-keton, klór-aceton behatása különböző szulfamil-anilinekre kerül tárgyalásra. A 3-aceto-propil-klorid és 3-klor-4,6-diszulfamil-anilin egy új kondenzált hármasgyűrűrendszert szolgáltat, a 3,4-trimetilén-benzo-dihidro-tiadiazin gyűrűrendszert.

Ciklikus ketonok, mint ciklopentanon, ciklohexanon, 4-metil-ciklohexanon, 2-klór-ciklohexanon, 4-tia-ciklohexanon, 3,6-ditia-cikloheptanon, *N*-etil-γ-piperidon szulfamil-anilinekkel spiro-helyettesítésű dihidro-tiadiazinokhoz vezetnek.

Bróm vagy klór, valamint *N,N*-dibróm vagy *N,N*-diklór-dimetil-hidantoin behatása dihidro-tiadiazin-dioxidokra és szulfamil-anilinekre kerül részletesebb ismertetésre. Az *N,N*-dihalogén-dimetil-hidantoinoknak egy új reakcióképessége jelentkezik, a szulfamilcsoportnak bróm- vagy klóratommal való kicserélése.

Summary

A survey on the chemistry of diuretic benzo-dihydrothiadiazine-dioxides is presented. The action of aldehydes, such as formaldehyde, acetaldehyde, dichloro-acetaldehyde, chloral, acroleine, crotonaldehyde, and of ketones, such as acetone, diethylketone, chloro-acetone, on a variety of sulfamyl-anilines is discussed. Aceto-3-propylchloride and 3-chloro-4,6-disulfamyl-aniline afford a new condensed threering-system, the 3,4-trimethylene-benzo-dihydrothiadiazine ring-system.

Cyclic ketones, such as cyclopentanone, cyclohexanone, 4-methyl-cyclohexanone, 2-chloro-cyclohexanone, 4-thiacyclohexanone, 3,6-dithia-cycloheptanone, *N*-ethyl-γ-piperidone yield with sulfamyl-anilines spiro-substituted dihydrothiadiazines.

Action of bromine or chlorine, as well as of *N,N*-dibromo- and *N,N*-dichloro-dimethylhydantoine on benzodihydrothiadiazine-dioxides and on sulfamyl-anilines is discussed in more detail. The *N,N*-dihalogeno-dimethylhydantoines proved to be capable of a novel reaction, namely to replace the sulfamyl group by the bromo- or chloro-atom.

IRODALOM

1. ROBLIN, R. O. *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **72,** 4890 (1950)
2. NOVELLO, F. C. *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **79,** 2028 (1957)
3. Chinoin, 146.528 sz. magyar szab. Feltalálók: KŐNIG REZSŐ és dr. FÖLDI ZOLTÁN. Bejelentve 1958. ápr. 3.

4a. Chinoin, 146.809 sz. magyar szab. Feltalálók: KŐNIG REZSŐ és dr. FÖLDI ZOLTÁN. Bejelentve 1958. máj. 14.

4b. CLOSE, W. J. *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **82,** 1132 (1960)

5. Chinoin, 148.107 sz. magyar szab. Feltalálók: KŐNIG REZSŐ és dr. FÖLDI ZOLTÁN. Bejelentve 1959. febr. 17.
6. Chinoin, 148.743 sz. magyar szab. Feltalálók: KŐNIG REZSŐ és dr. FÖLDI ZOLTÁN. Bejelentve 1959. febr. 19.
7. DE STEVENS, G. *et al.*, Experientia **16,** 113 (1960)
8. NOVELLO, F. C. *et al.*, J. Org. Chem. **25,** (1960); a) 973 old., b) 975. old., c) 976. old.
9. LÖWENS, 581.589 sz. belga szab.; 1959. szept. 3.
10. Még nem közölt észlelésünk
11. HOLDREGE, C. T. *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **81,** 4807—4810 (1959)

12a. Chinoin, 148.268 sz. magyar szab. Feltalálók: dr. FÖLDI ZOLTÁN, dr. SZINNYEI ÉVA és KŐNIG REZSŐ. Bejelentve: 1959. júl. 25.

12b. CRAGOE, E. J. *et al.*, J. Medicinal and Pharmaceutical Chemistry **5,** 896 (1962)

13. Chinoin, 148.836 sz. magyar szab. Feltalálók: dr. FÖLDI ZOLTÁN, dr. SZINNYEI ÉVA, LÁNYI DOROTTYA és KŐNIG REZSŐ. Bejelentve: 1960. ápr. 6.
14. Chinoin, 148.398 sz. magyar szab. Feltalálók: dr. FÖLDI ZOLTÁN, LÁNYI DOROTTYA és KŐNIG REZSŐ. Bejelentve: 1959. okt. 1.
15. Chinoin, 147.664 sz. magyar szab. Feltalálók: KŐNIG REZSŐ és dr. FÖLDI ZOLTÁN. Bejelentve: 1959. febr. 25.

16a. Chinoin, 146.580 sz. magyar szab. Feltalálók: KŐNIG REZSŐ és dr. FÖLDI ZOLTÁN. Bejelentve: 1958. máj. 21.

16b. Chinoin, 148.067 sz. magyar szab. Feltalálók: KŐNIG REZSŐ és dr. FÖLDI ZOLTÁN. Bejelentve: 1959. febr. 25.

17a. Ciba, 337.205 sz. svájci szab.; 1959. márc. 21.

17b. DE STEVENS, G. *et al.*, Experientia **14,** 463 (1958)

18. Chinoin, 149.890 sz. magyar szab. Feltalálók: dr. KŐNIG REZSŐ, dr. FÖLDI ZOLTÁN és SPOLARICH JÁNOS. Bejelentve: 1960. nov. 5.

19a. FÖLDI, Z., LÁNYI, D., PÁLOSI, E., SZINNYEI, E., Revue de Chimie **VII,** 843—857 (1962)

19b. FÖLDI, Z. *et al.*, Acta Chim. Hung. **8,** 147 (1963)

Kémiai Közlemények 36. kötet 1971 p. 21—35

VIZSGÁLATOK AZ N-HETEROCIKLUSOS VEGYÜLETEK KÖRÉBEN

(Székfoglaló előadás, 1970. október 26)

LEMPERT KÁROLY
az MTA levelező tagja

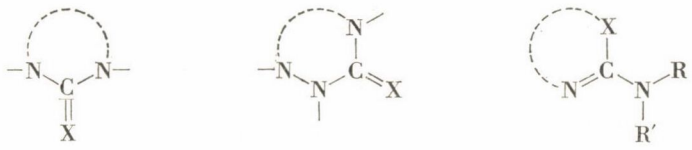
(Budapesti Műszaki Egyetem Szerves Kémiai Tanszéke, Budapest)

A heterociklusos vegyületek kémiája ma a szerves kémia tudományterületének egyik legterjedelmesebb és egyben legrohamosabban fejlődő ága. A Budapesti Műszaki Egyetem Szerves Kémia Tanszékének, ill. az Akadémia itt működő Alkaloidkémiai Tanszéki Kutatócsoportjának három kutatórészlegében ennek a hatalmas területnek három, önmagában is széles részterületével: a szénhidrátok és flavonoid-glikozidok, az alkaloidok, valamint a gyűrűnként több heteroatomot, közöttük legalább egy nitrogénatomot tartalmazó vegyületek kémiájával foglalkozunk. Előadásomban a munkatársaimmal az utolsóként említett, legfiatalabb kutatási területen elért néhány eredményünkről kívánok beszámolni.

Érdeklődésünk homlokterében olyan heterogyűrűs vegyületek állanak, amelyek egyben a szénsav származékainak is tekinthetők s amelyek gyűrűs vázába, mint azt vázlatosan az 1. ábra mutatja, a szénsav-származékok valamelyikére jellemző szerkezeti részlet van beépítve. Az ábra első képletében vázolt szerkezeti részlet többek között a hidantoinokban, 2-tio-hidantoinokban és glikociamidinokban, az uracil- és az izocitozin-származékaiban, valamint számos di- és triazepin-származékban fordul elő; a középső képletben ábrázolt szerkezeti részlet számos egyszerű és kondenzált *asz*-triazin-származék jellemzője; végül az utolsó képletben látható szerkezeti részletet többek között 2-amino-1,3-oxazinokban, -1,3-tiazinokban és -tiazolokban, ill. kondenzált származékaikban találhatjuk meg.

Ezeknek a gyógyszerkémiai szemszögből sem érdektelen vegyülettípusoknak körében új szintézismódszerek kidolgozásával, potenciálisan tautomer képviselőik esetében a tautomériaviszonyok és ezzel kapcsolatban a szerkezet és a spektroszkópiai tulajdonságok összefüggésének vizsgálatával, továbbá az új túpusú vegyületek reakciókészségének tanulmányozásával foglalkoztunk, különös tekintettel az átrendeződéses, valamint a nukleofil és nukleofug (pl. alkilezési-dezalkilezési) reakciókra.

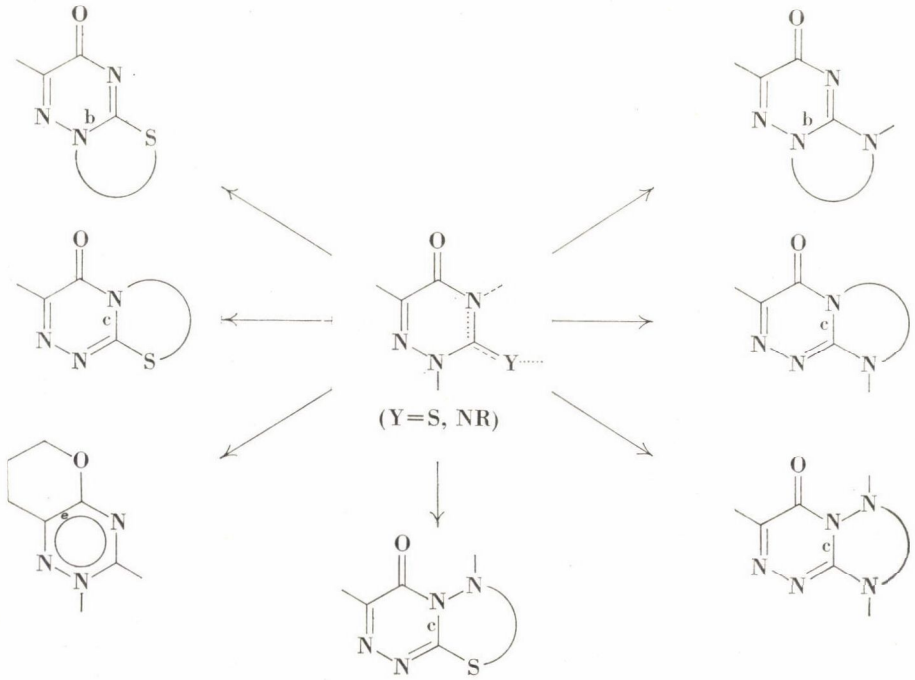
Az új szintézismódszerek kidolgozására irányuló kutatásaink példájaként a heterogyűrűvel kondenzált *asz*-triazin-származékok körében végzett



1. ábra

munkánkat említem meg, melyet — e vegyületek várható biológiai hatására való tekintettel — az Egyesült Gyógyszer- és Tápszergyár felkérésére és támogatásával indítottunk meg. A 2. ábra vázlatosan bemutatja, hogy viszonylag egyszerű monociklusos *asz*-triazin-származékokból, mint pl. 6-aza-2-tio-uracilokból (Y=S) vagy 6-aza-izocitozinokból (Y=NR) kiindulva, egész sorozat, eddig ismeretlen típusú kondenzált vázas vegyületet tudtunk előállítani, melyekben az újonnan kialakított második heterogyűrű az eredeti triazinciklus *b*, *c*, ill. *e* oldalához anellálódik.

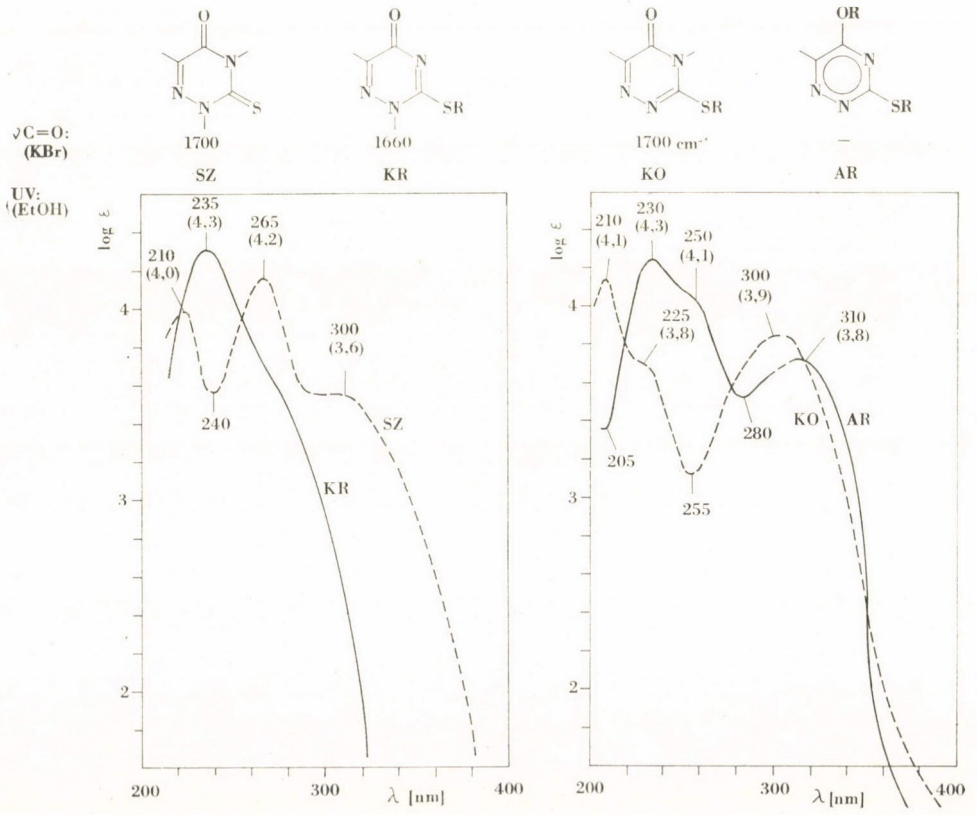
Kiinduló vegyületeink a C-6 és N-1 közötti, valamint a karbonil-kettőskötésen kívül még egy további, pontozottan rajzolt endo- vagy szaggatottan jelölt szemiciklusos kettőskötést tartalmaztak, és többségük potenciálisan tautomer vegyület volt. Másfelől a vizsgált gyűrűzárások során igen gyakran



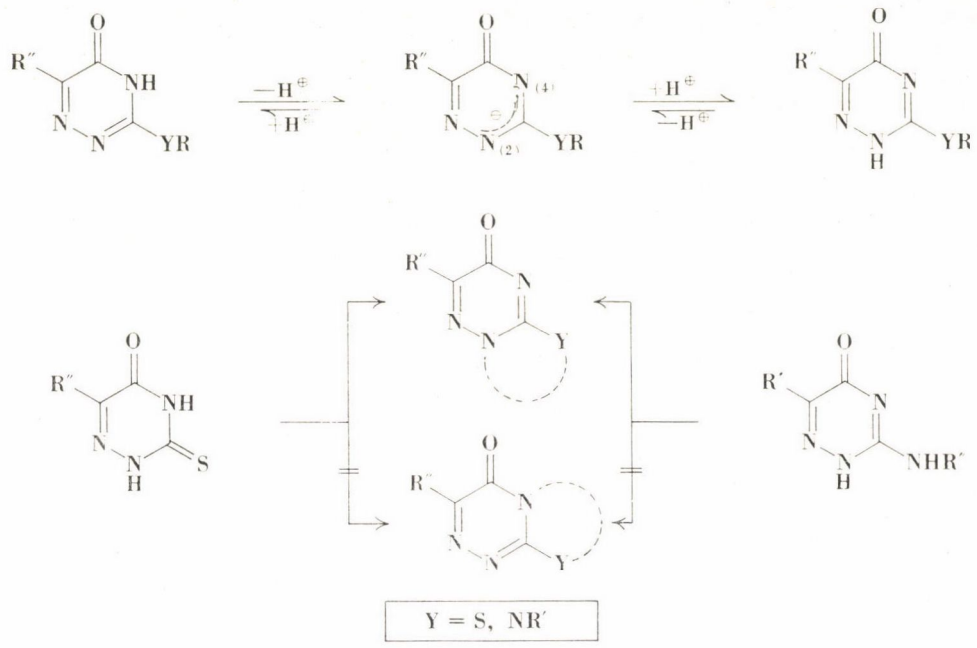
2. ábra

elvileg kétféle orientációra volt lehetőség, tehát a termék szerkezete még akkor sem következett egyértelműen a szintézis módjából, amikor csak egyetlen izomert tudtunk izolálni. Mind a tautomer szerkezeti, mind pedig az irányítási problémák megoldásában kitűnően fel tudtuk használni az optikai spektroszkópia módszereit. Mindkét esetben ui. elvileg ugyanaz volt a feladatunk: meg kellett határoznunk a kettőskötések eloszlását a triazin-gyűrűben. A 3. ábrából kitűnik, hogy a 6-aza-2-tio-uracil származékainak esetében összesen négy lehetőséggel: szemiciklusos C=S kötés („SZ"), keresztezetten („KR"), ill. folyamatosan konjugált („KO") kötésrendszer vagy aromás kromofór („AR") jelenlétével kellett számolnunk. E négy lehetőség között — mint azt részben már csehszlovák kutatók korábban is megmutatták — az ultraibolya spektrumok és/vagy az infravörös spektrumban jelentkező karbonilsáv hullámszáma alapján lehet biztonsággal különbséget tenni. Hasonló a helyzet a 6-aza-izocitozin származékainak esetében is.

E vizsgálataink során kimutattuk (4. ábra) egyrészt, hogy — amennyiben erre protonvándorlás révén elvileg megvan a lehetőség — az aza-izo-



3. ábra

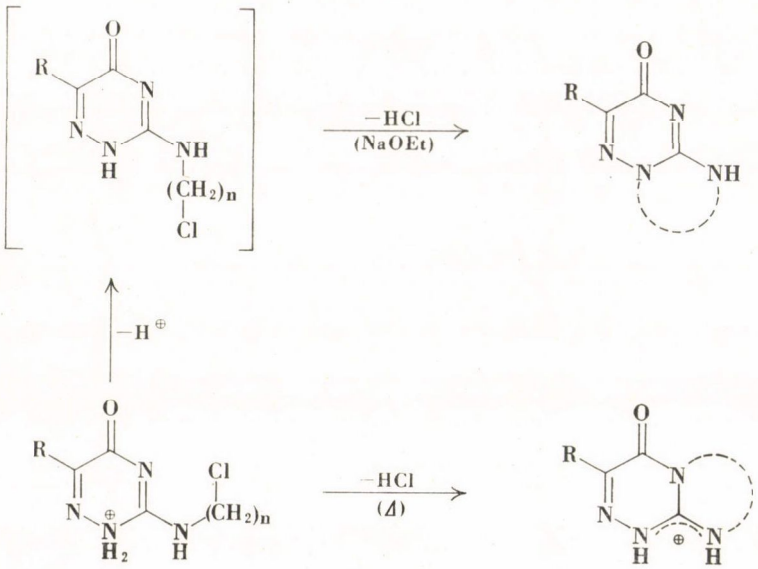


4. ábra

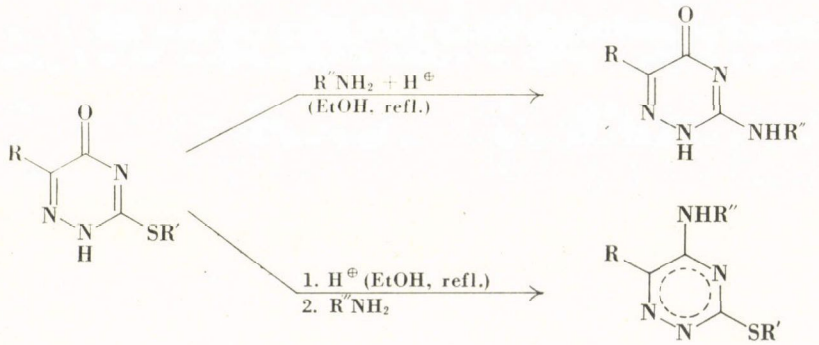
citozinok és az *S*-szubsztituált aza-tio-uracilok egyaránt a keresztezetten konjugált tautomer alakban léteznek, másrészt hogy az aza-tio-uracilok, ill. aza-izocitozinok és bifunkcionális elektrofil ágensek (dihalogén-alkánok, α-halogén-oxo-vegyületek, α- és β-halogén-karbonsavak, klór-aceto-nitril, α,β-telítetlen aldehidek) reakciójában szinte kivétel nélkül olyan kondenzált származékok keletkeznek, amelyekben a triazin-gyűrűben keresztezetten konjugált kötési rendszer van.

A jelenség oka nyilvánvalóan az, hogy az aza-izocitozinoknak és az *S*-szubsztituált aza-tio-uraciloknak mind semleges, mind anionos alakjában N-2 bazicitása, ill. nukleofilitása egyaránt felülmúlja N-4-ét. Ebből a megállapításból kiindulva, bizonyos aza-izocitozinok (5. ábra, 3. képlet) esetében sikerült a második heterogyűrű kialakítása során az orientációt megfordítanunk egyszerűen úgy, hogy a ciklizálást savanyú közegben végeztük, amikor is a protonálódás folytán blokkolt N-2 helyett N-4 vesz részt a reakcióban.

Érdekes tapasztalatokat szereztünk az *S*-szubsztituált aza-tio-uracilok aminolízisének tanulmányozása során: a reakciókörülményektől függően vagy az alkil-tio-csoportot viselő, vagy a karbonil-szénatomon váltható ki szelektív aminolízis (6. ábra). A karbonilcsoportnak a második esetben megmutatkozó szokatlanul nagyfokú reakciókészségét egy, a kiinduló vegyület protonált alakjából kizárólag aminok távollétében, lassú reakcióban képződő ortosav-monoészter-monoamid típusú közbenső termék keletkezésével tudtuk értel-



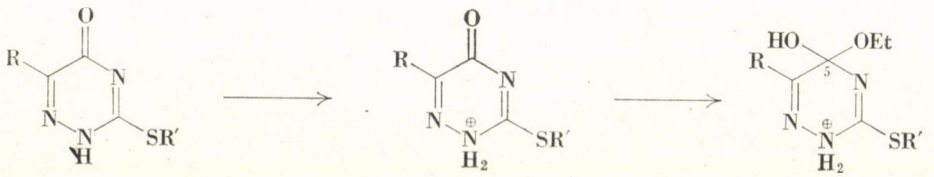
5. ábra



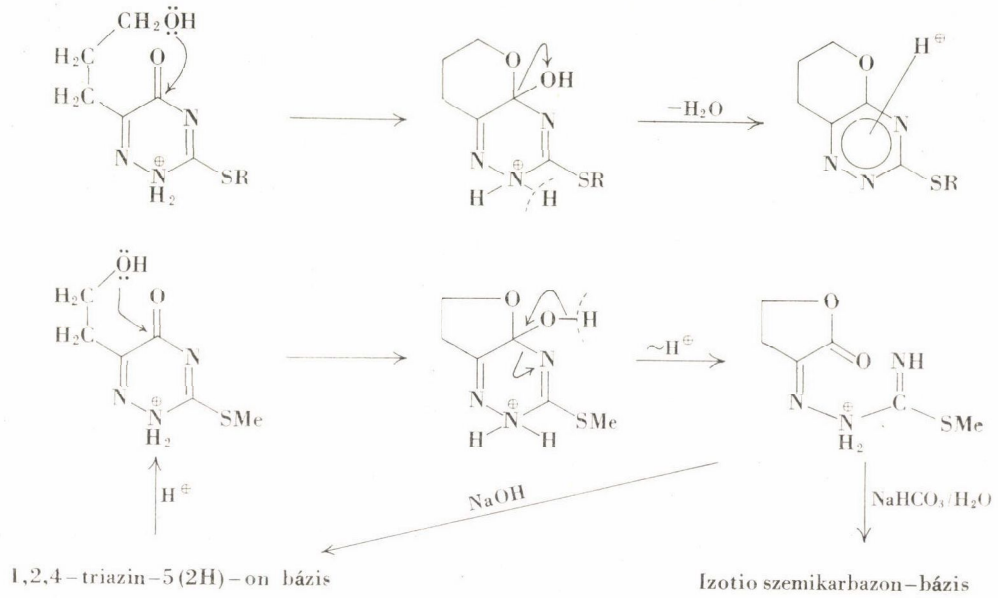
6. ábra

mezni (7. ábra); a közbenső termék azután az utólag a reakcióelegyhez adott amin hatására C-5-ön aminolízist szenved.

Hasonló típusú közbenső terméken keresztül valósul meg vizsgálataink szerint egy 6 helyzetben 3-hidroxi-propil oldalláncot tartalmazó triazin-szár-



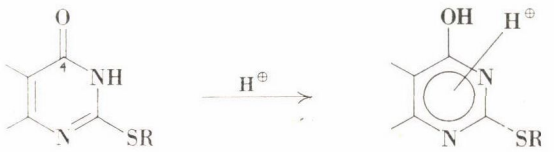
7. ábra



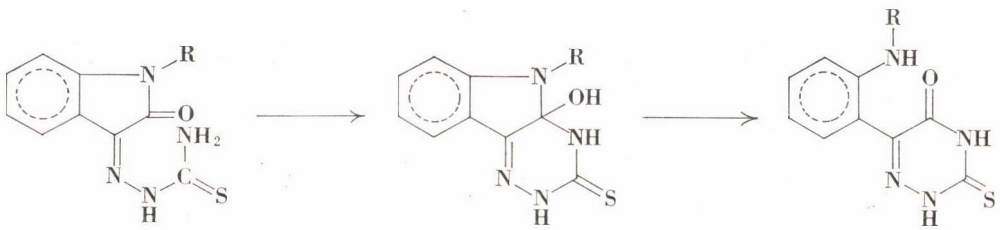
8. ábra

mazéknak a 8. ábrán bemutatott ciklizálódása vízmentes dioxános sósav hatására a megfelelő pirano[e][*asz*]triazinná, valamint az eggyel kisebb szénatomszámú oldalláncot tartalmazó alacsonyabb homológ izomerizálódása az ugyanezen az ábrán látható tetrahidro-furándion származékká.

Jó összhangban áll az elmondottakkal az a megfigyelésünk, hogy az analóg pirimidin származékokkal hasonló reakciók nem valósíthatók meg, minthogy e vegyületek nem nitrogénen, hanem a karbonil-oxigénen protonálódnak (9. ábra).



9. ábra



10. ábra

A tárgyalt esetekben az intermedier ortosav-származékot nem sikerült izolálnunk. Az ezekkel analóg, ortosav-diamid típusú közbenső termék izolálása azonban pl. a 10. ábrán bemutatott izatin-(β-tio-szemikarbazon) → (amino-fenil)-triazinon izomerizációban R=acetil esetében sikerrel járt, és ez bizonyítékul szolgál analóg típusú intermedierek fellépésére azokban az esetekben is, amikor instabilitásuk meggátolta izolálásukat.

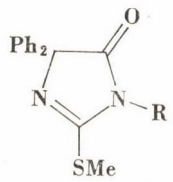
*

Rátérek a tio-hidantoinok csoportjában végzett vizsgálataink néhány eredményének ismertetésére. E vizsgálataink közül legelőbb azokról kívánok beszélni, amelyek során elsőként sikerült kísérletileg bebizonyítanunk az annuláris dezmotrópia jelenségének realitását. Ismeretes, hogy bizonyos azolokon, azolinokon, dihidro-diazinokon és hasonló vegyületeken sajátságos izoméria-jelenség lép fel, melynek lényege — amint azt a 11. ábra vázlatosan bemutatja — az, hogy egy hidrogénatom az egyik gyűrűs nitrogénatomról a másikra vándorol. (A „vándorlás" kifejezést nem szabad szó szerint érteni, minthogy — mint a prototrópia egyéb eseteiben is — a kérdéses hidrogénatomnak protonként történő lehasadása és a gyűrűhöz történő kapcsolódása közben különböző fajtájú protoncserék léphetnek fel.) Mivel spontán reverzibilis izomerizációkról van szó, és a vándorló hidrogén kiindulópontja és célja egyaránt gyűrűbe épült atom, e jelenséget annuláris tautomériának nevezték el. A kérdéses vegyület szimmetriaviszonyaitól függően a két tautomer vagy egymással kémiailag azonos vagy egymástól különböző lehet. Különböző spektroszkópiai vizsgálatok szerint oldatban a két tautomer módosulat között dinamikus egyensúly áll fenn (akkor is, ha a két tautomer alak egymással kémiailag azonos), de az egyensúly esetenként oly szélsőségesen eltolódott is lehet, hogy gyakorlatilag csak az egyik tautomer alak tekinthető létezőnek. Mindez teljesen analóg az egyéb tautoméria-fajták, pl. az oxo-enol tautoméria esetében tapasztaltakkal. Az oxo-enol tautoméria esetében azonban már régóta ismeretes a dezmotrópia jelensége is: kristályos állapotban egyes tautomer párok mindkét alakja nemcsak létképes, hanem kölcsönös átalakulási sebességük annyira csekély, hogy ennek folytán mindkét tautomer módosulat különkülön, egymástól mentesen is izolálható és kristályos állapotban gyakorlatilag korlátlanul eltartható. Annuláris tautomerek esetében az analóg jelenségnek, az annuláris dezmotrópia jelenségének létezésére hosszú éveken keresztül nem sikerült egyértelmű bizonyítékot találni. A hidantoinok, tio-hidantoinok és

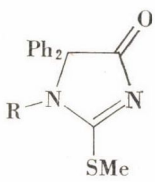


11. ábra

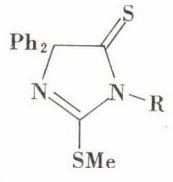
metilezett származékaik infravörös spektrumának tanulmányozása során fedeztük fel, hogy az 5,5-difenil-2-tio-, valamint -ditio-hidantoin *S*(2)-metil-származéka két-két kristályos módosulatban létezik, melyek közül a kristályosítás körülményeitől függően hol az egyik, hol a másik módosulat képződik, és melyeket $\nu C{=}O$ és $\nu C{=}N$ sávjuk helyzete alapján a két-két annulárisan tautomer (dezmotrop) módosulatnak kell tekintenünk. Az infravörös spektrum számszerű adatai a 12. ábrán láthatók; összehasonlítás céljából a modell-vegyületként felhasznált, mozgékony hidrogént már nem tartalmazó, tehát tautomer átalakulásra elvileg is képtelen, „rögzített" szerkezetű dimetil-származékok adatai is szerepelnek az ábrán.



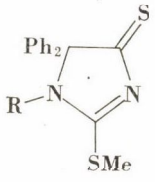
	R = H	R = Me
$\nu C=O$	1720	1735
$\nu C=N$	1590/75 (d)	1565



R = H	R = Me
1695	1715 cm^{-1}
1510/1495 (d)	1485 cm^{-1}



	R = H	R = Me
$\nu C=N$	1595/75 (d)	1590/75 (d)

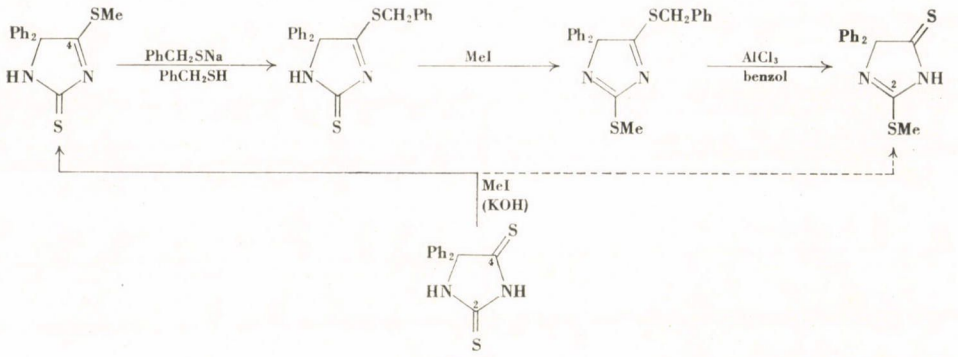


R = H	R = Me
1495	1495 cm^{-1}

12. ábra

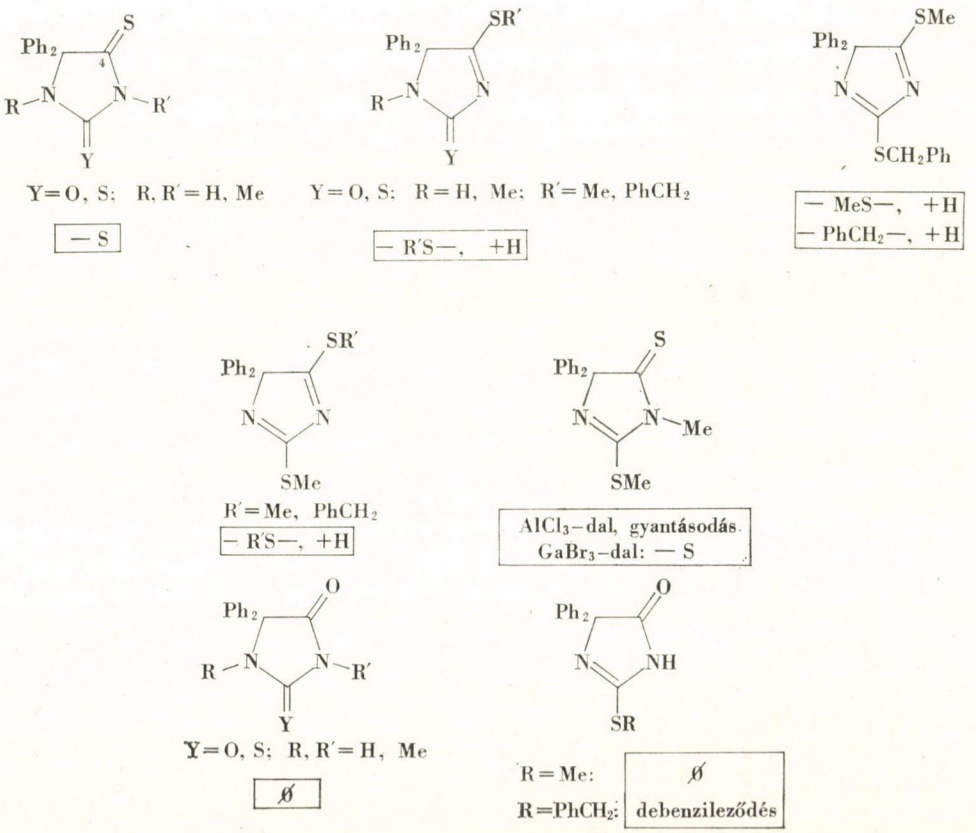
Oldatban a két módosulat között egyensúly áll be: akármelyik módosulatból indulunk is ki, olyan oldathoz jutunk, melyben az ultraibolya és a mágneses rezonancia spektrumok tanúsága szerint mindkét módosulat jelen van, mégpedig kommenzurábilis mennyiségben, és a tautomer egyensúly, legalábbis szobahőmérsékleten, igen gyorsan beáll.

A ditio-hidantoin *S*(2)-metil-származékának előállítására irányuló vizsgálataink során fedeztünk fel egy új típusú 1 : 2 átrendeződési reakciót. A kívánt *S*(2)-metil-származékot ui. nem lehet a ditio-hidantoin szokásos módon (pl. metiljodiddal bázis jelenlétében) történő metilezésével előállítani, mert ilyenkor majdnem kizárólag az izomer *S*(4)-metilszármazék képződik (13.



13. ábra

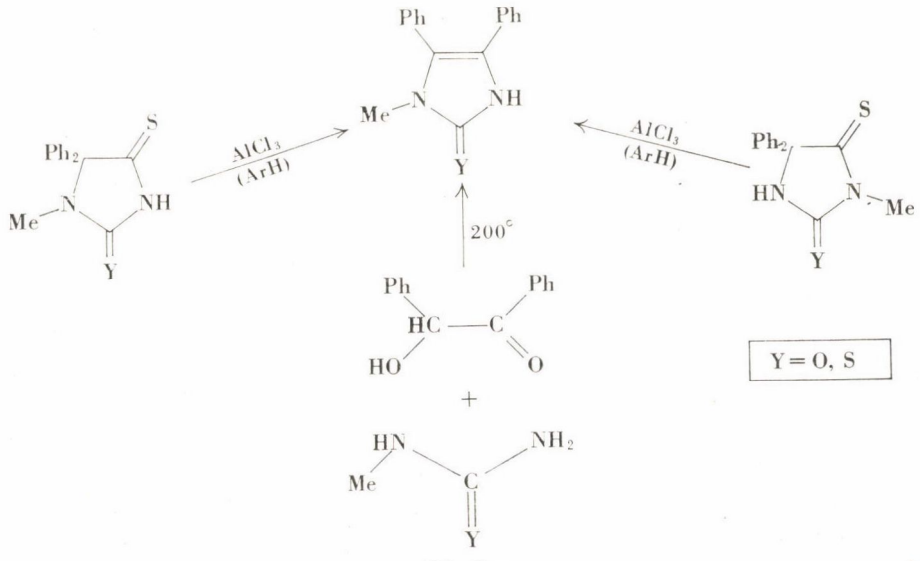
ábra). Az *S*(2)-metilcsoport bevezetése előtt ezért a 4 helyzetű tioxo kénatomot védeni kell. Védőcsoportként a benzilcsoportot alkalmaztuk; a megoldás módja ugyancsak a 13. ábrán látható. (A reakciósorozat második lépése nem egyszerű



14. ábra

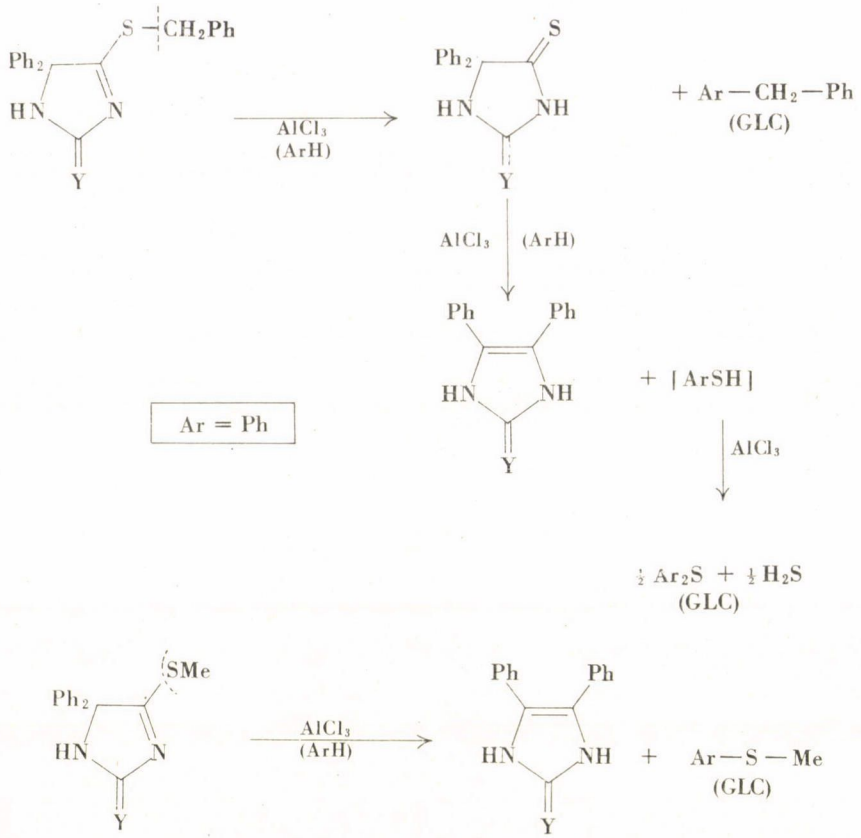
átalkilezés, mert mind a kihasadó metil-, mind a belépő benzilcsoport megtartja kapcsolatát az eredetileg hozzá fűződő kénatommal, tehát nukleofil szubsztitúciós reakcióval van dolgunk a gyűrű C-4 atomján.) A befejező lépés, a védő benzilcsoport eltávolítása a kritikus: a reakció csak akkor megy végbe a kívánt módon, ha enyhe körülményeket alkalmazunk (néhány perces forralás vízmentes alumínium-klorid jelenlétében benzolban). Ha akár a reakcióidőt, akár a hőmérsékletet növeljük, mélyebbre ható változás következik be: a benzilcsoporton kívül a kénatom is lehasad a 4-es helyzetből és a bruttó értelemben kihasadt benzil-tio-csoport pótlásaként egy hidrogénatom kapcsolódik a visszamaradt gyűrűs vázhoz (14. ábra, 4. képlet). Hasonló átalakulásokat észleltünk az 5,5-difenil-4-tio- és -ditio-hidantoin, valamint *N*- és/vagy *S*-szubsztituált származékaik esetében is (14. ábra), de nem mennek végbe ilyen jellegű reakciók sem az 5,5-difenil-hidantoinon, sem 2-tio-analogonján, sem származékaikon. A 4 helyzetű tioxo-kénatom vagy alkil-tio-csoport jelenléte tehát szükséges feltétele a reakciónak.

Reakciónk közelebbi tanulmányozása arra az eredményre vezetett, hogy valamennyi esetben nem egyszerűen a kénatom, ill. a kéntartalmú csoport lehasadásáról van szó, hanem ezzel együtt az egyik fenilcsoport 1 : 2 eltolódása is bekövetkezik, amint azt egy egyszerű példán a termék szerkezetigazolásával együtt a 15. ábra mutatja.



15. ábra

A továbbiakban (16. ábra) felderítettük a lehasadó kénatom további sorsát is: a kénatom először tiofenollá szulfurálja az oldószerként használt benzolt, majd a képződött tiofenol az alumínium-klorid hatására difenil-

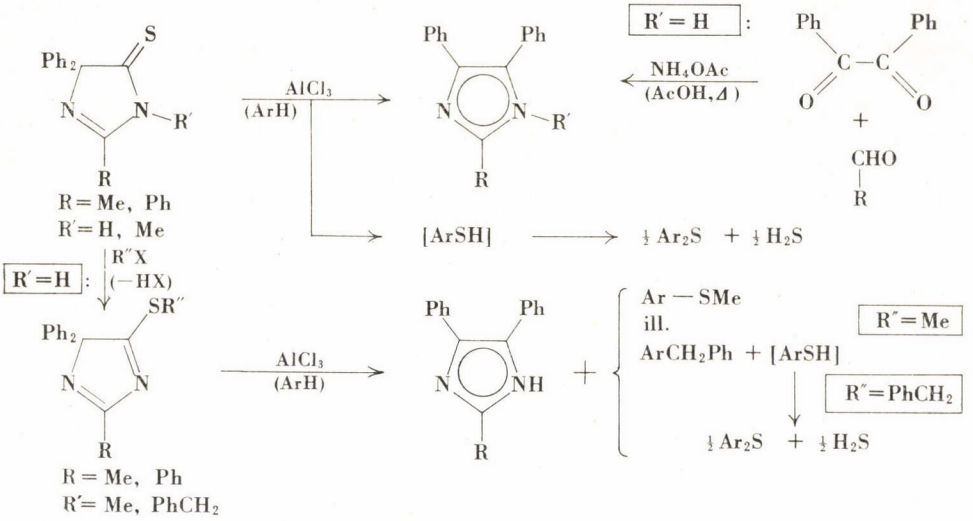


16. ábra

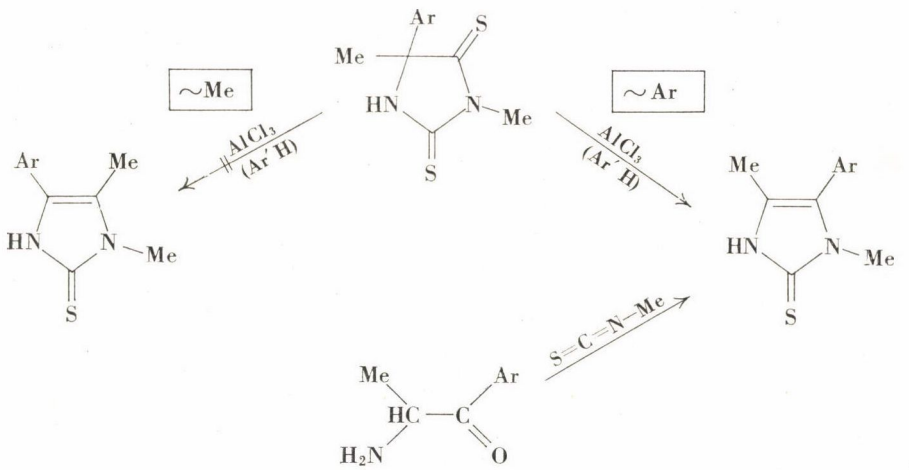
szulfiddá és kén-hidrogénné diszproporcionálódik. Megállapítottuk azt is, hogy a benzil-tio- és metil-tio-vegyületek viselkedése jellemző módon különbözik egymástól: a benzil-tio-csoportok két részletben hasadnak le, az első lépésben lehasadó benzilcsoport az oldószert difenil-metánná benzilezi, majd a visszamaradó tioxovegyület (ill. ekvivalense) a már ismertetett módon reagál tovább. A metil-tio-csoportok viszont „egyben" hasadnak le és tio-anizolt képeznek az oldószerrel.

Teljesen analóg módon viselkednek a 4,4-difenil-2-imidazolin-5-tionok és származékaik is (17. ábra). Az eddig említett vegyületek dialkil-analogonjai viszont nem reagálnak, az aril-alkil-analogonok esetében pedig — mint az ezek után várható is — mindig és kizárólag az arilcsoport vándorol (18. ábra).

Különlegesen viselkedik az 5,5-dibenzil-ditio-hidantoin, valamint *S,S'*-dimetil-származéka (19. ábra). Átrendeződés és a kénatom, ill. a metil-tio-csoport lehasadása helyett az egyik benzilcsoport hasad le és alkilezi az oldószert difenil-metánná.

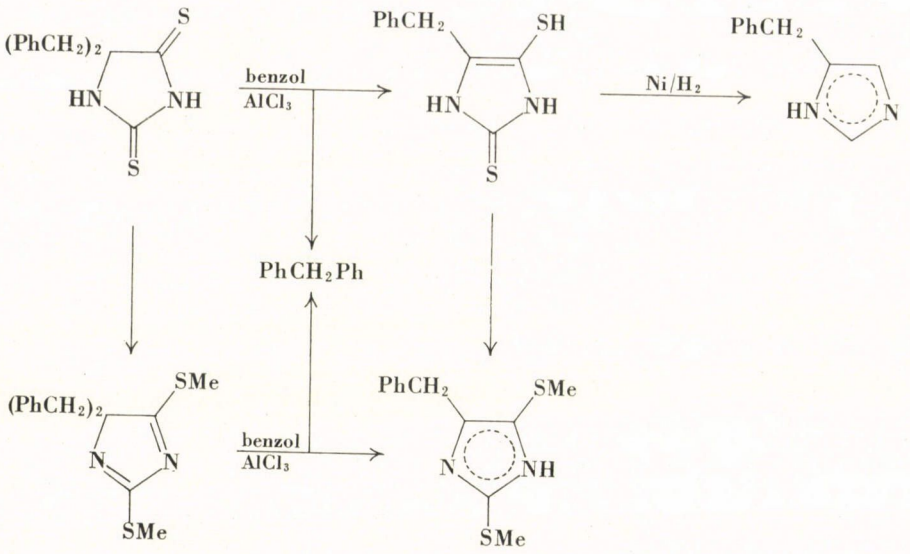


17. ábra

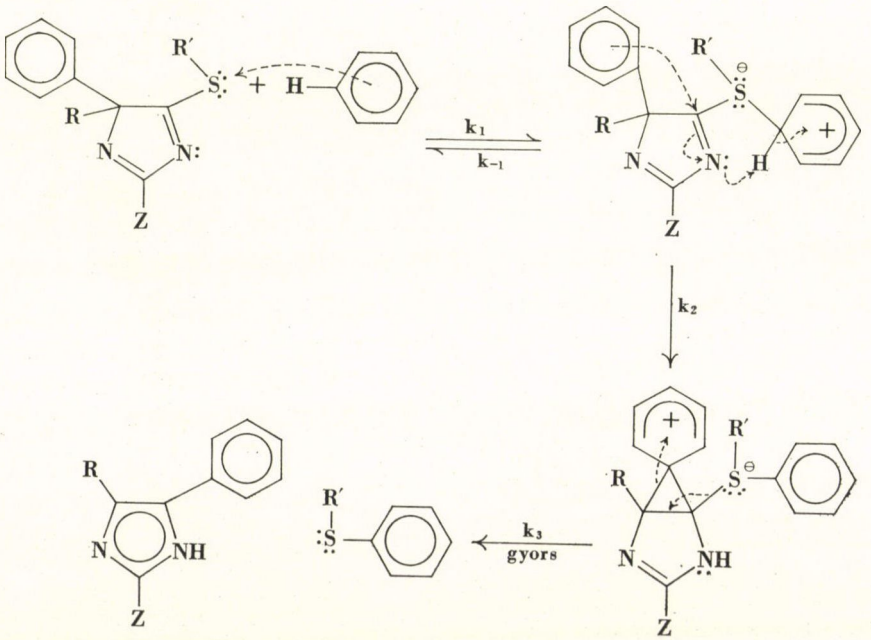


18. ábra

Az alkalmazott katalizátor minősége, a heterogyűrűről lehasadó csoportok további sorsa, a belőlük képződő termékek minősége egyaránt azt bizonyítja, hogy a csoportok elektrofil állapotban hasadnak le és az oldószerként használt benzolon aromás elektrofil szubsztitúciót váltanak ki. Ugyanerre utal az a megfigyelés is, hogy dezaktivált aromás vegyületeket (pl. klór-benzolt vagy kinolint) alkalmazva oldószerként, a reakció nehezebbé válik, míg aktivált aromás vegyületekben (anizol, *N*,*N*-dimetil-anilin, tetralin) mint oldószerekben dolgozva, a reakció lényegesen könnyebben, esetenként alu-



19. ábra



20. ábra

mínium-klorid vagy egyéb Friedel—Crafts-katalizátor távollétében is végbemegy.

Vizsgálataink szerint nemcsak az oldószeren, hanem a vándorló arilcsoporton is aromás elektrofil szubsztitúcióhoz hasonló típusú reakció megy végbe: szubsztituensek bevezetésével variálva az 5-helyzetű arilcsoportok minőségét, a vándorlókészség a *p*-metoxi-fenil-, fenil-, *p*-klór-fenil-csoport sorozatban csökken.

Végül a különböző technikákkal végzett keresztezési kísérleteink szerint az átrendeződés gyakorlatilag kvantitatíve intramolekulárisan megy végbe.

Mindezek alapján — bár kinetikai vizsgálatok eredményei még nem állnak rendelkezésünkre — felvethetjük a reakció mechanizmusának kérdését is. Véleményünk szerint a kémiai átalakulás menetét, legalábbis nagyjából, a 20. ábrán látható módon képzelhetjük el. (Az ábrán a javasolt mechanizmust egy viszonylag egyszerű reakción, olyanon mutatom be, amely katalizátor távollétében is végbemegy, de a vázolt mechanizmus könnyen kiegészíthető úgy, hogy alkalmassá váljék a Friedel—Crafts-katalizátor szerepének értelmezésére is.) A javasolt mechanizmus összhangban áll minden eddigi kísérleti tapasztalatunkkal, de — természetesen — még megerősítésre szorul kinetikai vizsgálatok által.

*

Úgy vélem, hogy a bemutatott néhány reprezentatív példa segítségével kellő betekintést tudtam nyújtani kutatásainkba; bemutattam, milyen problémák érdekelnek minket és milyen módszerekkel törekszünk megoldásukra. Nem is kívánom már türelmüket hosszasabban igénybe venni, de, mielőtt előadásomat befejezném, megragadom az alkalmat, hogy itt is köszönetet mondjak munkatársaimnak: Ágai Béla aspiránsnak, Doleschall Gábor kandidátusnak, Fetter József vegyészmérnöknek, Gyulai Péter aspiránsnak, KoltaiErnő okl. vegyésznek, Hornyák Gyula, Markovits Elekné és Nyitrai József adjunktusoknak, néhai Puskás József és Simon Pálné tanársegédeknek, valamint Zauer Károly tudományos munkatársnak az ismertetett és egyéb kutatásokban tanúsított aktív és alkotó közreműködésükért. Köszönetet kívánok mondani barátaimnak: Láng László és Sohár Pál kandidátusoknak is, akik külső spektroszkópus munkatársi minőségben segítettek és tanítottak minket nagyon sokat és akik tudásukat és bőséges tapasztalataikat a spektroszkópia különböző ágazataiból mindig készségesen megosztották velünk. Hálás köszönetem illeti az MTA Kémiai Tudományok Osztályát és a Művelődésügyi Minisztériumot munkánk anyagi és erkölcsi támogatásáért, Tanszékem mikroanalitikai és műszeres laboratóriumi részlegeinek valamennyi munkatársát pontos méréseikért, kutatócsoportom technikusait és laboránsait értékes és szorgalmas közreműködésükért.

Összefoglalás

Az előadás a Budapesti Műszaki Egyetem Szerves Kémiai Tanszékén, ill. a MTA itt működő Alkaloidkémiai Tanszéki Kutatócsoportjában az *N*-heterociklusos vegyületek kutatása során elért néhány fontosabb eredményt ismerteti, így az új kondenzált *asz*-triazinszármazékok előállítására kidolgozott szintézis-módszereket, az ezen szintézisek során fellépő orientációs és tautoméria-problémák megoldására alkalmazott spektroszkópiai módszereket, az annuláris dezmotrópia jelenségének felismerését bizonyos hidantoin-származékokon, valamint egy az imid-azol bizonyos kéntartalmú származékain felfedezett új, deszulfurálódás közben végbemenő 1 : 2 átrendeződési reakciót.

Summary

Some of the more important results achieved by the Department of Organic Chemistry of the Technical University, Budapest, and the Research Group for Alkaloid Chemistry of the Hungarian Academy of Sciences in the course of the study of the title compounds are briefly summarized. These include the elaboration of methods for the synthesis of new types of condensed *as*-triazine derivatives; the development of spectroscopic methods for the study of orientation phenomena connected with the above syntheses, as well as of the tautomerism of the compounds obtained; the discovery of several cases of the annular desmotropy of certain hydantoin derivatives; and the discovery of a new 1 : 2 rearrangement reaction with simultaneous desulfuration of certain thioxo and (ar)alkyl-thio derivatives of imidazole.

Kémiai Közlemények 36. kötet 1971 p. 37—57

ALKALOIDOK SZINTÉZISE

(Székfoglaló előadás, 1970. október 26.)

SZÁNTAY CSABA

az MTA levelező tagja

(Budapesti Műszaki Egyetem Szerves Kémiai Tanszéke, Budapest)

A szerves kémiával foglalkozó kutatók igen jelentős hányadának érdeklődése irányul már hosszú évtizedek óta az alkaloidok izolálása, szerkezetfelderítése és szintézise felé. Az elmúlt időszak koncentrált kutatómunkáját a növényvilág természetes szerves anyagainak jobb megismerésének kívánságán túlmenően elsősorban az alkaloidok rendkívül széles spektrumú és érdeklődésre joggal számot tartó fiziológiai hatása indokolta és indokolja ma is. Gyógyszerkincsnüknek az alkaloidok ma is igen fontos részét képezik, fantasztikusan széles körű szerkezeti változatosságuk pedig a teoretikus érdeklődésű vegyészek figyelmét is leköti.

A Budapesti Műszaki Egyetem Szerves Kémia Tanszékén működő Alkaloidkémiai Kutatócsoporton belül elsősorban az izokinolin- és az indolvázas alkaloidok szintézisével foglalkozunk.

Az izokinolinvázas vegyületek kutatásának hagyományai vannak hazánkban. A mákalkaloidok gyártása a Tiszavasvári Alkaloida Gyárban idestova fél évszázados múltra tekinthet vissza. Szintetikus izokinolinok gyártása is több évtizede folyik; a Chinoin Gyár pl. a Papaverin legnagyobb exportőrje a világpiacon.

A másik vegyülettípusról pedig elmondhatjuk, hogy az utóbbi tíz évben a természetes szerves anyagok egyetlen csoportjára sem irányult olyan nagy figyelem, mint éppen az indol-alkaloidokra. Közöttük is számos értékes gyógyszer található, mint pl. a jól ismert vérnyomáscsökkentő reszerpin, a leukémia kezelésében használt vinkaleukoblasztin és vinkrisztin, a klasszikus afrodiziákum: a johombin stb. A Kőbányai Gyógyszerárugyár legutóbb nagy sikerrel vezette be a gyógyszerpiacra a vinkamin nevű alkaloidot.

A szterikusan bonyolult felépítésű vegyületek nagyobb léptékben is megvalósítható szintézise tehát ma már technikailag és gazdaságilag is olyan nagy jelentőségre tett szert, hogy az organikus kémiának egészen új ága, a preparatív sztereokémia jött létre, a maga sajátos eszközeivel együtt.

Valamely több aszimmetriacentrumot tartalmazó, optikailag aktív anyag szintézise elvben többféle úton valósítható meg:

a) Az egyes reakciókat, lehetőleg minél erősebben sztereoszelektív módon, a racém vegyületeken hajtjuk végre és a rezolválás problémáját a reakcióút végén oldjuk meg.

b) Megkísérelhetjük a nem kívánt antipódtól való megszabadulást a szintézis minél korábbi fázisában megoldani. Így a nem kívánatos terméket nem kell ballasztként végigcipelni, amely teher egyébként a reakció előrehaladása során, a befektetett többletmunka következtében, egyre inkább drágítja a várt termék előállítását.

c) Elméletileg a racemát szétválasztását elkerülhetjük aszimmetrikus szintézis megvalósításával is, de ennek a módszernek az alkalmazása még a jövőre vár.

A szintetikus kémikus első feladata a sztereokémiai lehetőségek alapos tanulmányozása és a megfelelő gazdaságossági következtetések levonása.

A kiindulási anyag és a munkaerő felhasználásának szemszögéből nézve, VELLUZ szerint, két preparatív munkamódszert különböztethetünk meg, a lineáris és a konvergens eljárást.

A lineáris munkamódszernél az anyagot egymást követő lépésekben alakítjuk át, a végtermék elemeit fokozatosan építjük ki.

A konvergens jellegű munkánál a végtermék két külön úton elkészített termék egyesítéséből képződik.

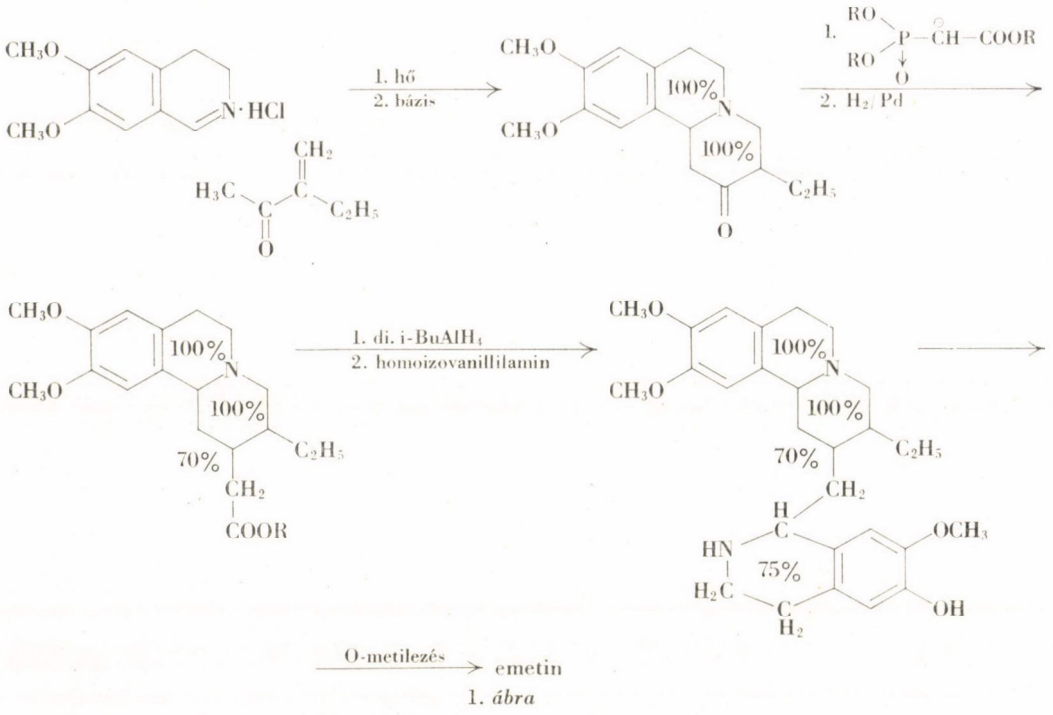
Ismeretes, hogy a kiindulási anyagra vonatkoztatott kitermelés (K) az alkalmazott — egymást követő — lépések számának függvényében gyorsan csökken. Ha k az egyes reakciólépések közepes kitermelése és n a lépések száma, akkor a végső kitermelés $K = 100\left(\frac{k}{100}\right)^n$. Ha tehát feltételezzük, hogy minden egyes lépés 90%-os kitermeléssel hajtható végre, akkor 15 lépés után az össztermelés 20%. Ezért előnyösebb a reakció linearitását csökkenteni és azt a lehetőség szerint konvergenssé alakítani.

Amennyiben lehetséges volna a 15 lépést tökéletesen konvergens körülmények között elvégezni, akkor a részreakciók négy egymást követő lépésből állnának, és a kiindulási anyag 65%-ban volna megtalálható a végtermékben.

Az ideálisan konvergens munkamódszer azonban aligha valósítható meg; részben azért, mert az egyes szintézislépések szükségszerűen lineárisak, részben pedig azért, mert az aszimmetriacentrumok kialakítása után — azok megóvása érdekében — ugyancsak a lineáris lépések a célszerűek. A szintetikus vegyész feladata, hogy optimális kompromisszumokat hozzon létre.

Mielőtt néhány, még nem publikált szintézis példáján illusztrálnám munkamódszereinket, az összefüggések jobb megvilágítása céljából szeretném egészen röviden felvázolni az amöbicid hatású alkaloidnak, az emetinnek általunk korábban kidolgozott totálszintézisét (1. ábra).

A dimetoxi-3,4-dihidro-izokinolint α,β-telítetlen ketonnal reagáltatva közel kvantitatív kitermeléssel nyertük a kívánt ciklikus ketont, amelyet az 1.



1. *ábra*

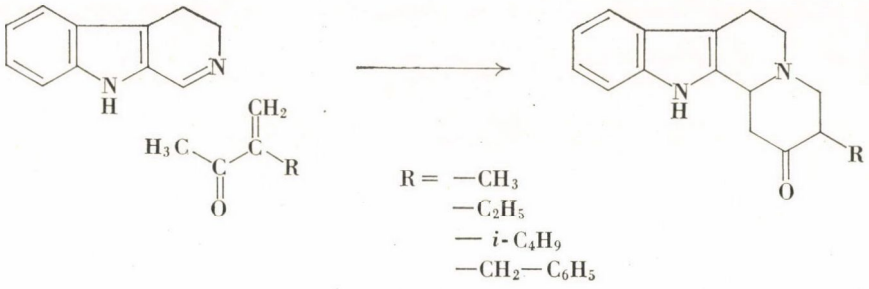
ábrán látható foszfonecetsavészter-származékkal reagáltattunk. A nyert terméket katalitikusan hidrogéneztük, majd a telített észtert di-izo-butil-alumínium-hidriddel redukálva közel quantitatív hozammal aldehidhez, a *protoemetin*hez jutottunk, amely önmagában is a természetben előforduló, addig még nem szintetizált alkaloid. A protoemetin homoizovanillilaminnal Pictet—Spengler-típusú gyűrűzárásra késztetve a *cephaelin* nevű alkaloidhoz vezetett, amelynek metilezése *emetin*t eredményezett. Az egyes lépések jó sztereoszelektivitással voltak végrehajthatók, ahogyan az az egyes aszimmetriacentrumokhoz írt számokból jól érzékelhető. Az emetint ma a Chinoin Gyógyszergyár ipari méretekben állítja elő. A szintézis kidolgozásában Tőke László és Kolonits Pál vett részt.

Az emetin-szintézissel kapcsolatos tapasztalatainkat értékesíteni kívántuk az indol-alkaloidok szintézise terén is.

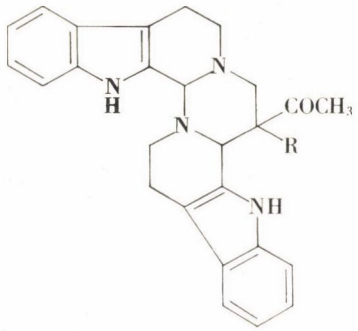
Mindenekelőtt α,β-telítetlen ketonokat reagáltattunk most már dihidroizokinolinok helyett dihidro-β-karbolinnal abban a reményben, hogy jól tovább építhető, indolokinolizidin-gyűrűs ketonokhoz jutunk (2. ábra).

A reakció valóban simán lezajlott, az alkoholos oldatból gyönyörűen fejlett kristályok váltak ki.

A további vizsgálatok során azonban kiderült, hogy ez a csodálatosan szép anyag heptaciklikus gyűrűrendszert tartalmaz (3. ábra). A vegyület-



2. ábra



3. ábra

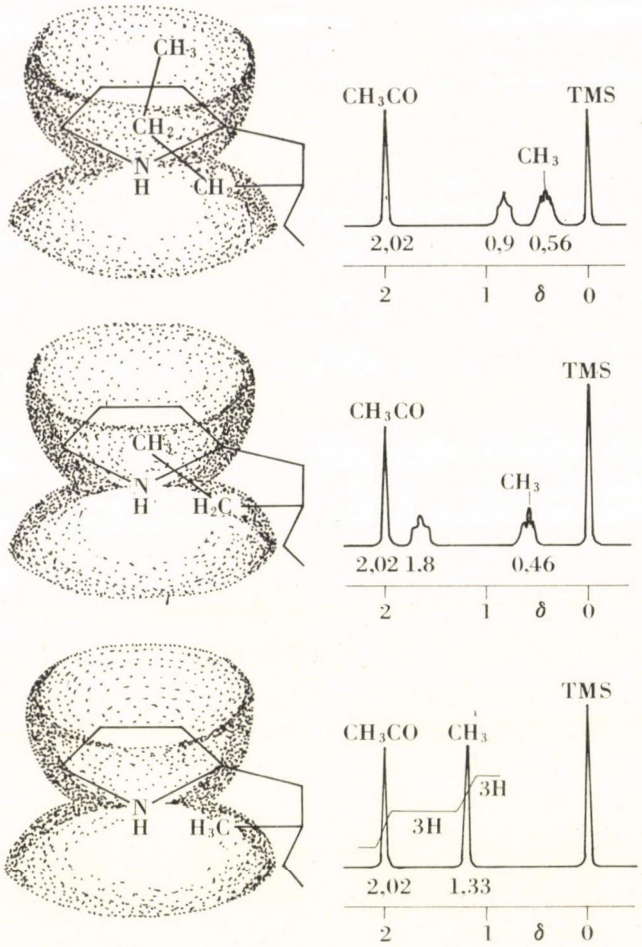
csoport érdekes tulajdonságokkal rendelkezik. Feltűnő pl., hogy az R-csoport igen zsúfolt helyzetben található és ennek következtében sajátságos kémiai eltolódásokat figyelhetünk meg a benne levő hidrogének NMR-spektrumában (4. ábra).

Az R-csoport „hosszúságától", azaz attól függően, hogy metil-, etil- vagy propilcsoportról van-e szó, a csoport az indolgyűrű „shielding" vagy „deshielding" régiójába esik és így erősen változik a kémiai eltolódás mértéke. A metilcsoport teljes egészében a „deshielding" tartományban található és a viszonylag nagy, 1,33-as δ-értéknél jelentkezik. Etilcsoport esetében a CH_3-rész benyúlik a gyűrű „shielding" régiójába és ezért jele szokatlanul kicsiny ($\delta = 0{,}42$) kémiai eltolódást mutat. Amennyiben R propilcsoporttal egyenlő, úgy annak metilrésze még mindig a „shielding" területre esik, de már kissé távolabb, ezért a kémiai eltolódás $\delta = 0{,}56$.

A vegyületcsoport tehát valóban érdekesnek mutatkozott, de megvolt egyúttal az a hátránya, hogy egyáltalán nem volt rá szükségünk.

Felmerült tehát az első kérdés: hogyan képződik a héttagú gyűrűrendszer, mi a reakció mechanizmusa? Ha erre a kérdésre válaszolni tudunk, akkor valószínűleg módunkban lesz a reakció irányát befolyásolni.

A mechanizmus vizsgálata során kiderült, hogy ebben az esetben 1,4-dipoláris cikloaddícióról van szó, azaz a telítetlen keton addíciója első lépésként



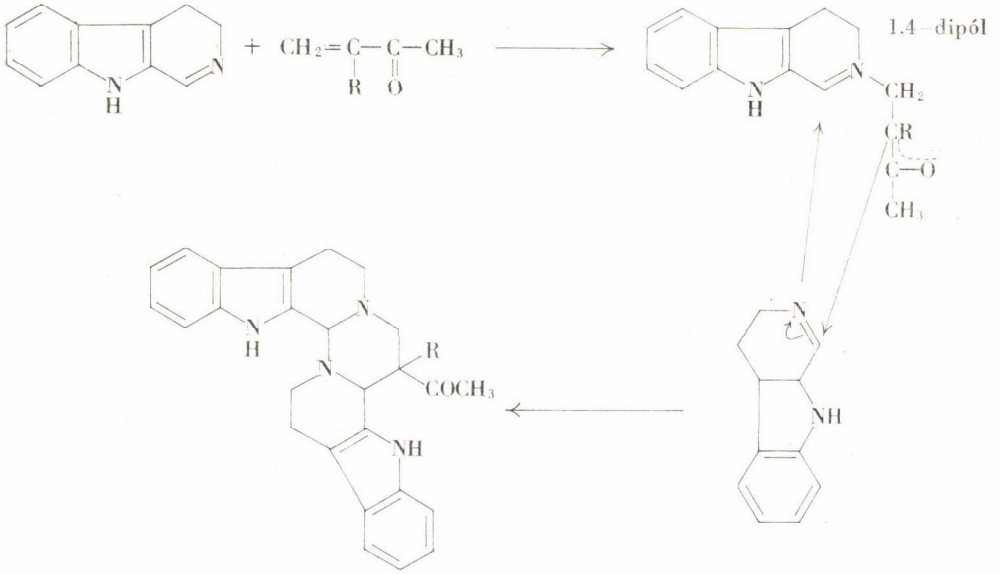
4. ábra

1,4-dipólushoz vezet. A következő lépésben második molekula dihidro-β-karbolin addicionálódik a dipólra és így alakul ki a heptaciklus (5. ábra).

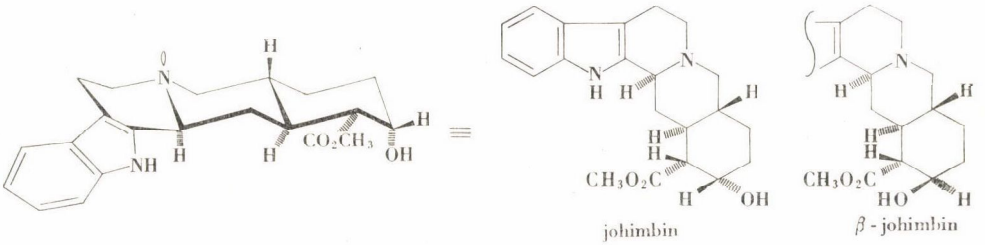
Feltételeztük, hogy ha sikerül a dipólushoz protont kötnünk, akkor nincs többé dipólus, nincs többé lehetőség az előbb említett második lépésre és mód nyílik a reakció kívánt irányban történő lefutására. Ez valában így is volt. Kis mennyiségű sav jelenlétében, forró alkoholban a kívánt indolokinolizidineket nyertük jó kitermeléssel.

Az ily módon könnyen előállítható vegyületcsoportot először a *johombin* (6. ábra) szintézisére kívántuk felhasználni.

A johombinban öt aszimmetriacentrum található, vagyis 32 sztereoizomer rendelkezik azonos struktúrával.

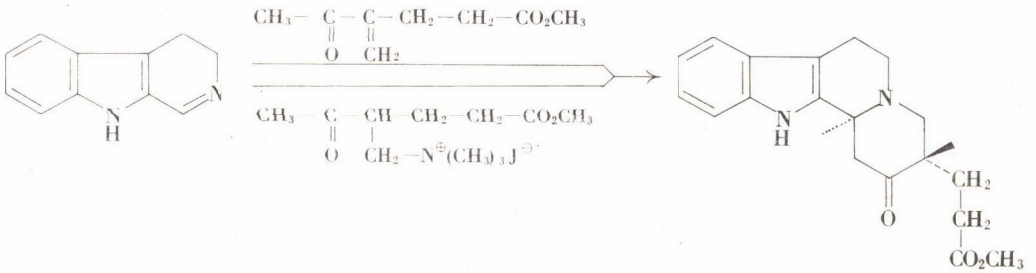


5. ábra

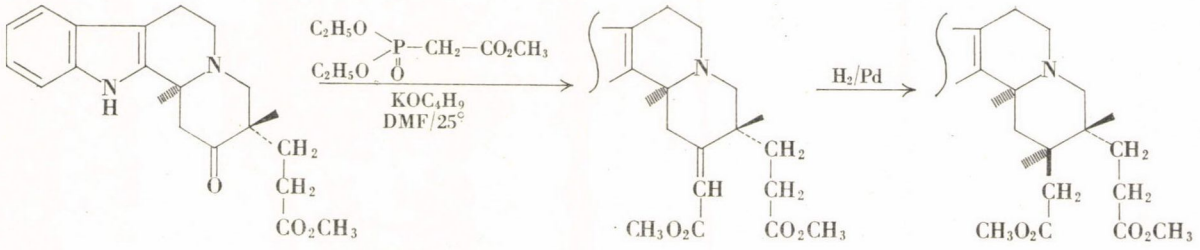


6. ábra

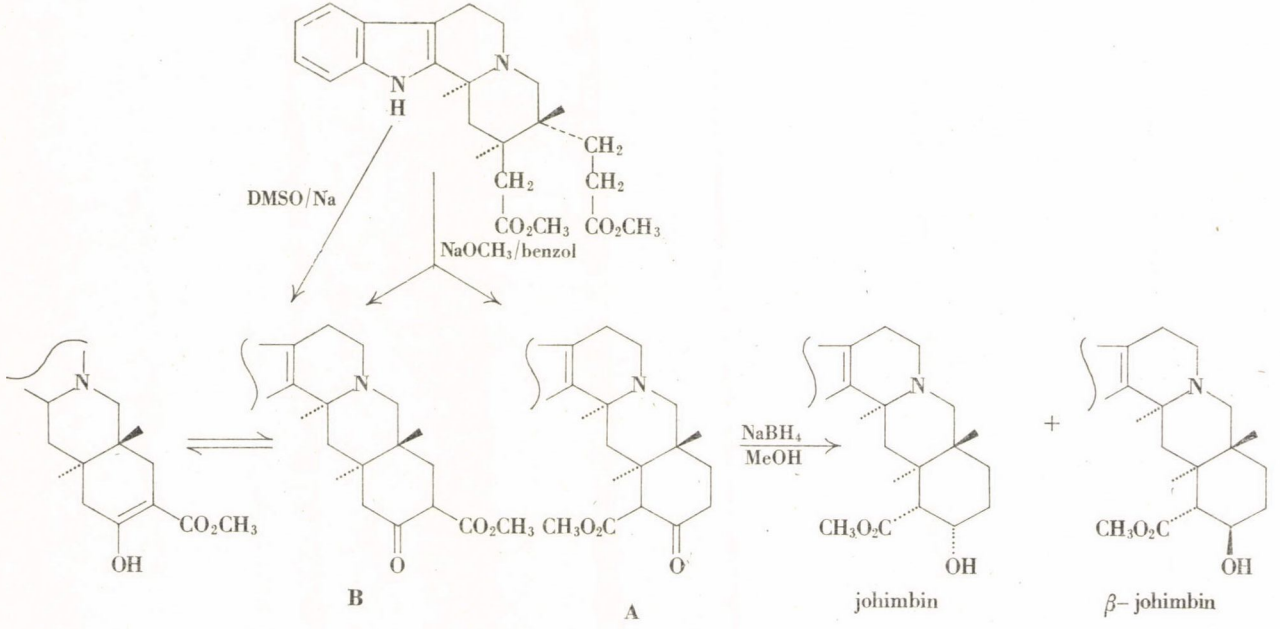
A 3,4-dihidro-β-karbolint olyan telítetlen ketonnal reagáltattuk, amely egyúttal észtercsoportot is tartalmaz a kívánt helyzetben. Az így nyert anyaggal azonos termékhez jutottunk akkor is, ha a telítetlen keton helyett a megfelelő kvaterner sót használtuk reakciópartnerként (7. ábra).



7. ábra


C_2H_5O
C_2H_5O
P—CH_2—CO_2CH_3
O
KOC_4H_9
DMF/25°
H_2/Pd
N
H
O
CH_2
CO_2CH_3
CH_3O_2C

8. ábra


DMSO/Na
$NaOCH_3$/benzol
$NaBH_4$
MeOH
CO_2CH_3
CH_3O_2C
OH
O
B
A
johimbin
β– johimbin

9. ábra

A következő lépésben a nyert keto-észtert — az emetin-szintézisnél említettekhez hasonlóan — a megfelelő foszfonsavészter-származékkal kondenzáltuk és a terméket katalitikusan hidrogéneztük (8. ábra). Jó kitermeléssel jutottunk a kívánt diészterhez, amelyben a D-gyűrű szubsztituensei *transz*(*e*,*e*)-helyzetben vannak, vagyis a vegyület az ún. „normál" sorba tartozik. Emellett kis mennyiségben az epimer-termék is képződik.

A következő feladat volt a gyűrűzárás. A Dieckmann-kondenzáció elvben kétféle termékhez vezethet, de a johimbin-szintézishez csak az **A** termékre van szükség (9. ábra).

A Dieckmann-kondenzóció általában jól megvalósítható DMSO-ban, erős bázisok jelenlétében. Ennek a módszernek az alkalmazásával azonban csak a **B** anyaghoz jutottunk el, amely a termodinamikailag stabilisabb termék, mivel benne az észtercsoport a ketocsoporttól „jobbra", azaz kedvező szterikus körülmények között található. Az **A** terméket csak oly módon remélhettük előállítani, ha a termodinamikus kontroll helyett valamilyen módon a kinetikus kontrollt tudjuk érvényesíttetni.

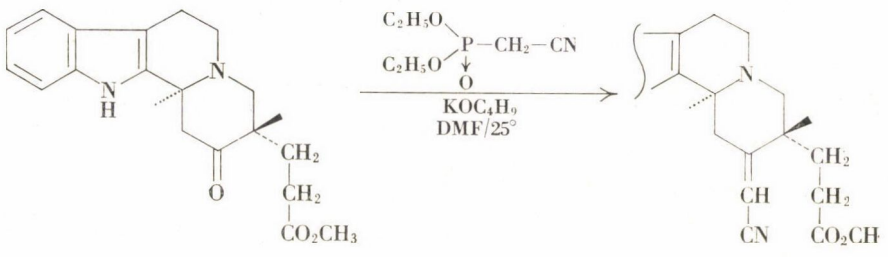
A reakciót heterogén fázisban, benzolban, nátrium-metilát jelenlétében végrehajtva 28%-ban nyertük az **A** izomert 45% **B** mellett.

A stabilisabb **B** termék, ahogyan az egy β-oxo-karbonsav-észtertől elvárható, nagymértékben enolizál. A másik termék (**A**), az ún. *johimbinon* viszont egyáltalán nem késztethető enolizációra az észtercsoport és a gyűrűrendszer közötti szterikus gátlás, ún. „peri-effektus" következtében.

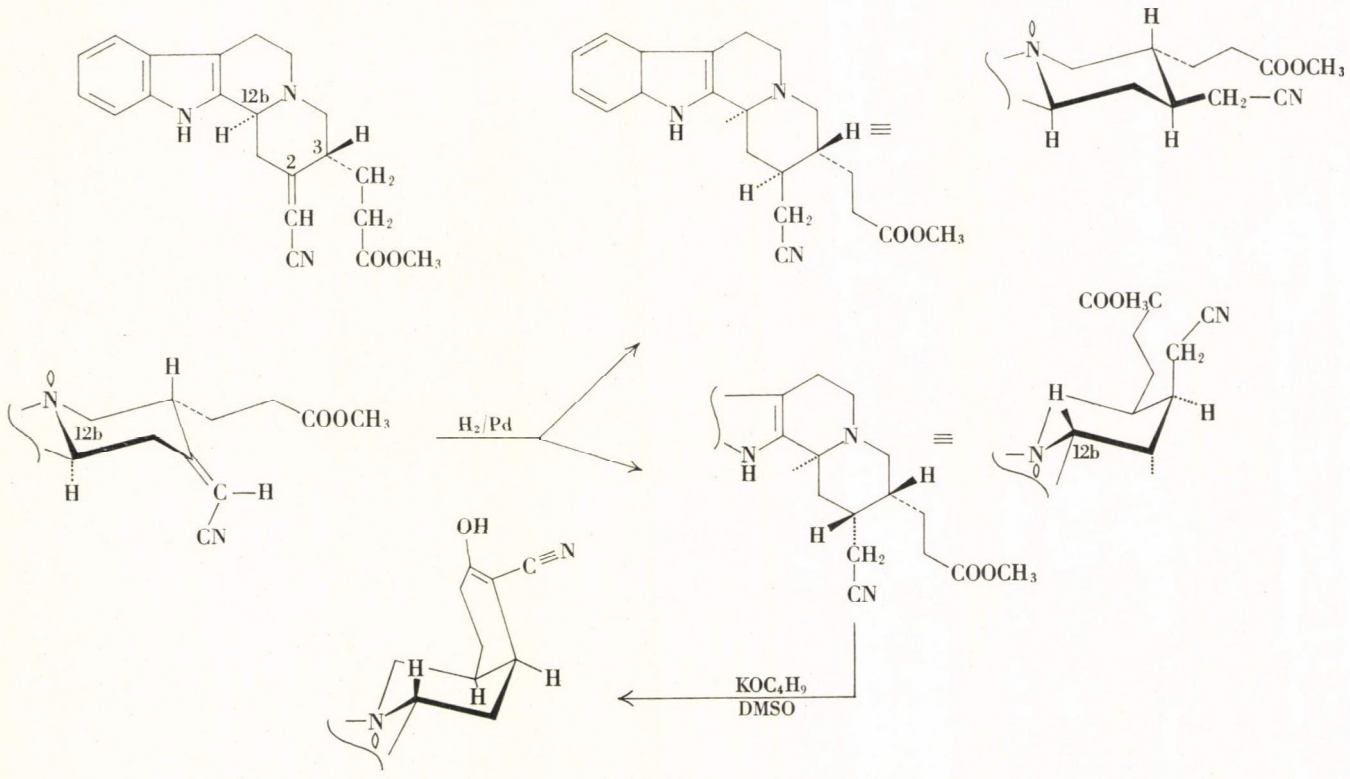
A nem enolizálható **A** terméket nátrium-[bór-hidrid]-del redukáltuk és az így mintegy 20%-os kitermeléssel *johimbin*hoz, mellette 70%-ban β-*johimbin*hoz jutottunk. Az optikai antipódokra történő bontást *N*-acetil-leucinnal, ill. 1-kámfor-szulfonsavval valósítottuk meg.

Miután a diészter Dieckmann-gyűrűzárása a kívánt terméket csak mérsékelt kitermeléssel szolgáltatta, alternatív utat kerestünk a szintézis megvalósítására.

A közbenső termékként szolgáló ketont foszfonecetsav-észter-származék helyett foszfonecetsav-nitrillel reagáltattuk (10. ábra) és a kondenzátumot katalitikusan redukáltuk (11. ábra).



10. ábra

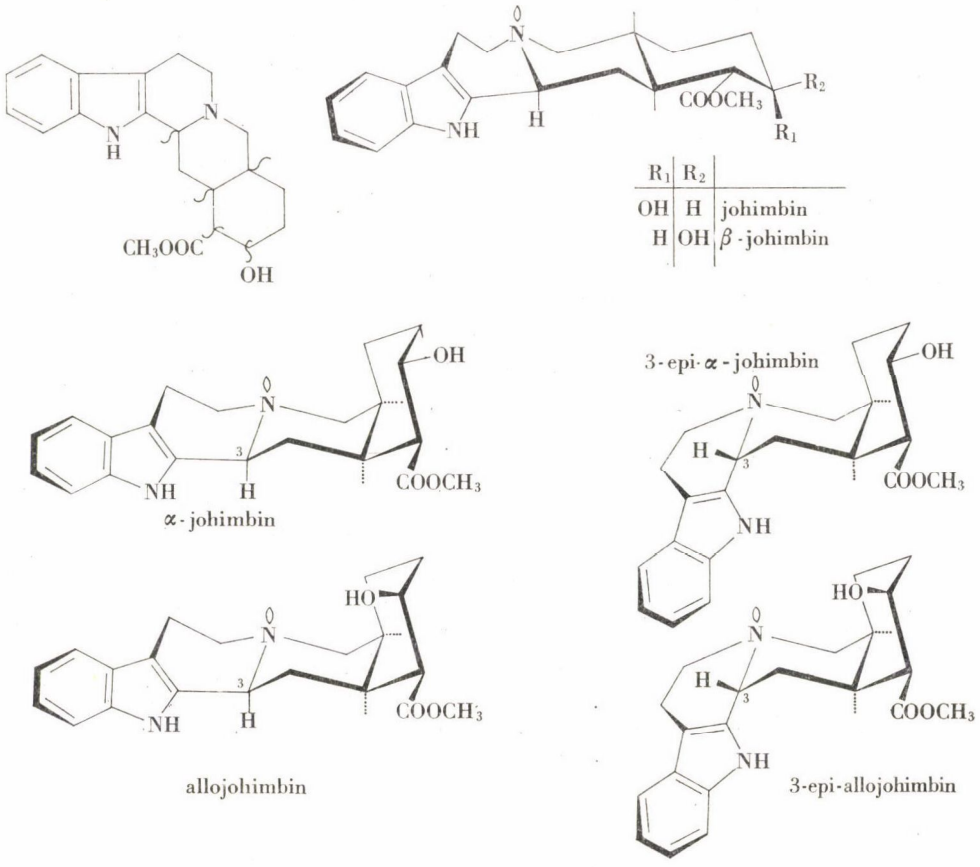

12b
N
H
H
3
2
H
CH2
CH
CH2
CN
COOCH3
H ≡
COOCH3
CH2—CN
COOH3C
CN
CH2
H2/Pd
C—H
OH
C≡N
KOC4H9
DMSO

11. ábra

A *transz*(*e*,*e*)-nitril-észtert Dieckmann-gyűrűzárásnak vetettük alá, amikor is egyértelműen a *johimbinon-nitril*hez (l. 13. ábra) jutottunk.

Említésre méltó, hogy az így nyert nitril, eltérően a johimbinontól, képes enolizációra, holott általánosságban a β-ketonitrilek kevésbé hajlamosak az enolforma képzésére, mint a β-oxo-észterek, mivel az előbbieknél nincs mód a kelátgyűrű kialakulására. Ez a megfigyelés alátámasztja a korábban mondottakat, hogy ti. az enolizáció kimaradása a johimbinon esetében szterikus okokra vezethető vissza. A nitrilcsoport olyan kicsiny, hogy a térbeli gátlás, a „peri-effektus" nem fejlődhet ki.

A telítetlen nitril-észter katalitikus redukciója az előbb említetten kívül azonban egyúttal másik terméket is eredményezett, amelyben a D-gyűrű szubsztituensei *cisz*-helyzetben vannak egymáshoz képest. Kézenfekvőnek látszott, hogy ezt a másik terméket is megkíséreljük hasznosítani olyan johimbin-alkaloidok előállítására, amelyek a D/E-gyűrűt nem *transz*-kapcso-



12. ábra

lásban tartalmazzák, mint a johimbin és a β-johimbin, hanem *cisz*-gyűrűkapcsolat található bennük.

Ilyenek pl. az *allojohimbin*, az *α-johimbin* és azok *epi*-izomerjei (12. ábra). Ezek az alkaloidok az ún. *allo-* vagy *epiallo*-sorozatba tartoznak.

Amint már az előbb említettem, a nitril-észterek Dieckmann-típusú gyűrűzárása ketonitrilhez vezetett. A „normál"-sorozatban — vagyis, ahol a D/E-gyűrűk *transz*-kapcsolásban vannak — a nátrium-[bór-hidrid]-del történő redukció három sztereoizomer nitril-alkoholt eredményezett (13. ábra).

Kettő közülük bázis jelenlétében, adott egyensúly eléréséig, kölcsönösen átalakítható egymásba. Ez a két vegyület egymástól annyiban különbözik, hogy a nitrilcsoport az egyikben ekvatoriális, a másikban axiális pozíciót foglal el. A harmadik nitril-alkoholban pedig a hidroxilcsoport van axiális helyzetben. Ez a vegyület csak egy irányban epimerizálódik, vagyis a stabilisabb izomer képződik.

A nitril-alkoholok egyike — hidrolízis és azt követő észterezés után — a johimbinhez, a másik a β-johimbinhez, a harmadik pedig a természetben eddig még fel nem fedezett johimbin-izomerhez vezetett (14. ábra).

Látjuk tehát, hogy a ketonitril redukciója az elméletileg lehetséges négy izomer helyett három izomert eredményezett.

Ezeknek a kísérleti eredményeknek az alapján úgy véltük, hogy az a ketonitril, amely a D/E-gyűrűket *cisz*-kapcsolásban tartalmazza, hasonlóan fog viselkedni.

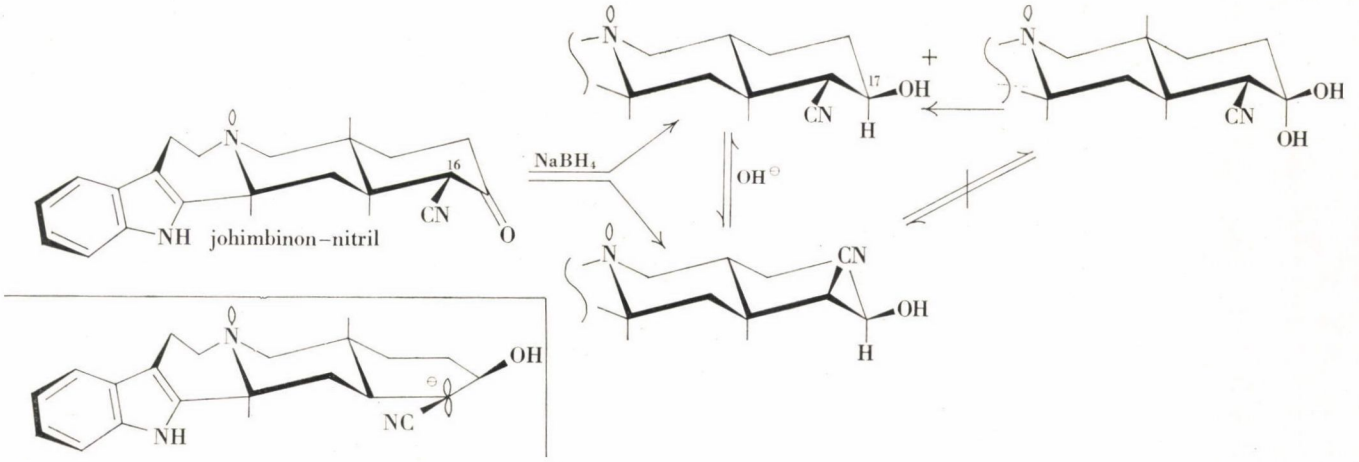
A dolgok azonban nem a várakozásnak megfelelően alakultak. Az elméletileg lehetséges négy izomer helyett és a *transz*-sorban, vagyis a normál vegyületnél ténylegesen izolált három izomer helyett csupán két izomerhez jutottunk, ha a ketonitrilt nátrium-[bór-hidrid]-del redukáltuk (15. ábra).

Ekkor természetesen még nem tudtuk, hogy melyik két izomer nitril-alkohol van a kezünkben, a teoretikusan lehetséges négy közül.

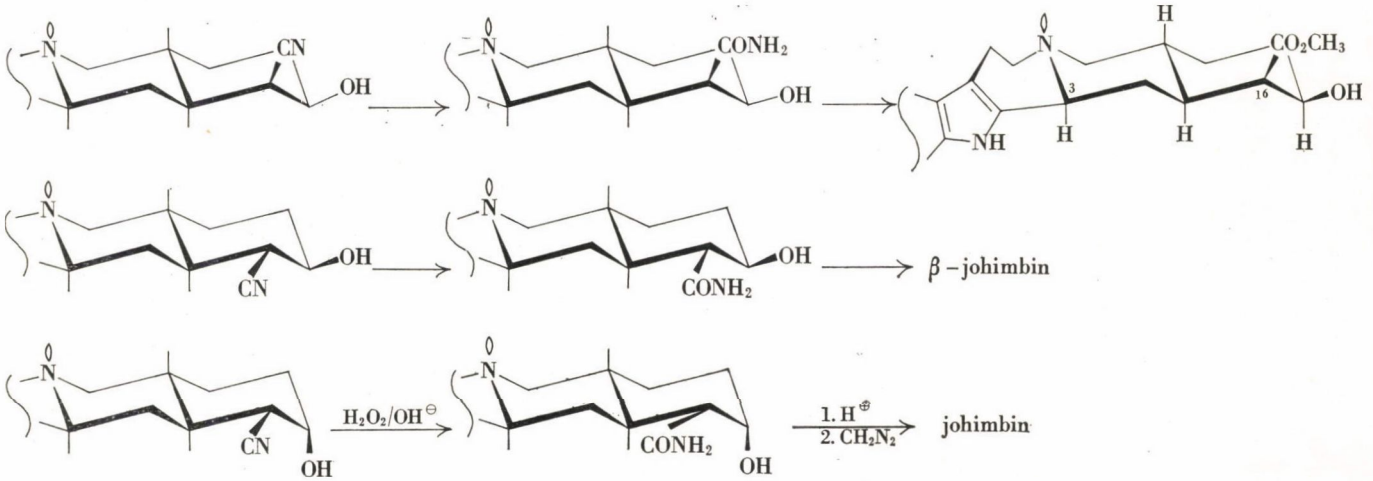
Megvizsgáltuk az NMR-spektrumokat. A korábbi tapasztalatok azt mutatták, hogy a gyűrűs alkoholok esetében az oxigén melletti C—H kötés jele alacsonyabb τ-értéknél jelentkezik akkor, ha az OH axiális helyzetű. Az egyik izomerünkben a szóban forgó protonnak a jele $\tau = 5{,}39$-nél, a másiké pedig $\tau = 6{,}45$-nél jelentkezett. Ebből arra következtettünk, hogy az ábrán látható **I**, ill. **II** izomer van a kezünkben, vagyis két olyan sztereoizomer, amely az OH-csoport helyzetében különbözik. A két vegyület oly módon alakulna ki, hogy a hidrogén a karbonilcsoport két ellentétes oldaláról, közel egyforma valószínűséggel kapcsolódna a szénatomhoz.

Ha a feltételezett szerkezet igaz, akkor az egyik izomer nitril-alkohol a természetes 3-epi-allojohimbinhez és az allojohimbinhez, míg a másik izomer az epi-α-johimbinhez és az α-johimbinhez vezetne el a további feldolgozás során.

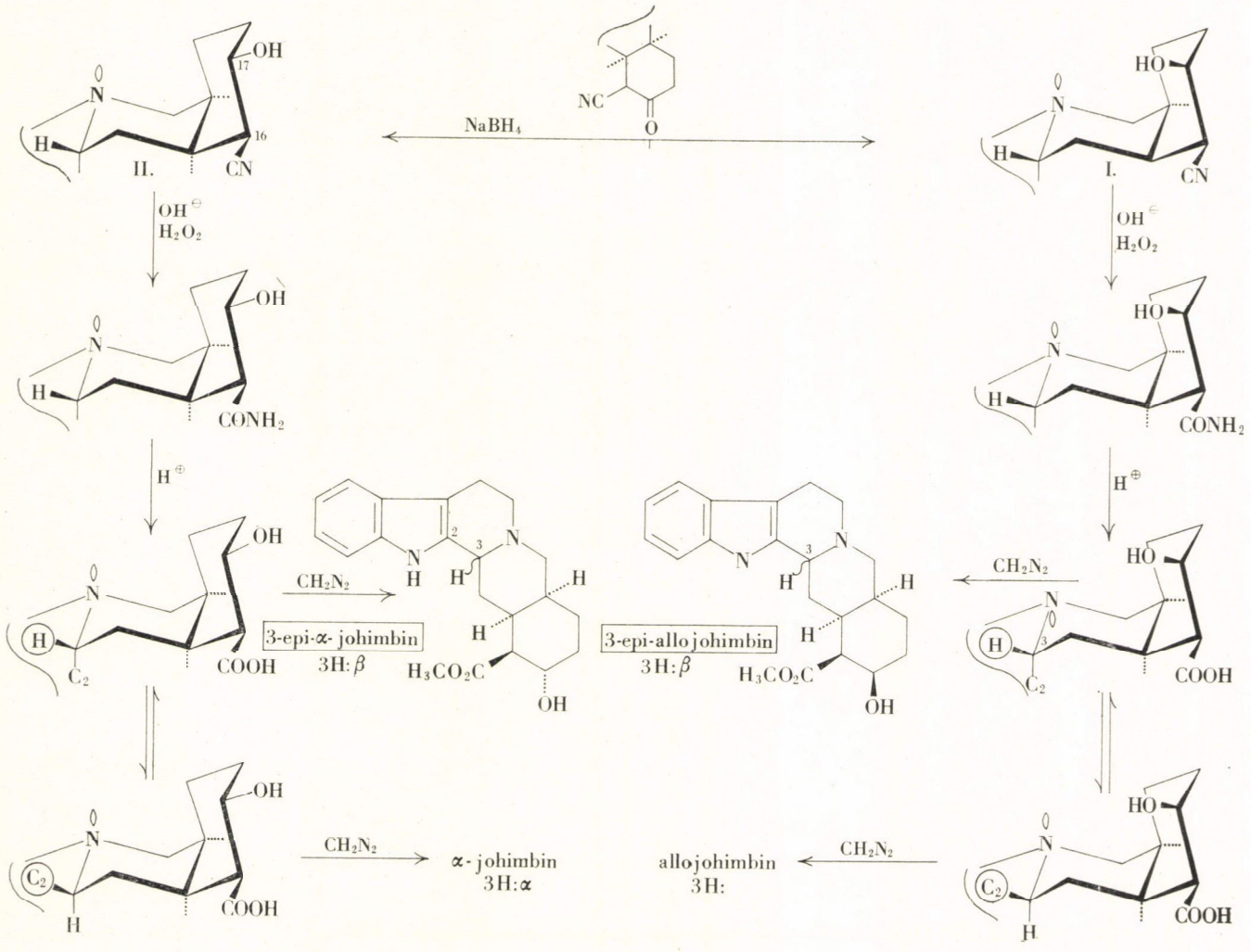
A nitrilek hidrolízisét $NaOH + H_2O_2$ segítségével végeztük.



13. ábra



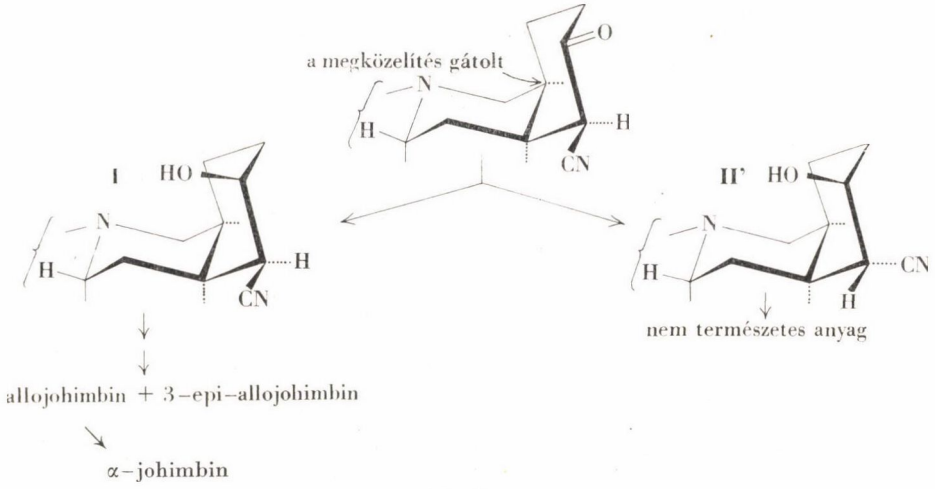
14. ábra


NaBH4
II.
I.
OH⊖
H2O2
CONH2
H⊕
CH2N2
3-epi-α- johimbin
3H:β
3-epi-allojohimbin
3H:β
α- johimbin
3H:α
allojohimbin
3H:
COOH

15. ábra

Az ábrán látható **I** nitril amiddá alakult az említett körülmények között. A sósavas hidrolízis, majd azt követő, diazometánnal történő észterezés után két izomerhez jutottunk, amelyek közül az egyik a 3-epi-allojohimbinnek, a másik allojohimbinnek bizonyult. A szintetikus termékek kromatográfiás és spektroszkópiai viselkedése azonos volt a természetes alkaloidokéval. Miután az allojohimbinnak kálium-*t*-butilát segítségével történő izomerizációja α-johimbinné ismeretes az irodalomban, a tárgyalt reakciósor egyúttal az α-johimbin szintézisét is jelenti.

Hasonlóan kezeltük a **II** nitrilalkoholt, mint ahogyan azt az **I** termék esetében említettem. A képződő amid sósavas hidrolízise jelentősen lassúbb volt, mint az **I** termék amidjáé.



16. ábra

Miután a savat diazometánnal kezeltük, úgy véltük, hogy az *α-johimbin* és az *epi-α-johimbin* van a kezünkben. A szintetikus és a természetes anyagok kromatográfiás és spektroszkópiai viselkedése nagyon hasonló volt egymáshoz. De a további alapos vizsgálatok némi különbségre mutattak. Ebből következik, hogy a **II** nitril-alkohol térszerkezete nem lehet az eredetileg feltételezett. Az NMR-spektrum ebben az esetben félrevezető volt.

Nagyon valószínű, hogy a ketonitril redukciója nátrium-[bór-hidrid]-del szterikus megközelítési kontroll alatt áll (16. ábra). A reagens a D/E *cisz*-kapcsolású gyűrűrendszert a konkáv oldalról szterikus gátlás miatt nem tudja megközelíteni, hanem csupán a konvex oldalról. Ebből következik, hogy a hidroxilcsoport mindkét vegyületben β-helyzetben található.

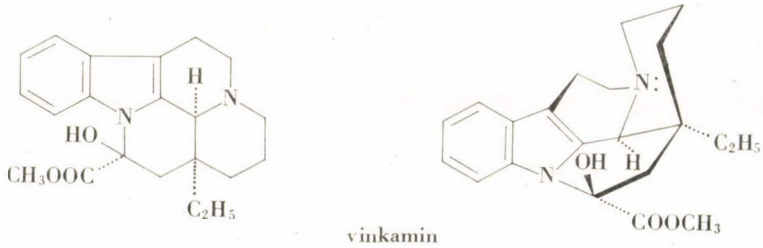
Összefoglalva a johimbin izomereket: az **I** alkoholból az allojohimbin, az epi-allojohimbin és közvetve az α-johimbin nevű természetes alkaloidokat

szintetizáltuk, míg a tárgyalt reakcióút a **II** alkoholból kiindulva természetben még meg nem talált johimbin-izomerhez vezetett.

Ezeket a kísérleteket TŐKE LÁSZLÓ és HONTY KATALIN végezte.

*

A következő példámban röviden a vinkaminszerű vegyületekben található gyűrűrendszerrel szeretnék foglalkozni.



vinkamin

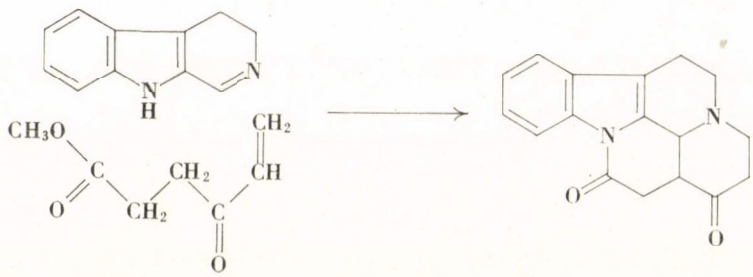
17. ábra

A vinkaminban (17. ábra) és a rokon alkaloidokban az öttagú gyűrűrendszer a johimbin-típustól eltérő, sajátságos módon épül össze. Az indolokinolizidin-gyűrűrendszerhez az ötödik gyűrű nem lineárisan, hanem oly módon csatlakozik, hogy a rendszer nagyfokú tömörülése jön létre.

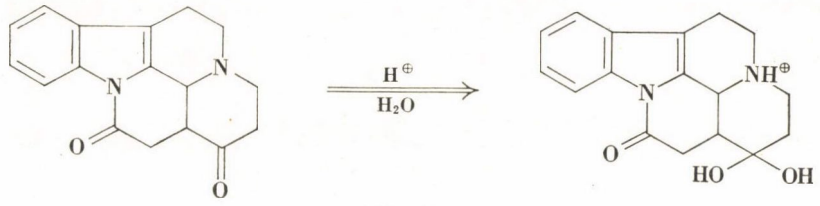
Amíg a johimbin-alkaloidok szintézisénél a bevezetőben említett lineáris közelítést alkalmaztuk, a vinka-típusú gyűrűrendszer kiépítésénél a konvergens módszer elemeinek bevezetésével próbálkoztunk.

Az egyik vonalban előállított 3,4-dihidro-β-karbolin sóját a másik vonalon elkészített telítetlen ketoészterrel reagáltattuk és 80% feletti termeléssel nyertük a megfelelő kvaterner sót. Az utóbbi vegyület lúgosítása már tulajdonképpen el is vezetett a 18. ábrán látható kívánt gyűrűrendszerhez.

A vegyület különleges sajátságaként említhető, hogy sóját képezve a ketocsoport stabilis, geminális diollá alakul át (19. ábra).



18. ábra

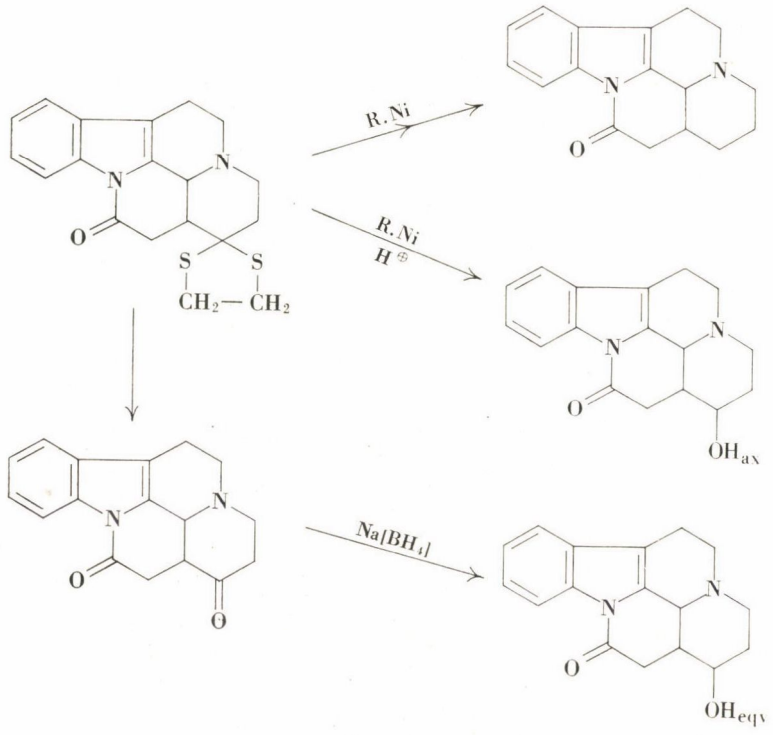


19. ábra

A ketocsoport eltávolítása érdekében a vegyületet bór-trifluorid—eterát jelenlétében etán-ditiollal reagáltattuk és ily módon 90%-os kitermeléssel a megfelelő tio-ketált nyertük (20. ábra).

A tio-ketált R.Ni-lel forralva a ketonfunkció-mentes származékhoz jutottunk.

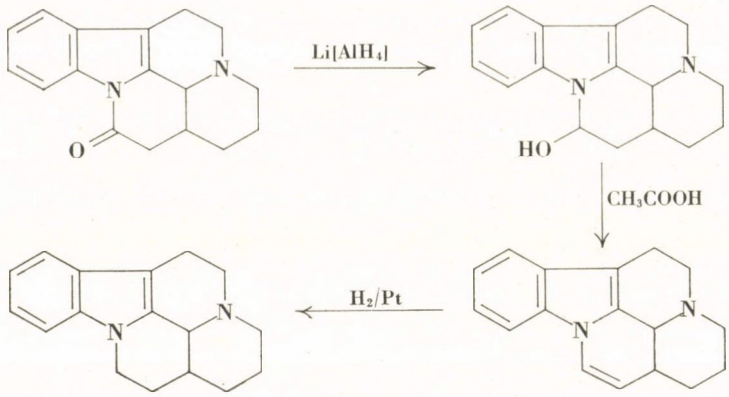
Érdekessége a reakciónak, hogy a bázis helyett annak sóját forralva etanolos közegben, R.Ni-lel, olyan alkoholt izoláltunk, amely axiális helyzetű hidroxilt tartalmaz. A ketont nátrium-[bór-hidrid]-del redukálva pedig a fenti alkoholnak olyan izomerjét nyertük, amelyben az OH ekvatoriális helyzetű (20. ábra).



20. ábra

A keton-funkció eltávolítása után nyert savamidot litium-[alumíniumhidrid]-del redukálva amino-karbinolhoz jutottunk. Az utóbbiból vízlehasadással könnyen telítetlen vegyület volt képezhető, amelynek katalitikus redukciója a vegyülettípus alapvázához vezetett el (21. ábra).

Ezeket a kísérleteket NOVÁK LAJOS végezte.



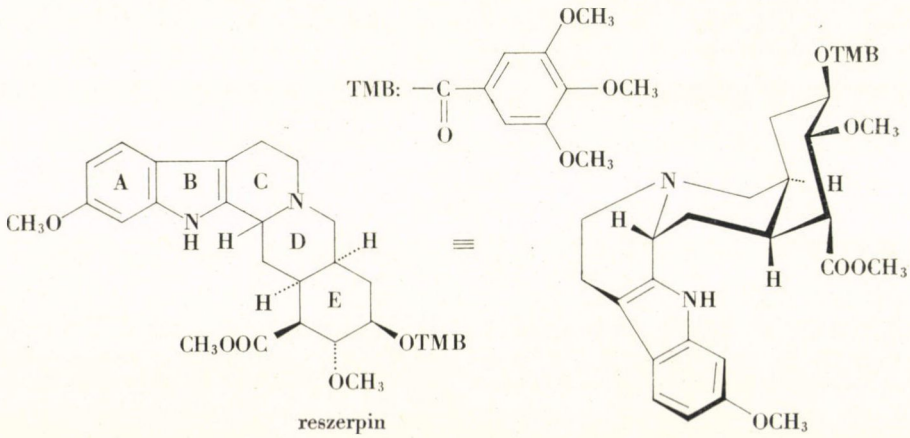
21. ábra

Utolsó példaként a *reszerpin* nevű alkaloid szintézisére irányuló erőfeszítéseink egyik érdekes részlépéséről szeretnék említést tenni.

A reszerpin (22. ábra) mintegy 15 évvel ezelőtt robbanásszerűen tört be a világ gyógyszerpiacára, és az első években a forgalmazó svájci gyógyszergyár évi többszázmillió dolláros forgalmat bonyolított le a készítménnyel.

A reszerpin szintézisét a Nobel-díjas WOODWARD professzor valósította meg elsőként.

Csoportunk a problémát az ő módszerétől eltérő úton kívánja megoldani.

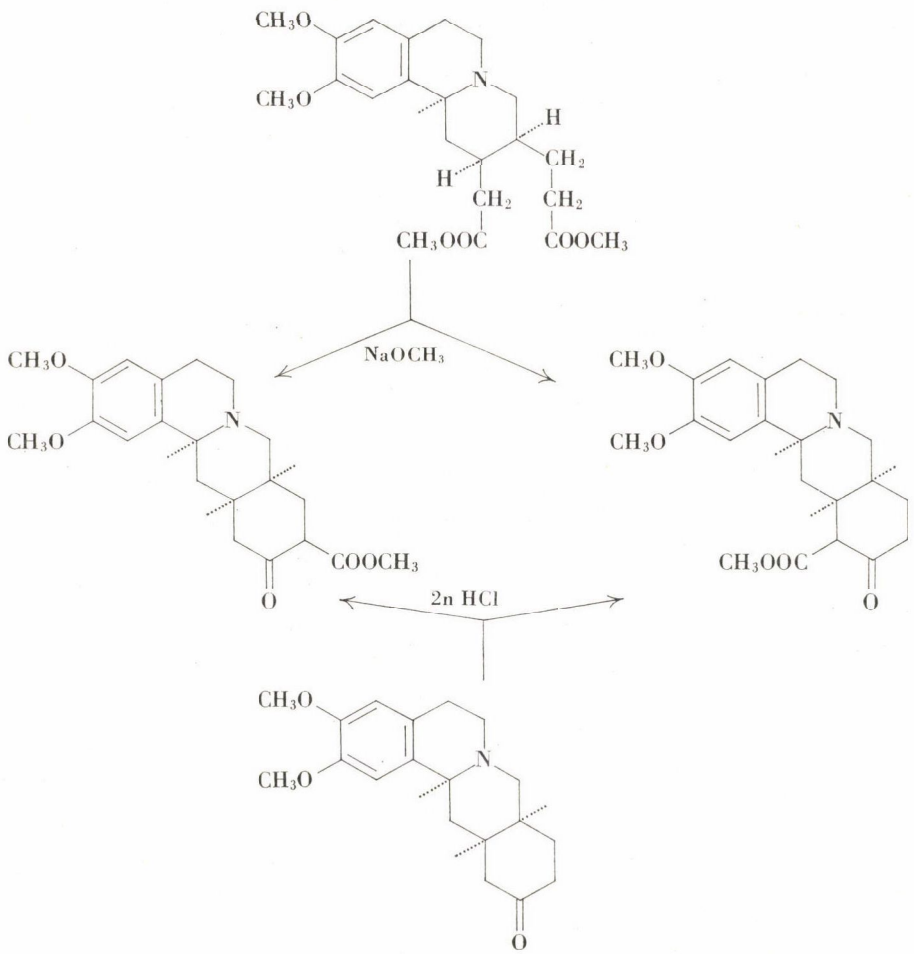


22. ábra

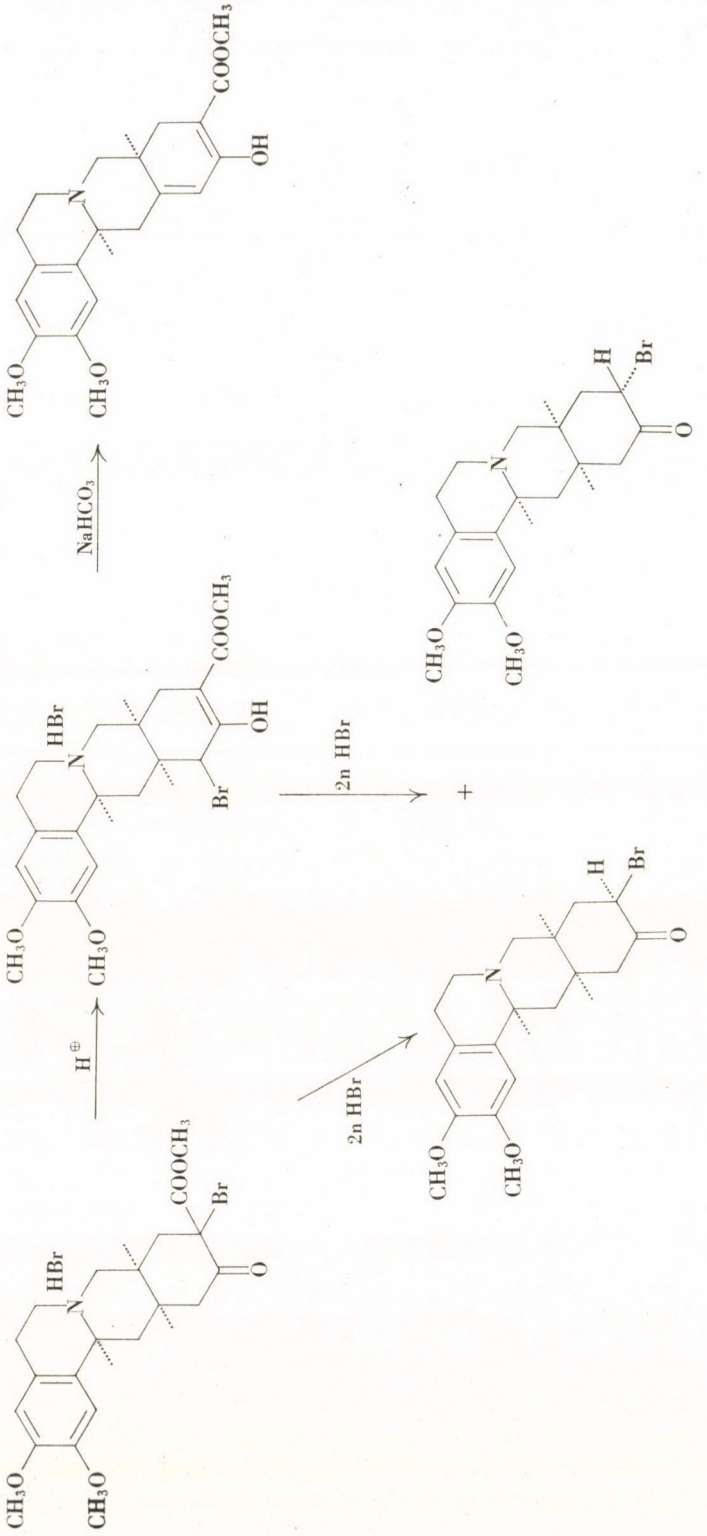
Az indolsorban végzett kísérleteken kívül modellvegyületekként a berbán típusú vegyületeket használjuk, amelyben az indolokinolizidin-váz helyett a benzokinolizidin-váz található.

A reszerpin E gyűrűjében az aszimmetriacentrumok rendkívül nagy koncentrációja található meg, az összesen hat aszimmetriacentrum közül öt. Ezeket kell a kívánalmaknak megfelelően kialakítani.

A megfelelő diészter Dieckmann-gyűrűzárása a 23. ábrán látható ketoészterekhez vezet, közel egyenlő arányban. A nálunk labor-zsargonban „balra"-észternek nevezett származék hasonlít jobban a reszerpinhez, amelybe a ketocsoporttól „jobbra" kell még az OH-csoportot bevinni, megfelelő térállásban, és a ketocsoportot metoxivá alakítani, valamint a B/C-gyűrű anellációját megváltoztatni.



23. ábra



24. ábra

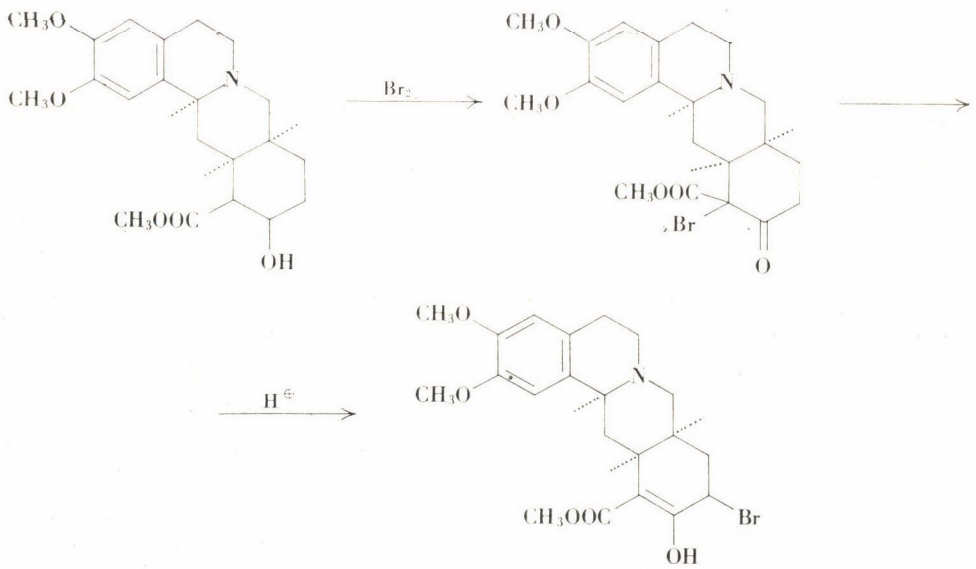
A hidroxilcsoport bevitele nem látszik egyszerű feladatnak. Közismert a szerves kémikusok körében, hogy ketoésztereket, pl. acet-ecet-észtert a két oxocsoport között lehet könnyen szubsztituálni.

Nem volt kétséges tehát, hogy a vegyületünket pl. brómozva a brómatom elsősorban, sőt várhatóan kizárólagosan, nem a szintézis szempontjából kívánatos helyre fog belépni.

Az így képződő termék viszont a molekulamodellek tanulmányozása szerint rendkívül zsúfolt, termodinamikusan kevéssé stabilis. Elképzelhető tehát, hogy a brómatom kinetikus kontroll alatt valóban a nem kívánt helyre lép be, de lehetőség van az utólagos izomerizációra.

A „jobbra" észter brómozása valóban a kinetikusan kontrollált termékhez vezetett (24. ábra). A szerkezetet a spektrumok egyértelműen igazolták, az enolizáció teljes mértékben megszűnt. Amikor azonban az anyagot savval melegítettük, akkor a brómatom átvándorolt a kívánt helyre, vagyis a termodinamikailag stabilisabb termék képződött.

Ugyanez volt a helyzet az izomer β-keto-észterrel is: a brómozás a két oxocsoport között történt meg, a savas melegítés pedig a bróm vándorlását eredményezte (25. ábra).

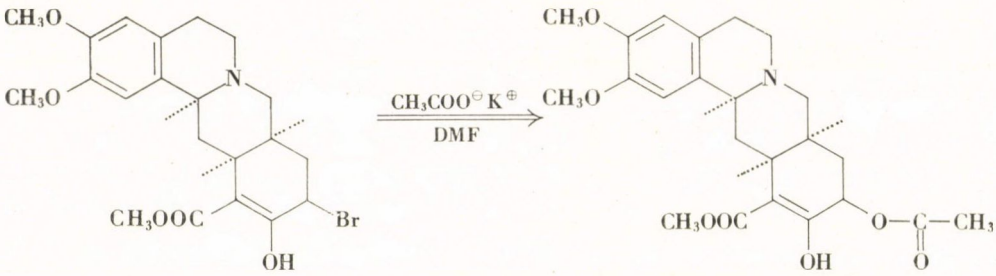


25. ábra

Számos kísérletet végeztünk a bróm szubsztitúciójára vonatkozólag is. Megállapítottuk pl., hogy a halogén kálium-acetáttal kicserélhető oxigénre (26. ábra). A D-gyűrű szubsztituenseinek térállása ebben a stádiumban még könnyen befolyásolható, mivel az oxocsoport enolizációja erre módot ad.

A vonatkozó kísérleteket SZABÓ LAJOS és TÓTH ISTVÁN végezte.

A reszerpin-jelleg kialakításához most már az oxocsoportnak metoxicsoporttá történő alakítására van szükség.



26. ábra

A korábban említett munkatársaimon kívül BEKÉNÉ BÁRCZAI MARIETTÁNAK, KALAUS GYÖRGYnek, ROHÁLY JÁNOSnak és SZENTIRMAY ÁRKÁDNÉnak kívánok ezen a helyen is köszönetet mondani odaadó, lelkes és hozzáértő munkájáért.

Összefoglalás

A szerző összefoglalóan tárgyalja az utóbbi néhány évben munkatársaival együtt kidolgozott alkaloid-szintéziseket. Az emetin-szintézis példájából kiindulva taglalja a johimbin-típusú vegyületek, a vinkamin- és a reszerpin-gyűrűrendszer kiépítését célzó munkákat, rámutatva a sztereokémiai problémák részleteire.

Summary

The author deals with the syntheses of alkaloids worked out with his coworkers in the recent years. Starting from the exemple of the synthesis of emetin, the reaction sequences leading to yohimbine-type compounds, to the skeleton of vinkamin and reserpine are discussed emphasizing the stereochemical problems.

Kémiai Közlemények 36. kötet 1971 p. 59—76

FÉMEK ÉS FÉMOXIDOK KATALITIKUS HATÁSÁNAK MECHANIZMUSÁRÓL

(Székfoglaló előadás, 1970. november 30.)

TÉTÉNYI PÁL
az MTA levelező tagja

(Magyar Tudományos Akadémia Izotóp Intézete, Budapest)

A katalitikus kémia története azt mutatja, hogy a katalizátorok között a fémek és fémoxidok mindig központi helyet foglaltak el. A legelső kontakt folyamatként ismertté vált reakciók (hidrogén-peroxid bomlása, alkohol oxidációja ecetsavvá, alkohol dehidratációja etilénné, illetve etil-éterré) katalizátorai között egyaránt találunk fémeket és oxidokat.

A katalízis további fejlődése során is fennmaradt ez a kettősség, akár a nagyipari katalitikus folyamatokat (NH_3-szintézis, SO_2-oxidáció, katalitikus krakk; reforming és hidroforming, zsírok hidrogénezése, katalitikus alkilezés), akár a laboratóriumi gyakorlatot vesszük figyelembe.

A katalitikus reakciók vizsgálata során egyre jobban elkülönödött a fém- és oxid-katalizátorok tanulmányozása. Ehhez a differenciálódáshoz hozzájárultak a két katalizátortípus közötti különbségek: a fémek általában alacsonyabb hőmérsékleten katalizálták a folyamatokat, de gyorsan mérgeződtek, míg az oxidok katalitikus aktivitása kisebb, de állandóbb volt. Így lassan kialakult az a nézet, hogy egyes folyamatokat a fémek, másokat az oxidok katalizálnak. A laboratóriumi kutatás differenciálódását követte az elméletek differenciálódása is: a fémek és az oxidok katalitikus hatását különbözőképpen magyarázták, az egyes katalitikus reakcióknak különböző mechanizmust tulajdonítottak attól függően, hogy a katalizátor fém vagy oxid.

Az 50-es évek elejére ez a differenciálódás magas fokot ért el. Főbb jellemzői voltak a következők:

a) az oxidkatalizátorok hatása jóval általánosabb, mint a fémeké. A fémek nem, illetve kevéssé katalizálnak olyan folyamatokat (pl. alkoholdehidratáció, sav-dehidratáció, 6-tól eltérő szénatomszámú gyűrűk dehidrogénezése), amelyeket oxidok katalizálnak.

b) A fémeken és oxidokon egyes szénhidrogénkémiai folyamatok (dehidrogénezés, dehidrociklizáció) mechanizmusa teljesen különböző [1—3].

c) A fémek katalitikus aktivitását a készítési mód csak annyiban befolyásolja, amennyiben megváltoztatja a katalizátor felületének nagyságát [4, 5]. A felületegységre vonatkoztatott katalitikus aktivitás értéke azonban

független a fém előállításának körülményeitől. Ezzel szemben különböző oxidok, pl. ZnO- és Cr_2O_3-katalizátorok fajlagos aktivitása és az általuk katalizált reakciók (alkohol-dehidrogénezés, dehidratálás) kinetikai paraméterei jelentős mértékben függnek az előállítás módjától [6, 7]. Ugyanez volt tapasztalható hordozós fémek esetében is [8].

d) A fémek és oxidok katalitikus hatására vonatkozó adatok között mutatkozó jelentős eltérések hozzájárultak ahhoz, hogy a fémek és félvezetők katalitikus hatásának eltérő elméletei alakuljanak ki. A fémkatalízis elméleteiben inkább a geometriai szemlélet dominált [9—11], bár az 50-es években a fémek *d*-elektronjainak a katalitikus hatásban betöltött szerepével kapcsolatban is született több elképzelés [12—15]. A katalízis elektronelmélete azonban elsősorban mégis a félvezető katalizátorokból indul ki [16—20]. A hordozós katalizátorok a katalitikus hatás egy másik felfogását, az „aktív együttesek" elméletét [20—21] generálták.

Mindez jellemzi, milyen messzemenően differenciálódott a katalízis elmélete az 50-es évek elejére. Ugyanakkor a katalitikus hatás jellegzetes ismérve, a reakció kinetikájának szelektív megváltozása változatlan sztöchiometria és termodinamika mellett, a rohamosan növekvő tényanyag által csak további alátámasztást nyert. Ez arra indított minket, hogy kételkedjünk a két katalizátortípus közötti éles különbségekben és tegyük vizsgálat tárgyává azokat a régebbi megállapításokat, amelyeket az előbbiekben felsoroltunk. Az ilyen vizsgálatok elvégzésének a lehetősége előtérbe került azáltal, hogy finomabb, nagyobb teljesítőképességű kísérleti technika alakult ki elsősorban az izotópok és a gázkromatográfia alkalmazása révén.

Vizsgálatainkat fémkatalizátorokkal végeztük*, miután megítélésünk szerint a fémkatalizátorok hatásmechanizmusára vonatkozó elképzelések szorultak elsősorban ellenőrzésre, mert több tekintetben ellentmondottak alapvető fizikai-kémiai meggondolásoknak [22—24]. A kutatások eredményeit és az azokból levont következtetéseket az alábbiakban ismertetjük.

Fémeken lejátszódó katalitikus folyamatok mechanizmusa

Szénhidrogének dehidrogénezése

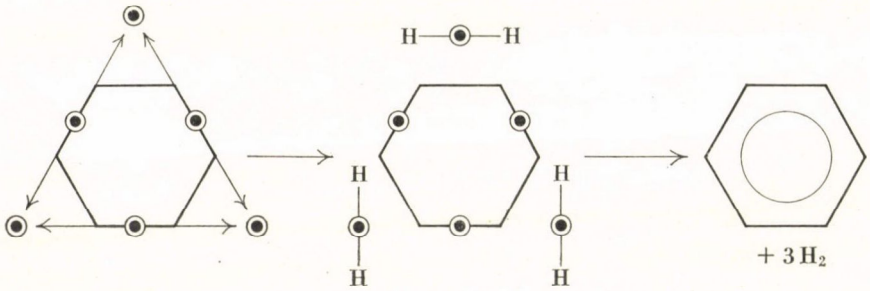
A fémek és fémoxidok katalitikus hatására vonatkozó eddigi kísérletek összevetése során a legnagyobb különbséget a szénhidrogén-dehidrogénezés tekintetében tapasztalhatjuk. A fémek úgyszólván kizárólag a ciklohexán- és dekalin-származékok dehidrogénezését katalizálják [25], míg fémoxidokon —

* Az itt részletezett munkákban részt vettek Babernics L., Guczi L., Kertész L., Paál Z., Sárkány A. és Schächter K., akiknek a szerző ez úton is őszinte köszönetét fejezi ki.

ha magasabb hőfokon is — az 5- és 7-tagú gyűrűk, valamint nyílt láncú szénhidrogének is dehidrogéneződnek [26].

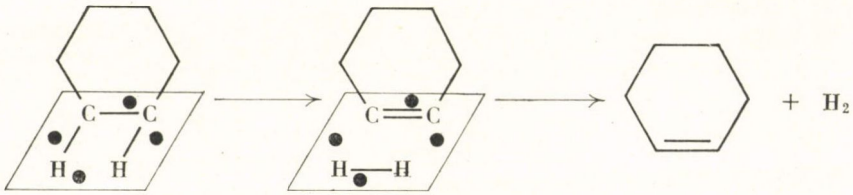
A 6-tagú szénhidrogéngyűrűk dehidrogénezése is jelentős eltéréseket mutat attól függően, hogy fém vagy oxid katalizátorokon játszódik le. Oxidok esetében a reakciótermékek között tetemes mennyiségű ciklohexén és ciklohexadién fedezhető fel [27], fémek esetében viszont kísérleteink kezdete (1960) előtt telítetlen hattagú gyűrűket nem mutattak ki sem a ciklohexán dehidrogénezése, sem a benzol hidrogénezése során.

Ezek a tények vezettek ahhoz a megállapításhoz, hogy a fémeken a ciklohexán dehidrogénezése és a benzol hidrogénezése szextett-mechanizmus szerint játszódik le. Ennek értelmében a hattagú gyűrű lapjával adszorbeálódik a fém felületén és a 6 hidrogénatom egyszerre hasad le (1. ábra).



1. ábra

Ezzel szemben oxidokon ún. dublett-mechanizmus szerint játszódik le a hidro-dehidrogénezés, melynek elemi lépése:



2. ábra

vagyis a gyűrű élével adszorbeálódik, és a hidrogénleszakadás lépésenként megy végbe.

A szextett-mechanizmus feltételezése fémeken rendkívül erőltetettnek tűnik. Maga a síkszerű adszorpció a ciklohexánban igen jelentős feszültséggel jár, hiszen a planáris konformáció többlet energiaigénye mintegy 30 kcal/mól. Ezen túlmenően, 6 hidrogénatom egyidejű lehasadása rendkívüli többletenergiaigényt támaszt. Ilyen és hasonló meggondolások alapján vizsgálatainkat elsősorban annak a kérdésnek tisztázására koncentráltuk, hogy fenntartható-e

a szextett-mechanizmus, vagy esetleg a 6-tagú gyűrűk dehidrogénezése fémeken is dublett-mechanizmus szerint játszódik le.

A reakció első lépése, a ciklohexán-adszorpció mechanizmusának vizsgálata a feladat kiindulópontja.

A kérdés tanulmányozása részletes kinetikai vizsgálatokat tett szükségessé. E vizsgálatok eredményeit az általunk levezetett [28] kinetikai egyenletek alapján dolgoztuk fel, amelyek levezetésénél nem történt feltételezés arra nézve, hogy a folyamat melyik lépése tekintendő sebességmeghatározó lépésnek.

1. táblázat

A ciklohexán-dehidrogénezés részfolyamatainak aktiválási energiája (kcal)*

Katalizátor	CH adszorpció	CH dehidrogénezés	CH= dehidrogénezés
Ni	23	10	8
Pt	28	12	11
Rh	28	10	10

Megállapítottuk, hogy a ciklohexán adszorpció aktiválási energiája Ni-, Pt- és Rh-katalizátorokon 20—30 kcal között váltakozik [29—30], ami az adszorpció aktivált voltára utal. Ezt bizonyítja egyébként a szénhidrogén-adszorpciót jellemző hosszú tartózkodási idő is.

A ciklohexán-adszorpció aktiválási energiája és a hidrogén adszorpciós entalpiája között nem mutatkozott korreláció [30], amiből arra következtethetünk, hogy az adszorpció során nem csupán a ciklohexán hidrogénatomjai lépnek kapcsolatba a felülettel. Ezekből az adatokból azt a következtetést vontuk le [30], más szerzők megállapításaival összhangban [31, 32], hogy a ciklohexán a dehidrogénezés során disszociatív, C—H kötésfelhasadással járó adszorpciót szenved a katalizátor felületén.

Annak tisztázására, hogy az adszorpció során egy (két) vagy több hidrogénatom hasad-e le egyszerre a katalizátor felületéről, hidrogéncsere-reakciókat vizsgáltunk, valamint a ciklohexán-dehidrogénezést izotópnyomjelzéses módszerrel tanulmányoztuk.

Etán hidrogénjeinek trícium- és deutériumcseréjét hasonlítottuk össze [33, 34]. Megállapítottuk, hogy a kicserélődés mértéke és aktiválási energiája gyakorlatilag azonos deutérium és trícium esetében. Ez azt mutatja, hogy a csere sebességét meghatározó folyamat a szénhidrogén adszorpciója, hiszen bármely más esetben izotópeffektust kellett volna észlelnünk.

Az etán és propán hidrogéncseréjének aktiválási energiája nikkelen 20 kcal-nak adódott. Ez közel esik a ciklohexán adszorpciójára kapott értékhez

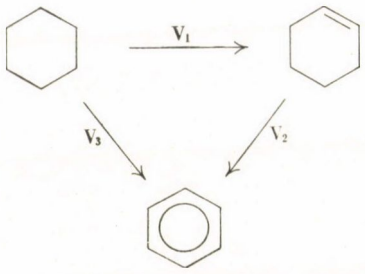
* Itt és a továbbiakban az aktiválási, adszorpciós és kötési energia értékeket kcal egységekben adjuk meg, ami értelemszerűen kcal/mól, illetve kcal/atom egységet jelent.

(23 kcal). A metán hidrogén—trícium-cseréjének sebessége viszont jóval kisebb, mint az etáné, ami az aktiválási energia jóval nagyobb (33 kcal) értékében is kifejezésre jut [35]. Mindezek alapján valószínűsíthető, hogy a ciklohexán dehidrogénezésének első lépéseként két C—H kötés felhasadásával $C_6H_{10}Me_2$ komplex keletkezik.

Előbbi megállapítások helyességét nagymértékben alátámasztják a ciklohexán-dehidrogénezés mechanizmusára vonatkozó nyomjelzéses vizsgálatok eredményei.

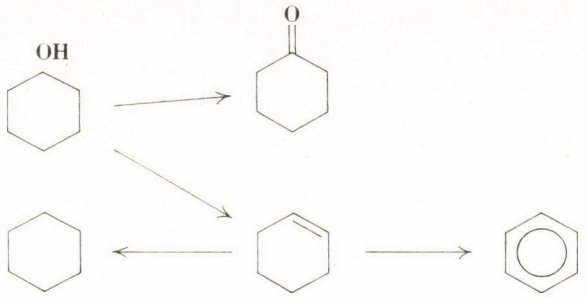
^{14}C-vel jelzett ciklohexán és inaktív ciklohexén elegyek dehidrogénezése során Ni-, Pt- és Rh-katalizátorokon a kondenzátumban radioaktív ciklohexént mutattunk ki [36, 38], ami bizonyította a ciklohexán—ciklohexén-átmenet tényét. Hasonló megállapításra jutottak velünk egy időben BALANDIN és munkatársai [39] szénhordozós rénium katalizátorral.

Ezzel azonban még nem oldódott meg a következő kérdés: a ciklohexén képződése mellékreakció-e, vagy a képződő ciklohexén a reakció köztitermékének tekintendő. DERBENCEV és BALANDIN szerint a ciklohexén a dehidrogénezési reakciónak nem közti terméke, amit a ciklohexánból képződő ciklohexén kis koncentrációja bizonyít. A reakció útját a 3. ábra szemlélteti.



3. ábra

Megállapításunk szerint azonban az izotópösszetétel alapján NEIMAN módszerével számított sebességi értékek nem lehetnek reálisak, miután a ciklohexén deszorpciója a fém felületéről lassúbb, mint a további dehidrogéneződés sebessége. Ezt igazolták a ciklohexanol bomlására vonatkozó eredményeink [40]. Megállapítottuk ugyanis, hogy több fémkatalizátor esetében ciklohexanol konvertálása során — ciklohexanon mellett — közvetlenül benzol és részben ciklohexán képződött, míg ciklohexén csak nyomokban. A reakciósémát a 4. ábra mutatja (az adott kísérleti körülmények között). Miután azonban a benzol és ciklohexán csak a ciklohexanol dehidratációja során képződő ciklohexénből keletkezhet, a ciklohexén hiányára nem adhatunk más magyarázatot, mint azt, hogy deszorpciója jóval lassúbb, mint további hidro-, illetve dehidrogénezése. Az olefinek lassú deszorpcióját bizonyítja az a tény is, hogy az etilén tríciumozására vonatkozó kísérleti adataink szerint



4. ábra

[33], tríciummal „jelzett" etilén csak a katalizátor jelentős dezaktiválódása után jelenik meg a gázfázisban, bár az etilénben igen jelentős mértékű hidrogén—trícium-csere játszódik le, amit a képződő etán tríciumtartalmának mértéke bizonyít.

Mindebből azt a következtetést vontuk le, hogy a ciklohexán-dehidrogénezés első lépéseként a ciklohexán ciklohexénné történő dehidrogénezése játszódik le, de a ciklohexén deszorpciója a katalizátor felületéről lassúbb, mint a további dehidrogénezés sebessége. Bizonyítja a megállapítás helyességét az a tény is, hogy a ciklohexén-dehidrogénezés sebessége — nagyszámú, különböző fémen végzett méréseink tanúsága szerint — jelentősen felülmúlja a ciklohexán-dehidrogénezés sebességét [41, 42]. A ciklohexén-dehidrogénezés és az adszorbeált ciklohexán dehidrogénezésének aktiválási energiája egyébként gyakorlatilag azonos és jóval — 10—15 kcal értékkel — kisebb, mint a ciklohexán-adszorpció aktiválási energiája, ami ugyancsak a felállított mechanizmus helyességét bizonyítja. A ciklohexán- és a ciklohexén-dehidrogénezés sebessége közötti lényeges különbség annak következménye, hogy a ciklohexén sokkal könnyebben adszorbeálódik a fémek felületén, mint a ciklohexán. A π-kötést tartalmazó szénhidrogén nagyobb adszorpciós készségét bizonyítja az is, hogy az etilén hidrogén—trícium-cseréje mintegy 200 °C-al alacsonyabb hőmérsékleten játszódik le, mint az etáné [34, 35].

A ciklohexén további dehidrogéneződésének lépcsőzetes voltát bizonyítja ciklohexadién kimutatása a reakciótermékek között [43]. Mindezen tények alapján a hattagú gyűrűk dehidrogénezésének mechanizmusára vonatkozó vita lezárható azzal, hogy a fémeken, az oxidkatalizátorokhoz hasonlóan, a hidrogén lépcsőzetes lehasadása lehetséges.

Miután a szénhidrogének dehidrogénezése nem a szextett-mechanizmus szerint játszódik le, várható, hogy a hidroaromás gyűrűkön kívül más szénhidrogének is dehidrogénezhetők. Ezt igazolták az öttagú gyűrűkkel végzett vizsgálataink, amelyek során megállapítottuk [44], hogy nikkel-, palládium-, és platina-katalizátoron a ciklopentán és a ciklopentén is dehidrogénezhető. A szextett-mechanizmust cáfolja a 2,7-dibenzil-cikloheptanon izomerizációja

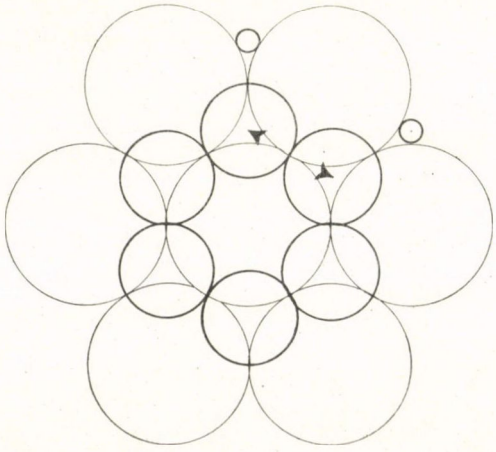
és dehidrogéneződése palládiumon 2,7-dibenzil-troponná [45], valamint a biciklo-(0,3,5)-dekán dehidrogéneződése — ugyancsak palládiumon — azulénné.

Azt kell mondanunk tehát, hogy oxidokon és fémeken a szénhidrogén-dehidrogénezés azonos mechanizmus szerint játszódik le. Az a tény, hogy a fémek elsősorban a hidroaromás vegyületeket dehidrogénezik, annak tulajdonítható, hogy a termodinamikai feltételek csak ezek esetében engedik meg a dehidrogénezést viszonylag alacsony — 300 °C — hőmérsékleten. Viszont 5—600 °C-on, ahol termodinamikailag lehetséges az alifás szénhidrogének dehidrogénezése, a fémkatalizátor, felületének nagymértékű zsugorodása miatt, aktivitását veszíti.

Dehidrociklizáció

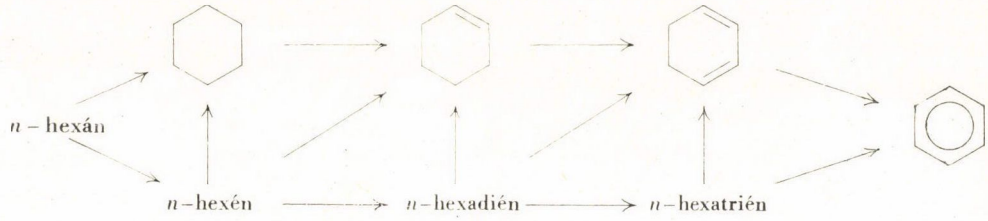
Másik jellegzetes katalitikus szénhidrogénreakció a nyílt szénláncú szénhidrogének aromatizálása dehidrogénezés és gyűrűzárás útján, amely mind oxidokon, mind fémeken lejátszódik [47, 48]. Ezt a reakciót fémeken ugyancsak a szextett-mechanizmus alapján magyarázták eddig [49]. Eszerint az alifás szénhidrogénlánc hat tagja a fématom-szextettek konfigurációjának megfelelően a ciklohexán-gyűrűhöz hasonlóan síkszerűen adszorbeálódik a fémkatalizátor felületén. Így az adszorbeálódó molekula predesztinálja a C—C kötés létrejöttét az 1. és 6. szénatom között (5. ábra). A gyűrűzárást követően megy végbe a ciklohexán dehidrogéneződése.

A gyűrűs szénhidrogének lépcsőzetes dehidrogéneződésének kimutatása szükségszerűen felvetette a dehidrociklizáció szextett-mechanizmusának felülvizsgálatát. Ha ugyanis lehetséges a lépcsőzetes dehidrogénezés a gyűrűk esetében, akkor ennek nem lehet akadálya az alifás szénhidrogének olyan



5. ábra

reakciójának részlépéseként, amely termodinamikailag lehetséges, miután végtermékként aromás szénhidrogén keletkezik. A lehetséges reakcióutakat a 6. ábrán látható séma tünteti fel.



6. ábra

A dehidrociklizáció mechanizmusára vonatkozó vizsgálatainkat Ni- és Pt-katalizátorokkal végeztük. ^{14}C-vel jelzett *n*-hexán és nem radioaktív hexén elegyek dehidrociklizációja során azt tapasztaltuk, hogy a visszamaradó hexén radioaktív, tehát a hexán—hexén-átmenet lejátszódik [50].

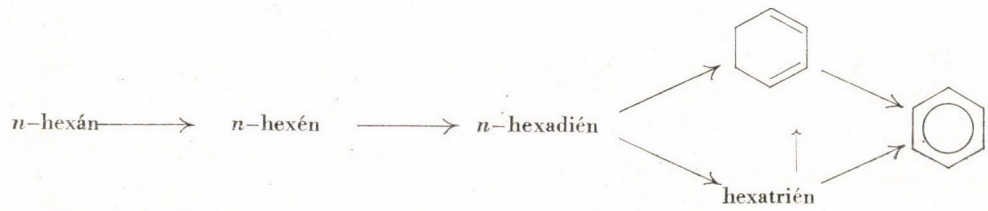
Ezután megvizsgáltuk a ciklohexán-képződés lehetőségét közvetlenül *n*-hexánból. E célból ^{14}C-ciklohexán, nemradioaktív *n*-hexán, valamint *n*-hexán 1-^{14}C és inaktív ciklohexán elegyét konvertáltuk a dehidrociklizálás körülményei között [51]. Az első esetben a visszamaradó ciklohexán fajlagos radioaktivitása a kezdetihez képest változatlan, míg a második esetben a visszamaradó ciklohexán inaktív maradt. Ez a tény cáfolta a *n*-hexán—ciklohexán közvetlen átmenet lehetőségét.

A továbbiakban — hasonló módon — megállapítottuk, hogy hexén—ciklohexán- és hexén—ciklohexén-átmenet katalizátorunkon nem játszódik le.

A hexán és a hexén dehidrociklizációja során minden esetben a benzollal összemérhető mennyiségű hexadién képződését tapasztaltuk. Kinetikai módszerrel megállapítottuk, hogy a hexadién is a dehidrociklizáció közti terméke [43].

A továbbiakban bebizonyítottuk, hogy a *n*-hexadién tovább dehidrogéneződik hexatriénné, amely ciklohexadiénné konvertálódik. Emellett azonban a *n*-hexadién közvetlenül is átalakul ciklohexadiénné, amely — mint azt már régebben megállapítottuk [41] — igen gyorsan dehidrogéneződik benzollá.

Mindezek alapján a *n*-hexán dehidrociklizációja a 7. ábra szerinti reakciósor szerint játszódik le.

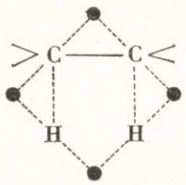


7. ábra

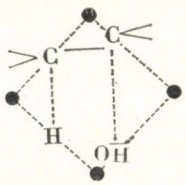
Ez a fémekre vonatkozó dehidrociklizációs mechanizmus gyakorlatilag megegyezik az oxidok esetében nemrégen bizonyított mechanizmussal [52]. Tehát a dehidrociklizáció esetében sem mutatkozik különbség a reakció mechanizmusában fém- és oxid-katalizátorok esetében.

Katalitikus dehidratálás

Az alkoholok katalitikus dehidrogénezésével és dehidratálásával számos szerző foglalkozott. E vizsgálatok alapján a fémeket általában dehidrogénező katalizátoroknak tekintették, míg a dehidratáló-képességet elsősorban az oxidoknak tulajdonították. A fémeken lejátszódó alkohol-dehidratálásra csak néhány közlemény és szabadalmi eljárás volt ismert [53—57].



8. ábra



9. ábra

A szénhidrogén-dehidrogénezés tekintetében kapott eredményeink azt mutatták, hogy a fémeken először felületi képződmény jön létre (8. ábra). Ebből az következik, hogy nem lehet akadálya az alkohol-dehidratálás során kialakuló 9. ábra szerinti felületi képződmény kialakulásának sem geometriai, sem energetikai szempontból. A kötési energia értékekre vonatkozó irodalmi adatok [58] felhasználásával a két felületi komplex képződéshője között a különbség alig néhány kcal-nak adódik. A két reagáló atomcsoport felületigénye között a különbség pedig nem éri el a 20%-ot. Így az alkoholok dehidratálásának fémek felületén nem lehet akadálya.

Kísérleteinket *t*-butil-alkohollal kezdtük [59], majd kiterjesztettük izopropil-alkoholra is. Összesen mintegy 35 különböző, illetve különböző módon készített fémkatalizátoron vizsgáltuk meg az alkohol-dehidratálás lehetőségét [59—62]. E vizsgálatok eredményeképpen megállapítottuk, hogy a fémek majdnem kivétel nélkül katalizálták az alkohol-dehidratálást. A reakció látszólagos aktiválási energiája általában nagyobb, mint az alkohol-dehidrogénezésé és közel esik a ciklohexán aktivált adszorpciójának aktiválási energiájához.

Látható tehát, hogy a fémek és fémoxidok között az alkohol-dehidratálás tekintetében sem mutatkozik éles határ: mindkét típus katalizálja a reakciót. Bár a dehidratálás mechanizmusát fémeken nem vizsgáltuk részletesen, sikerült kromatográfiailag kimutatnunk diizopropiléter képződését. Miután irodalmi adatok szerint az alkoholbomlás oxidokon — legalábbis részben —

éterképződésen keresztül játszódik le [63, 64], az éter kimutatása a fémen lejátszódó reakció termékei között azt a feltételezést engedi tenni, hogy a két katalizátortípus esetében e reakció mechanizmusa sem eltérő.

Összefoglalóan tehát arra a megállapításra juthatunk, hogy a fémek és oxidok hatása között — az általunk vizsgált reakciók esetében — éles határ nem vonható.

A fémkatalizátor természete és a katalitikus hatás közötti kapcsolat

A készítési mód és a katalizátor aktivitása

Mint azt a bevezetőben is hangsúlyoztuk, az ötvenes években, főleg BORESZKOV munkái nyomán olyan kép alakult ki, amely szerint a fémek katalitikus aktivitása — ellentétben az oxidokéval — csak a fém jellegének és a fajlagos felület nagyságának függvénye. Miután azonban ez a megállapítás a katalizátor felületét amúgy is módosító oxidációs folyamatokból adódó kísérleti eredményekre támaszkodott, célszerűnek látszott a megállapítás érvényességének vizsgálata más, a katalizátorfelületet feltehetőleg kevésbé módosító reakciókban.

Ezért tanulmányoztuk a ciklohexán dehidrogénezését, alkoholok bomlását és hidrogén adszorpcióját különböző módon készített nikkelkatalizátorokon [30, 61, 66—69], ciklohexán dehidrogénezését, alkoholok és hangyasav bomlását különböző módon készített kobalt katalizátorokon [65, 70], alkoholok bomlását különböző hőmérsékleten, de azonos reakcióval előállított rézkatalizátorokon [71], valamint a H—T-cserereakciót, különböző hőmérsékleten redukált platina katalizátorokon [72].

E kísérletek eredményei azt mutatták, hogy a készítés módja a fémek katalitikus hatását rendkívül erősen befolyásolja, mind a katalitikus szelektivitás, mind a fajlagos katalitikus aktivitás, mind pedig a reakciók aktiválási energiája tekintetében.

Legnagyobbak a különbségek a kobalt esetében, miután itt a készítés módja a hexagonális és lapcentrált köbös módosulat arányát változtatja. A legaktívabb és legkevésbé aktív kobalton a ciklohexán-dehidrogénezés fajlagos konverziójának aránya 10^4. Nikkelkatalizátorokon ez az arány 10^2. Kétféle módon készített platinakatalizátoron jelentős különbség mutatkozott az etilén- és a propilén-hidrogénezés sebessége és aktiválási energiája, valamint a metánban, etilénben és propilénben lejátszódó H—T-csere sebessége között [72]. A különböző módon készített nikkelkatalizátorok esetében a fajlagos katalitikus aktivitás a szemcseméret függvényében a maximumon halad keresztül [73]. Külön érdekességet képez a réz esete, amelyen az alkoholdehidrogénezés szelektivitása drasztikusan változik: a 250 °C-on redukált

minta 98%-ban dehidrogénez, míg a 470 °C-on redukált minta már csak 40%-ban [71].

A készítési mód jelentős mértékben befolyásolja a katalitikus tulajdonságokon kívül az adszorpciós képességet is: a maximális aktivitású nikkelminta fajlagos hidrogénadszorpciójának mértéke ötször akkora, mint a minimális aktivitású mintáé, a benzol kemiszorpciójára nézve ez az arány háromszoros [74]. Említést érdemel, hogy — míg három minta esetében a benzolkemiszorpció hőmérsékletfüggése maximumon halad keresztül, addig az egyik nikkelmintán ez a maximum nem észlelhető.

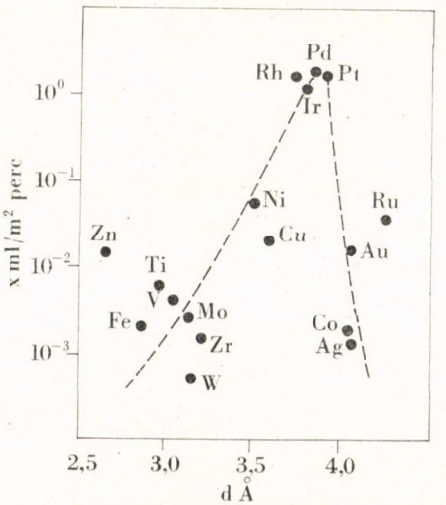
Mindezek a tények azt bizonyítják, hogy a katalizátor-előállítás módja a fémek esetében — az oxidokhoz hasonlóan — rendkívül jelentős mértékben befolyásolja a katalitikus aktivitást.

A fémek jellemző paraméterei és a katalitikus aktivitás közötti korreláció

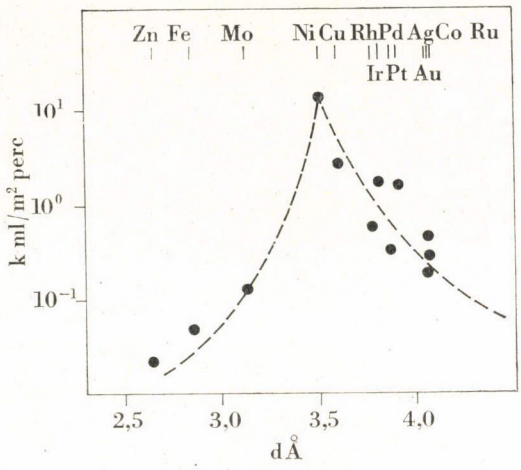
A katalitikus kémia központi problémája annak megállapítása, hogy az anyagok mely tulajdonságai felelősek a katalitikus aktivitásért, vagyis hogy egy-egy elem katalitikus tulajdonságai a Mengyelejev-rendszerben elfoglalt helye alapján megjósolhatók legyenek.

Jelenleg sem a katalitikus folyamatok mechanizmusának ismerete, sem a szilárd testek felületi tulajdonságainak elmélete nem áll olyan fokon, amely e feladat egzakt megoldását lehetővé tenné. A problémát nehezíti az az előzőekben tárgyalt körülmény, hogy a katalitikus aktivitás a kémiai sajátságok mellett nagymértékben függ a készítés módjától.

Ilyen körülmények között a kutatás egyelőre arra szorítkozik, hogy empirikus úton korrelációt állapítson meg a szilárd test egy-egy jellemző para-



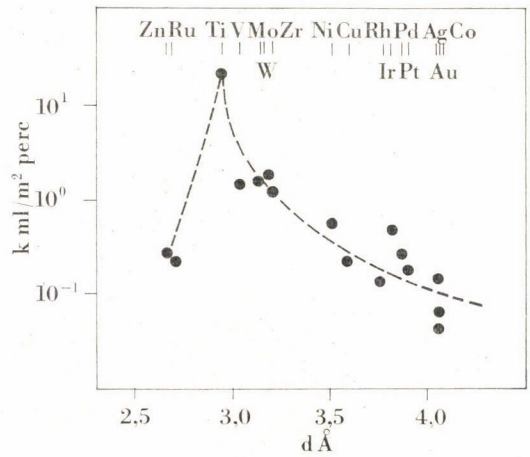
10. ábra



11. ábra

métere és katalitikus aktivitása között. Ezekben az esetekben csupán arról van szó, hogy a szilárd test azon paramétereit keressük, amelyek legszerencsésebben reprezentálják a katalitikus aktivitásért felelős tulajdonságok összességét, vagy döntő részét.

Nagyszámú fémkatalizátorral végzett vizsgálataink egyik eredményeként azt állapítottuk meg, hogy szénhidrogének dehidrogénezése és alkoholok bomlása esetében elsősorban a rácsállandó tekinthető a katalitikus aktivitásért felelős tulajdonságok ilyen reprezentánsának. Ezt mutatja a ciklohexán-konverzió és a fém rácsállandójának párhuzamba állítása (10. ábra). Hasonló jellegű korreláció állapítható meg [41, 61, 62] az alkohol-dehidrogénezés és -dehidratáció esetében is (11., 12. ábrák).



12. ábra

Ilyen összefüggés mutatható ki oxidok esetében is. Így 12 különböző oxidkatalizátor esetében a ciklohexén-dehidrogénezés aktiválási energiája és a fém ionrádiusza között találtak párhuzamot BALANDIN és munkatársai [75]. Lineáris korreláció mutatkozott a tetralin-dehidrogénezés és a ritkaföldfémek rácsállandója között is [76]. Azonos összetételű oxidok esetében az alkohol-dehidrogénezés és -dehidratálás aránya a rácsállandó nagyságának függvénye [77, 78], ami ugyancsak a rácsállandó és a katalitikus aktivitás közötti korrelációt igazolja oxidkatalizátoroknál is.

Megállapítható tehát, hogy mind fémek, mind oxidok esetében a rácsállandó megfelelően reprezentálja azokat a tulajdonságokat, amelyek az adott anyag katalitikus képességét meghatározzák.

Hangsúlyozni kell azonban, hogy itt semmi esetre sem mondhatjuk azt, hogy a rácsállandó az egyetlen, a katalitikus aktivitásért felelős tulajdonság. Mind oxidok, mind fémek esetében kimutatható párhuzam az elektronszerkezeti tényezők és a katalitikus aktivitás között is [11, 79]. Ugyancsak párhuzam mutatkozik egyes termodinamikai tulajdonságok és a fémek dehidrogénező-dehidratáló képessége között [41, 61, 62]. Mégis a rácsállandó jelenleg az a paraméter, amely talán leginkább felhasználható a katalitikus aktivitás szempontjából lényeges tulajdonságok „kollektívájának" képviseletére. Ez annak tulajdonítható, hogy a rácsállandó függvénye az elektronszerkezeti és más térfogati tulajdonságoknak.

A reagáló szubsztrátum atomjai és a katalizátorfelület közötti affinitás

Az oxidok és fémek katalitikus hatásának összehasonlítása szempontjából nagy jelentőségűek a katalitikus reakciók lefutásának energetikai jellemzői. Sajnos, általában nincs mód egy-egy fém és oxidja közötti közvetlen összehasonlításra, hiszen a reakciók közben kiváló hidrogén redukálja azokat az oxidokat, amelyek termodinamikailag nem stabilak a reakció körülményei között (pl. a vas, kobalt, nikkel és a réz oxidjai). A stabilisabb oxidokból előállított fémek viszont könnyen oxidálódnak pl. víz hatására, de előállításuk módja amúgy is annyira eltér a szokványos katalizátor-előállítási módszerektől, hogy az összehasonlítás illuzórikus. Így csak azt vizsgálhatjuk meg, hogy a katalizátorok nagy csoportjánál milyenek a katalizátor—szubsztrátum-kölcsönhatás jellegét jellemző energetikai értékek.

Miután az egyes katalitikus reakciók során a szubsztrátum több különböző atomja lép kapcsolatba a felülettel, a felület—szubsztrátum-kölcsönhatást célszerű egyes atomokra bontva tárgyalni, az aktiválási energia értékekből BALANDIN módszerével [80] számítható kötési energia értékek alapján. Ezeket az értékeket, mint arra régebben rámutattunk [81], csak feltételesen tekinthetjük valóban kötési energiának, de a katalizátor és a szubsztrátum atomjai közötti affinitás jellemzőjeként elfogadhatók.

2. táblázat

„Kötési energia" értékek fémkatalizátorokon
(kcal)

Katalizátor	Q_{HMe}	Q_{CMe}	Q_{OMe}
Fe	50	28	57
Co	52	24	61
Ni	59	21	58
Cu	55	21	62
Ru	58	22	61
Rh	58	22	57
Pd	56	23	54
Ag	55	23	53
Re	54	26	63
Ir	59	22	57
Pt	56	22	55
Au	53	21	59

Saját kísérleti eredményeink alapján kiszámítottuk [82] a $Q_{HK'}$, $Q_{CK'}$ Q_{OK} kötési energia értékeket tizenkét különböző fémkatalizátorra (2. táblázat). Ezeket összehasonlíthatjuk huszonhét különböző oxidon meghatározott [83] és általunk átszámított kötési energia értékkel (3. táblázat). Meg kell jegyezni, hogy mind a fémek, mind az oxidok esetében ugyanazon három reakció (szénhidrogén- és alkohol-dehidrogénezés, valamint alkohol-dehidratálás) aktiválási energiájából történt a kötési energiák számítása.

A két táblázatban szereplő adatok összehasonlításának megkönnyítésére kiszámítottuk az átlagos kötési energia értékeket a két katalizátor típusra (4. táblázat). Az összehasonlításból kitűnik, hogy — a szórást is figyelembe véve — a különbségek igen kicsik. Ez azt mutatja, hogy a fémek és fémoxidok között nincs jelentős különbség a legfontosabb organogén atomok és a katalizátorfelület közötti affinitás mértékében.

A felület—szubsztrátum-kölcsönhatást fémen és oxidon egy esetben sikerült közvetlenül is összehasonlítani: nikkelen és nikkel-oxidon lejátszódó benzol-adszorpció vizsgálata révén. A vizsgálatokat kromatográfiás módszerrel végeztük 100—200 °C hőmérséklet-tartományban.

Megállapítottuk, hogy a benzol adszorpciója a fém és az oxid esetében egyaránt FREINDLICH izotermaegyenletével írható le. Az adszorpciós entalpia maximális értéke a fémen és az oxidon egyaránt 8 kcal-nak adódik.

A reverzibilis adszorpció mellett mind a nikkel, mind az oxidja esetében jelentős mértékű irreverzibilis adszorpció is kimutatható. A reverzibilis és irreverzibilis adszorpció aránya mindkét adszorbens esetében azonos: az irreverzibilis adszorpció — hőmérséklettől és nyomástól függően — a reverzibilisen kötődő benzol 10—20%-át teszi ki.

A nikkelen és nikkel-oxidon lejátszódó benzol-adszorpció jellemzőinek azonos, hasonló volta aláhúzza azt a megállapításunkat, hogy a szubsztrátum

3. táblázat

„Kötési energia" értékek oxidokon
(kcal)

Katalizátor	Q_{HK}	Q_{CK}	Q_{OK}
BeO	43	13	73
Sc_2O_3	52	20	54
TiO_2	51	23	55
U_2O_3	49	23	59
Cr_2O_3	54	23	64
MnO	47	23	51
ZnO	49	23	62
Ga_2O_3	49	20	71
Y_2O_3	49	28	64
MoO_2	55	21	59
La_2O_3	44	14	63
CeO_2	52	17	60
Pr_2O_3	48	10	68
Nd_2O_3	49	14	66
Sm_2O_3	49	16	61
Eu_2O_3	50	13	66
Gd_2O_3	50	13	66
Tb_2O_3	50	13	66
Dy_2O_3	47	12	65
Ho_2O_3	52	14	66
Er_2O_3	51	14	69
Tu_2O_3	50	15	68
Yb_2O_3	49	19	61
Lu_2O_3	49	19	58
WO_{3-x}	49	23	57
ThO_2	50	16	56
$\alpha-U_2O_8$	45	21	65

4. táblázat

Az átlagos „kötési energiák" összehasonlítása

	Fém	Oxid
$\bar{Q}_{HK}$	56 ± 2	49 ± 2
$\bar{Q}_{CK}$	23 ± 2	18 ± 4
$\bar{Q}_{OK}$	58 ± 3	63 ± 4

és a katalizátor közötti affinitás tekintetében a fémek és oxidok között nincs jelentős különbség.

*

Az ismertetett kísérleti eredményekből és az azokból levonható következtetésekből láttuk, hogy a fémek és oxidok katalitikus hatásának jellegében nem mutatkozik éles határvonal, akár a vizsgált folyamatok mechanizmusát,

akár az előélet hatását, a térfogati paraméterek és a katalitikus aktivitás közötti korrelációt vagy a katalizátorfelület és a reagáló szubsztrátum atomjai közötti affinitás mértékét vesszük szemügyre.

Mindez természetesen nem jelenti azt, hogy a két katalizátortípust teljesen azonosnak tekinthetjük. A leglényegesebb különbség valószínűleg abban van, hogy a fémek — talán az aktív centrumok nagyobb koncentrációja következtében — általában alacsonyabb hőmérsékleten katalizálják ugyanazokat a folyamatokat, magasabb hőmérsékleten viszont — részben a zsugorodás, részben az erősebb krakkoló tulajdonságok következtében — gyorsan veszítik aktivitásukat.

A fémek és oxidok katalitikus viselkedésének hasonló jellege kétféleképpen magyarázható. Egyik megközelítés szerint a katalitikus aktivitás hordozói oxidok esetében is a fémionok. Másik magyarázat lehet az, hogy a fémfelületen a katalitikus reakció során a szubsztrátummal történő kölcsönhatás révén félvezető burok képződik, ezért jellemzik hasonló ismérvek a fém- és az oxid-katalizátorok hatását. Bár a felületi félvezető réteg — oxid, karbid vagy hidrid képződése — valószínű, a fématomok szerepének elsődleges voltát ez nem cáfolja.

Annak a megállapításnak a helyességét, amely szerint az oxidok esetében a fémionok az aktivitás hordozói, alátámasztja az a meggondolás [83], hogy ellenkező esetben az alkoholbomlás során peroxidkötés képződne, ami igen valószínűtlen. Ehhez jön az a tény is, hogy a Q_{OK} értékek mind fémek, mind oxidok esetében sokkal közelebb esnek a fém—oxigén kötés energiájához, mint a O—O kötéséhez (35 kcal/atom). A Q_{HMe} értékek ugyancsak a fém—hidrogén kötési energiához esnek közel és jóval kisebbek, mint a Q_{HO} értékek.

Mindebből az a következtetés adódik, hogy lehetséges a katalizátor—szubsztrátum-kölcsönhatást a komplex gyökön belül a központi ion és az ahhoz koordinált társak közötti kölcsönhatás analógiájaként felfogni. Ez magyarázatul szolgál a *d*-elektronoknak a katalízisben tapasztalt kiemelkedő szerepére [12—15].

A fémek és oxidok katalitikus viselkedésének hasonlósága lehetőséget ad arra, hogy a két katalizátortípus hatását azonos nézőpontból szemléljük. Ehhez azonban szükséges még a katalizátorfelület változásainak nyomon követése, a felületi képződmények természetének tanulmányozása. A fémek és oxidok katalitikus hatásmechanizmusának analóg volta ugyanakkor arra utal, hogy van lehetőség a katalízis egységes elméletének kialakítására.

Összefoglalás

Szerző régebbi saját munkái és irodalmi adatok alapján összehasonlító áttekintést ad az oxidokon és fémeken lejátszódó szénhidrogén dehidrogénezés és dehidrociklizáció mechanizmusáról, a két katalizátor típus jellemző paraméterei és a katalitikus aktivitás közötti korrelációról, a H-kat., C-kat., és O-kat. kötések erősségéről oxidok és fémek esetében.

Az adatok alapján az az általános következtetés vonható le, hogy a fémek és oxidok katalitikus hatásának jellemzői között nem állnak fenn éles különbségek.

Summary

A comparative review is made on the basis of the author's earlier communications and literature data as well according some catalytic properties of metalls and oxides. The mechanism of hydrocarbon dehydrogenation and dehydrocyclization, the correlation between bulk properties and catalytic activity, the strength of H-Catalyst, C-Catalyst and O-Catalyst bonds compared for metalls and oxides.

It was made a general conclusion, that there didn't exist any strong, principal difference between the properties of these two types of catalysts.

IRODALOM

1. TRAPNELL, B.: Adv. Catalysis., III. Academic Press, New York 1952, 1. o.
2. BALANDIN, A.: Z. phys. Chem. B **2**, 289 (1929)
3. ROZENGART, M., MORTYIKOV, JE., KAZANSZKIJ, B.: Dokl. Akad. Nauk SSSR **158**, 911 (1964)
4. SCSEGLOVA, O., BORESKOV, G., SZLINKO, M.: Dokl. Akad. Nauk. SSSR **105**, 123 (1955)
5. AVGYEJENKO, M., BORESKOV, G., SZLINKO, M.: Problemi Kinetiki i Kataliza, IX. Izd. AN, Moszkva 1957
6. AGRONOMOV, A.: Vestn. MGU 109 (1951)
7. BALANDIN, A., KUKINA, A.: Dokl. Akad. Nauk. SSSR **64**, 65 (1949)
8. SCHUIT, A., VAN REIJEN, L.: Adv. Catalysis, X. Academic Press, New York 1958, 243. o.
9. BALANDIN, A.: Adv. Catalysis, X. Academic Press, New York 1958, 96. o.
10. GRIFFITH, R.: Adv. Catalysis, I. Academic Press, New York 1948, 91. o.
11. BEECK, O.: Disc. Far. Soc. **8**, 118 (1950)
12. DILKE, M., ELLEY, D., MEXTED, E.: Nature **161**, 804 (1948)
13. DOWDEN, D.: J. Chem. Soc. 242 (1950)
14. BOUDART, M.: J. Am. Chem. Soc. **72**, 1040 (1950)
15. SCHUIT, A.: Disc. Far. Soc. **8**, 208 (1950)
16. PARRAVANO, G., BOUDART, M.: Adv. Catalysis, VII. Academic Press, New York 1955. 50.o.
17. VOLKENSTEIN, F.: Elektronnaja tyeorija kataliza na poluprovodnyika. Fizmatizdat, Moszkva 1960
18. VOLKENSTEIN, F.: Adv. Catalysis, XII. Academic Press, New York 1960, 189. o.
19. HAUFFE, K.: Anyew. Chem. **67**, 189 (1950)
20. LEBEGYEV, W.: Chem. Techn. **10**, 267 (1958)
21. KOBOZJEV, N.: Geterogennüj Kataliz v himicseszkoj promuslennosztyi, Goszhimizdat Moszkva 1955
22. TÉTÉNYI P.: A ciklohexán dehidrogénezés mechanizmusáról. Előadás az MTA Katalízis Munkabizottság ülésén, 1964. október
23. TÉTÉNYI P.: Adszorpció és katalitikus hatás a ciklohexán dehidrogénezés kinetikájában. Doktori értekezés, Budapest 1965
24. TÉTÉNYI P., BABERNICS L., SCHÄCHTER K., PAÁL Z.: Izotópkémiai Kutatások. MTA Izotóp Int. kiadványa, Budapest 1969. 163. o.
25. BOND, G. C.: Catalysis by Metals. Academic Press, London—New York 1962
26. LAZAIER, V., VAUGHEN, I.: J. Am. Chem. Soc. **54**, 3080 (1932)
27. BALANDIN, A., BRJUSZOV, I.: Zh. Obshch. Khim. **7**, 18 (1937)
28. TÉTÉNYI, P., BABERNICS, L., PETHŐ, Á.: Acta Chim. Hung. **28**, 375 (1961)
29. SCHAY, G., TÉTÉNYI, P.: Acta Chim. Hung. **51**, 39 (1967)
30. TÉTÉNYI, P., SCHÄCHTER, K., BABERNICS, L.: Acta Chim. Hung. **42**, 227 (1965)
31. TÉTÉNYI, P., BABERNICS, L., SCHÄCHTER, K.: Acta Chim. Hung. **61**, 367 (1969)
32. GALWEY, A., KEMBALL, C.: Trans. Farad. Soc. **55**, 1959 (1959)
33. GUCZI L., GUDKOV SZ., SHARAN K., TÉTÉNYI P.: Etán katalitikus hidrogéncseréjének és hidrogenolízisének vizsgálata nikkel katalizátoron. Előadás az MTA Katalízis Munkabizottságának ülésén, 1970. február
34. GUCZI, L., SHARAN, K., TÉTÉNYI, P.: Monatshefte f. Chem. közlés alatt.
35. GUCZI, L., TÉTÉNYI, P.: Z. phys. Chem. (Leipzig) **237**, 356 (1968)
36. TÉTÉNYI, P., BABERNICS, L., THOMSON, S.: Acta Chim. Hung. **34**, 335 (1963)

37. TÉTÉNYI P., BABERNICS L.: Előadás a II. Izotópalk. Konferencián, 1961. febr. (OAB IASZ Közlemények **3**, 203 (1962)
38. TÉTÉNYI, P., SCHÄCHTER, K., BABERNICS, L.: Acta Chim. Hung. **58**, 328 (1968)
39. DERBENCEV, J., BALANDIN, A., ISZAGULYANTS, G.: Kinetikai i Kataliz **2**, 741 (1961)
40. TÉTÉNYI, P., SCHÄCHTER, K.: Acta Chim. Hung. **65**, 253 (1970)
41. TÉTÉNYI, P., SCHÄCHTER, K.: Acta Chim. Hung. **50**, 129 (1966)
42. TÉTÉNYI, P., SCHÄCHTER, K.: Acta Chim. Hung. **56**, 15 (1968)
43. PAÁL, Z., TÉTÉNYI, P.: Acta Chim. Hung. **53**, 193 (1967)
44. TÉTÉNYI, P., SCHÄCHTER, K.: MKF **74**, 485 (1968)
45. LEONARD, V., MILLER, L., BERRY, J.: J. Am. Chem. Soc. **79**, 1482 (1952)
46. KOVATCS, E., PLATTNER, P., GÜNTHERD, H.: Helv. Chim. Acta **37**, 983 (1954)
47. KAZANSZKIJ, B., PLATE, A.: Ber. **69**, 1862 (1936)
48. MOLDAVSZKIJ, B., KAMUSER, G.: Dokl. Akad. Nauk. SSSR **1**, 343 (1936)
49. LIBERMAN, A.: Problemü kinetiki i kataliza, VI. Akademknyiga, Moszkva—Leningrád 1949, 245. o.
50. PAÁL Z., TÉTÉNYI P.: Kém. Közl. **28**, 13 (1967)
51. PAÁL, Z., TÉTÉNYI, P.: Acta Chim. Hung. **55**, 273 (1968)
52. ROZENGARDT, M., MORTIKOV, G., KAZANSZKIJ, B.: Dokl. Akad. Nauk. SSSR **166**, 619 (1966)
53. SENDERENS, J. B.: Ann. Chim. Phys. Ser. **25**, 449 (1912)
54. Francia szab. 864 475 (1941. április 28.)
55. Német szab. 1 060 376 (1959. július 2.)
56. NIWA, M.: Nippon Kagaku Zasshi **79**, 445 (1958)
57. KOTELKOV, N.: Zh. Prikl. Khim. **29**, 1585 (1956)
58. KOTTRELL: The Strengths of Chemical Bonds. Butterworths, London 1954
59. SCHÄCHTER, K., TÉTÉNYI, P.: Acta Chim. Hung. **46**, 229 (1965)
60. TÉTÉNYI, P., CHÄCHTER, K.: Acta Chim. Hung. **56**, 141 (1968)
61. TÉTÉNYI, P., SCHÄCHTER, K., BABERNICS, L.: Acta Chim. Hung. **43**, 387 (1965)
62. TÉTÉNYI P., SCHÄCHTER K.: Izotópkémiai Kutatások MTA Izotóp Int. kiadványa, Budapest 1969, 117. o.
63. TPOCSIJEVA, K., JUN PIN, K., SZMIRNOVA, I.: Poverhnosztnüje himicseszkije szojegyinyenyija i ih rol u javlenyijah adszorbcii. MGU. Moszkva 1957, 311. o.
64. BALANDIN, A., ISAGULYANTS, G., POPOV, E., DERBENCEV, J., VINOGRADOV, Sz.: Izv. Akad. Nauk SSSR OHN 233 (1958)
65. TÉTÉNYI, P., SCHÄCHTER, K.: Acta Chim. Hung. Közlés alatt
66. TÉTÉNYI, P., BABERNICS, L., GUCZI, L., SCHÄCHTER, K.: Acta Chim. Hung. **40**, 387 (1964)
67. TÉTÉNYI, P., GUCZI, L.: Acta Chim. Hung. **41**, 383 (1964)
68. TÉTÉNYI, P., SCHÄCHTER, K., BABERNICS, L.: Acta Chim. Hung. **42**, 325 (1965)
69. TÉTÉNYI, P.: Acta Chim. Hung. **45**, 101 (1965)
70. TÉTÉNYI, P., KERTÉSZ, L., SCHÄCHTER, K.: Acta Chim. Hung. Közlés alatt
71. TÉTÉNYI, P., TÓTH, L.: Acta Chim. Hung. Közlés alatt.
72. GUCZI L., BABERNICS L.: Izotópkémiai kutatások. MTA Izotóp Int. kiadványa, Budapest 1969, 137. o.
73. TÉTÉNYI P.: Előadás az MTA Katalízis Munkabizottság ülésén, 1970. február
74. TÉTÉNYI, P., BABERNICS, L.: J. Catalysis **8**, 217 (1965)
75. TOLSZTOPJATOVA, A., NAUMOV, V., BALANDIN, A.: Zh. Fiz. Khim. **38**, 1622 (1964)
76. TOLSZTOPJATOVA, A., BALANDIN, A.: Dokl. AN **138**, 1365 (1961)
77. RUBINSTEIN, A., PRIBÜTKOVA, N.: Izv. AN OHN 509 (1945)
78. RUBINSTEIN, A., AKIMOV, V., SZLINKIN, A.: Izv. AN OHN 229 (1958)
79. BATTA, I., BÖRCSÖK, S., SOLYMOSI, F., SZABÓ, Z.: 3rd Int. Congr. Catalysis. Vol. II. North. Holl. Publ. Co. Amsterdam 1965, 134 o.
80. BALANDIN, A.: Zh. Obshch. Khim. **16**, 793 (1946)
81. TÉTÉNYI P.: MTA Kém. Tud. O. Közl. **21**, 33 (1964)
82. TÉTÉNYI, P.: Acta Chim. Hung. **54**, 267 (1967)
83. BALANDIN, A.: Szovr. Szoszt. Mult. Teorii Get. Kataliza. Nauka, Moszkva 1968

Kémiai Közlemények 36. kötet 1971 p. 77—100

A FORRÓ GYÖK HIPOTÉZISRŐL

(Székfoglaló előadás, 1971. január 11.)

TÜDŐS FERENC

az MTA levelező tagja

(Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest)

A forró gyök hipotézis [1] szerint a reakció során felszabaduló reakcióhő — meghatározott körülmények között — aktív szerepet játszhat, befolyásolja a reakció további lefutását. A célból azonban, hogy a hipotézis szükségességéről meggyőződjünk, célszerű a kutatások menetét kronologikusan követni.

Laboratóriumunkban másfél évtizede foglalkozunk a gyökös polimerizáció inhibíciókinetikai vizsgálatával. Mint ismeretes, reakcióképes inhibitorok jelenlétében a polimerizáció mindaddig csökkent (retardált) sebességgel megy, amíg az inhibitor a rendszerből teljesen el nem használódik. Ezt követően azonban a folyamat — ha másodlagos effektusok nem lépnek fel — „normális", stacionárius sebességgel megy tovább. Ez a kinetikai viselkedés jól látható az 1. ábrán, ahol a vinil-acetát iniciált polimerizációjának konverzió—idő összefüggéseit ábrázoltuk, kis mennyiségű sztirol mint inhibitor jelenlétében [2].

Az inhibíció két paraméterrel jellemezhető. A folyamatnak az inhibíciós periódus alatti sebességéből meghatározható az inhibitor relatív reakcióképessége; e kérdéssel ezúttal nem foglalkozunk. Az inhibíciós periódus hosszából viszont az inhibíciós reakció sztöchiometriája határozható meg a következő, egyszerű meggondolás szerint.

Ha az inhibíciós periódus alatt az iniciálás sebessége (W_1) állandó, akkor az inhibíciós idő (t_i) alatt képződött iniciáló gyökök koncentrációja (ΔR):

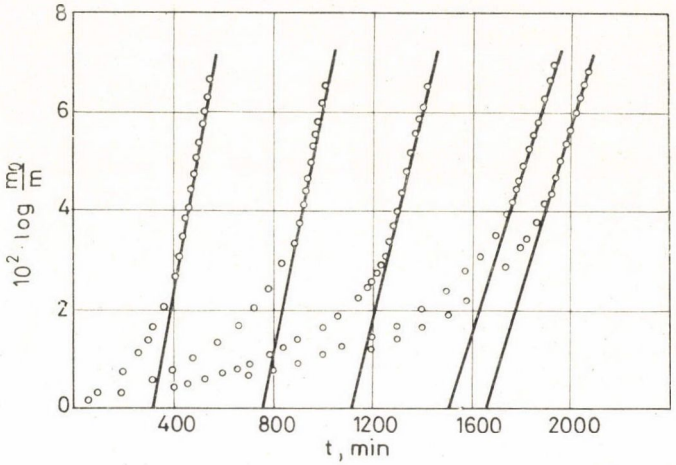
$$\Delta R = W_1 t_i \tag{1}$$

Másrészről, ha az inhibitor kezdeti koncentrációja z_0, és egy inhibitor molekula μ számú szabad gyököt dezaktivál, akkor az inhibitor teljes elhasználódásáig dezaktiválódó gyökök koncentrációja:

$$\Delta R = \mu z_0 \tag{2}$$

A két egyenlet összevonásával:

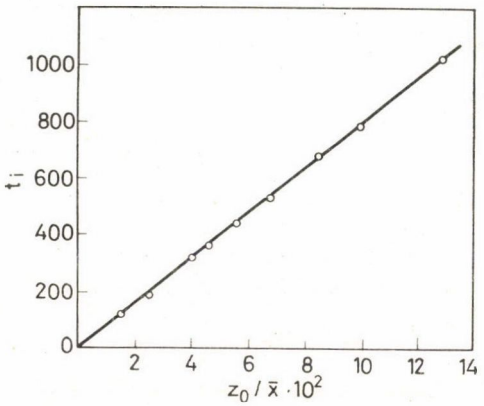
$$t_i = \frac{\mu z_0}{W_1} \tag{3}$$



1. ábra. A vinil-acetát/azo-bisz-izobutiro-nitril (AIBN)/sztirol rendszer konverzió—idő görbéi 50 °C-on

Ez az összefüggés — a kísérleti megfigyelésekkel teljesen egyezően — azt mutatja, hogy az inhibíciós periódus hossza egyenesen arányos az inhibitor kezdeti koncentrációjával és fordítva arányos az iniciálás sebességével. A (3) egyenlet érvényességét szemlélteti a 2. ábra, amelyen az inhibíciós periódus hosszát ábrázoltuk az inhibitorkoncentráció függvényében [3]. Meg kell jegyezni, hogy egyes rendszerekben mellékreakciók is fellépnek, ezek hatását azonban megfelelő módon korrekcióba lehet venni.

Minthogy a (3) egyenlet két paramétert tartalmaz, így abból közvetlenül csak a μ/W_1 hányados határozható meg. Stabilis szabad gyök inhibitor esetén azonban triviális, hogy $\mu = 1$ [3, 4]. Ilyen típusú inhibitorok segítségével tehát



2. ábra. Az inhibíciós periódus hossza az inhibitorkoncentráció függvényében; rendszer: vinil-acetát/AIBN/Banfield gyök/50 °C

1. táblázat

Aromás szénhidrogének sztöchiometrikus koefficiense vinil-acetát és sztirol polimerizációjában, 50 °C-on

No.	A vegyület neve	Vinil-acetát			Sztirol	
		μ_{elm}	μ_{kis}	$\frac{\mu_{kis}}{\mu_{elm}}$	μ_{kis}	$\frac{\mu_{kis}}{\mu_{elm}}$
1	Antracén	2,00	1,14	0,57	0,49	0,24
2	1,2-benzantracén	2,00	1,08	0,54		
3	3,4-benztetracén	2,00	1,05	0,52		
4	Tetracén	2,00	1,09	0,55	0,36	0,18
5	Perilén	6,00	2,03	0,34		
6	3,4-benzpirén	4,00	2,06	0,52		
7	1,2,3,4-dibenzpirén	4,00	1,78	0,45		
8	1,2,4,5-dibenzpirén	4,00	2,44	0,61		
9	Antantrén	3,33	1,70	0,51		
			k. é.:	0,51	k. é.:	0,21
10	9-fenil-antracén	2,00	1,94	0,97		

meghatározhatjuk az iniciálás sebességét az adott konkrét rendszerben (monomer/iniciátor/hőmérséklet). Ha viszont az adott rendszerre az iniciálási sebesség ismert, akkor az inhibíciós periódus hosszából már az adott inhibitor sztöchiometrikus koefficiensét határozhatjuk meg.

Ez irányú kutatásaink során több monomer (sztirol, vinil-acetát, metil-metakrilát, akril-nitril) polimerizációját vizsgáltuk rendkívül nagyszámú, különböző típusú inhibitor jelenlétében (aromás szénhidrogének, vinil-monomerek, aromás nitro- és nitrozovegyületek, kinonok, fenolok, aromás aminok stb.).

A kísérleti adatok mélyebb analízisével a következő, látszólag egymásnak ellentmondó szabályszerűségek állapíthatók meg:

1. Az inhibíciós elemi reakció szigorúan zérusrendű folyamat, azaz $-dz/dt \neq f(z)$, lásd 2. ábra.

2. Molekula-inhibitoroknál általában fennáll a következő egyenlőtlenség (lásd a későbbi táblázatokat):

$$0 \leq \mu_{kis} \leq \mu_{elm}$$

3. A μ_{kis}/μ_{elm} hányados értéke gyakran független az inhibitor szerkezetétől. Ez a viselkedés jól illusztrálható az aromás szénhidrogének példájával (lásd 1. táblázat). A μ_{kis}/μ_{elm} hányados azonban ugyanakkor függ a monomer kémiai természetétől [5].

4. Más vegyületsorozatoknál viszont a helyzet éppen ellenkező, és a sztöchiometrikus koefficiens értéke nagymértékben függ az inhibitor szerkezetétől. Különösen erős függés észlelhető egyes aromás vinil-vegyületek mint inhibitorok esetén, a vinil-acetát iniciált polimerizációjában [2] (lásd 2. táblá-

2. táblázat

Néhány vinil-monomer sztöchiometrikus koefficiense vinil-acetát polimerizációjában, 50 °C-on

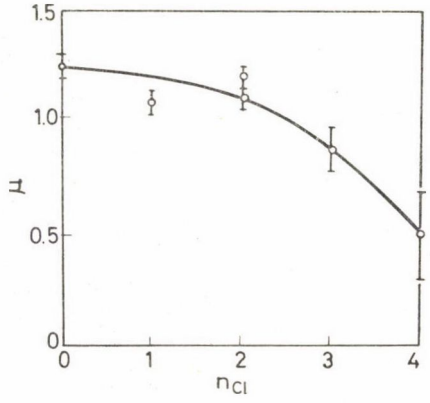
No.	A vegyület neve	μ_{elm}	μ_{kis}	$\frac{\mu_{kis}}{\mu_{elm}}$
1	Sztirol	2,00	0,065	0,032
2	α-metil-sztirol	2,00	0,65	0,32
3	1,1-difenil-etilén	2,00	1,77	0,88
4	1-vinil-naftalin	2,00	0,72	0,36
5	2-vinil-naftalin	2,00	0,183	0,091
6	9-vinil-antracén	2,00	0,975	0,49

3. táblázat

Néhány p-benzo-kinon származék sztöchiometrikus koefficiense sztirol polimerizációjában, 50 °C-on

Inhibitor	μ	
	sztirol	vinil-acetát
Benzo-kinon	1,23	0,33
2-metil-kinon	1,17	0,26
2,5-dimetil-kinon	0,95	0,30
2,6-dimetil-kinon	0,79	0,23
2,3-dimetil-kinon	0,70	0,18
Trimetil-kinon	0,65	0,31
Duro-kinon	— 0,5	0,72
2-*t*-butil-kinon	1,55	—
2,5-di-*t*-butil-kinon	2,00	1,08
2,6-di-*t*-butil-kinon	1,86	1,10

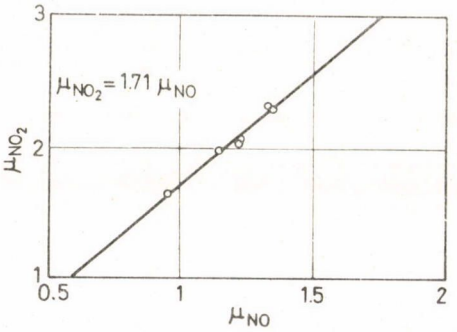
zat). Szubsztituensek bevitele az inhibitormolekulába a sztöchiometrikus koefficiensnek mind a növekedését, mind a csökkenését előidézheti. Ez az effektus különösen jól látszik a sztirol kinonokkal inhibeált polimerizációjában [6]; néhány erre vonatkozó adatot a 3. táblázatban mutatunk be. A sztöchio-



3. ábra. A sztöchiometrikus koefficiens függése a klór-szubsztituensek számától (Rendszer: sztirol/AIBN/klór-kinon/50 °C)

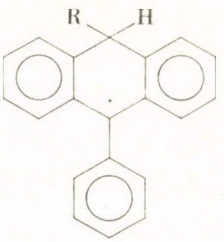
metrikus koefficiens változását a szubsztituensek számának függvényében igen jól mutatják a klór-kinonok (lásd 3. ábra).

A sztöchiometrikus koefficiens értéke a szerkezetileg egymáshoz közel álló inhibitorok sorában szabályszerűen változik a szerkezettel. Egészen szoros, lineáris korreláció figyelhető meg pl. a szubsztituált aromás nitro- és nitrozovegyületek μ értékei között, a vinil-acetát polimerizációjában (lásd 4. ábra) [7].



4. ábra. Szubsztituált aromás nitro- és nitrozovegyületek sztöchiometrikus koefficiensének korrelációja. (Rendszer: vinil-acetát/AIBN/50 °C)

Különösen erős szubsztituens effektus figyelhető meg azon inhibitoroknál, ahol a szubsztituens az intermedier-gyök gyökös centrumán helyezkedik el. Ezen inhibitorok sztöchiometrikus koefficiense megközelíti vagy eléri az elméleti értéket (lásd 9-fenil-antracén (1. táblázat), 1,1-difenil-etilén (2. táblázat), 2,6-di-*t*-butil-kinon (3. táblázat)). A 9-fenil-antracénből gyökös támadásra képződő köztitermék gyök szerkezetét az I. séma mutatja.



I. séma

A felsorolt példák, valamint néhány szubsztituált dibenz-fulvén vizsgálata [8] arra enged következtetni, hogy a sztöchiometrikus koefficiens ilyen arányú növekedésében a szubsztituensek sztérikus effektusa játszik döntő szerepet.

5. Egy és ugyanazon inhibitor esetén a sztöchiometrikus koefficiens értéke nagymértékben függ a monomer reakcióképességétől (vö. 1. és 3. táblázat).

6. A sztöchiometrikus koefficiens, az inhibitor és monomer kémiai természetétől függetlenül, széles hőmérsékleti intervallumban független a hőmérséklettől. E következtetés levonására a 4. táblázatban szereplő adatok nyújtanak alapot.

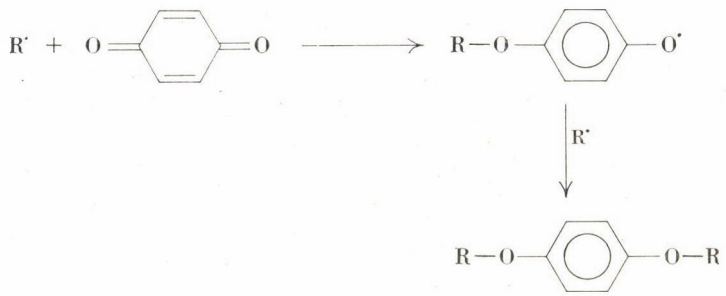
4. táblázat

A sztöchiometrikus koefficiens hőmérséklet-függése néhány rendszerben

Hőmérséklet	Rendszer			
	sztirol-tetracén	vinil-acetát-antantrén	vinil-acetát-antracén	vinil-acetát-1,1-difenil-etilén
20	—	—	1,04	1,65
30	—	—	1,01	1,90
40	0,37	1,81	1,00	1,82
50	0,35	1,70	1,14	1,77
60	0,33	1,91	1,07	1,86
Átlagérték:	0,35	1,81	1,05	1,80

7. Sztöchiometrikus anomáliák nemcsak gyökaddíciós reakciókban, hanem gyökös cserereakciókban is fellépnek [9], bár az effektus kisebb mértékű.

A molekula-inhibitorokkal kapcsolatos vizsgálataink során az alapvető problémát ezen anomális sztöchiometrikus adatok értelmezése jelentette. Könnyen belátható ugyanis, hogy ha egy molekula-inhibitor egyértelműen csak láncvivő gyökökkel reagál, akkor a sztöchiometrikus koefficiense az inhibíciós lépések számával azonos, egyszerű páros szám, mint azt az alábbi, kinonokra feltételezett reakcióséma mutatja. Ha a sztöchiometrikus koefficiens értéke ettől eltérő, szükségszerűen fel kell tételezni vagy azt a lehetőséget, hogy az inhibitor *a)* nem azonos sztöchiometriájú parallel reakciókban reagál a láncvivő gyökökkel, vagy pedig azt, hogy *b)* az inhibitorból képződő köztitermék-gyökök a láncvivő gyökökön kívül a rendszer más komponenseivel is reakcióba léphetnek.



II. séma

Kísérleti eredményeink alapján arra a megállapításra jutottunk, hogy a megvizsgált nagyszámú molekula-inhibitor szinte mindegyikénél tapasztalható sztöchiometrikus anomália egységes okra vezethető vissza, az előbbi két lehetőség közül tehát az egyiket el kell vetnünk.

Az inhibitorok reakcióképességében mutatkozó törvényszerűségek, amelyekre most nem térhetünk ki, arra engednek következtetni, hogy az inhibíciós reakció — az inhibitorok eltérő kémiai szerkezetétől függetlenül — egyetlen elemi kémiai folyamat, nem pedig különböző mechanizmusú, párhuzamos reakciók összessége. Parallel reakciók feltételezése a sztöchiometrikus koefficiens módszeres vizsgálatánál általában ellentmondásra vezetett.

Következésképpen a sztöchiometrikus koefficiensre vonatkozó sajátos megállapítások csak az inhibitor-molekula és a láncvivő gyök addíciója révén képződő köztitermék-gyök további reakcióival hozhatók kapcsolatba. Az észlelt sztérikus effektusok is egyértelműen ezt a magyarázatot támasztják alá.

Ha az inhibíciós reakció egyetlen elemi reakció, akkor a reakció eredményeképpen képződő gyöknek is egységesnek kell lennie kémiai szerkezetét illetően. A sztöchiometrikus koefficiensre vonatkozó adatok azonban arra mutatnak, hogy a képződő gyök két formában létezhet:

a) egy reakcióképes formában, amely könnyen reakcióba lép a monomer kettőskötésével, minek következtében R'-típusú láncvivő gyök képződik vissza (láncregeneráció), valamint

b) egy nem reakcióképes formában, amely a monomerrel már nem képes reagálni; ez a forma azután aktiválási energia nélkül reagál egy további polimergyökkel, és iners végtermékké alakul át (ez a tulajdonképpeni inhibíció).

Minthogy a köztitermék gyök két formája között kémiailag nem tehetünk különbséget, így azt kell feltételeznünk, hogy a különbség fizikai, pontosabban energetikai. Ezt az energetikai különbséget csak az inhibíciós reakcióban felszabaduló energia okozhatja, amely — addíciós reakcióról lévén szó — transzlációs energiává nem alakulhat át és így potenciális energia formájában kell megjelennie. Mindezek alapján a teljes reakcióséma a következő egyenletekkel adható meg:

$$R^{\cdot} + Z \rightarrow R{-}Z^{*}\,, \quad (k_5)\,, \tag{4}$$

ahol a csillag az energiafelesleget jelzi; a képződő reakcióképes köztitermék gyök (a továbbiakban a „forró" gyök) vagy láncreakcióba lép:

$$R{-}Z^{*} + M \rightarrow R{-}Z{-}M^{\cdot} = R^{\cdot} \quad (k_6^{*}), \tag{5}$$

vagy pedig, monomer molekulákkal „szerencsétlenül" ütközve, elveszti az energiafeleslegét:

$$R{-}Z^{*} + M \rightarrow R{-}Z^{\cdot} + M \quad (k_8^{*}) \tag{6}$$

minek következtében reakcióképessége is csökken („hideg" gyök). Ezt tehát a következő reakció követi:

$$R{-}Z^{\cdot} + R^{\cdot} \rightarrow R{-}Z{-}R\,. \quad (k_5') \tag{7}$$

Megjegyzendő, hogy elvileg az alábbi reakció sem zárható ki:

$$R{-}Z^{\cdot} + M \rightarrow R^{\cdot}, \quad (k_6) \tag{8}$$

amely a hideg gyökök regenerációját eredményezi. E reakció lejátszódása azonban mind retardálásnál, mind inhibíciónál jellemző eltéréseket ad az egyszerű inhibíció makrokinetikai törvényeitől és így könnyen kimutatható. A hideg gyökök regenerációja — egy-két speciális esettől eltekintve — olyan lassú, hogy különösebb hiba nélkül elhanyagolható. A (8) reakció lassúsága azzal kapcsolatos, hogy ennek aktiválási energiaigénye nagy: méréseink szerint a szemikinongyök + sztirol reakció esetén ennek értéke $E_6 = 9{,}4 \pm 2{,}5$ kcal/mól, nitrozovegyületeknél pedig $E_6 = 13$ kcal/mól.

Az előző reakcióséma (4) és (5) reakciója során tehát elhasználódik egy inhibítor-molekula, a makrogyökök száma viszont végeredményben nem változik. E reakcióút sztöchiometrikus koefficiense tehát zérus. A (4), (6) és (7) konszekutív reakciósorozatban pedig egy inhibitor-molekula és két láncvivő gyök használódik el, tehát itt a sztöchiometrikus koefficiens értéke kettő. A forró gyök „lehűlésének" valószínűsége (α) nyilván az (5) és (6) reakció egymáshoz viszonyított sebességétől függ:

$$\alpha = \frac{k_8^*}{k_6^* + k_8^*} \leq 1\,. \tag{9}$$

Ennek felhasználásával a sztöchiometrikus koefficiens értéke kétlépéses inhibíciónál:

$$\mu = 2\alpha\,.$$

A fenti reakciósémából természetesen minden további nélkül kiadódik a kísérletileg megállapított $\mu = \mu_{kis} \leq \mu_{elm}$ egyenlőtlenség. Természetes értelmezést kap az a kísérleti megállapítás is, hogy a sztöchiometrikus koefficiens független a hőmérséklettől. A (9) összefüggésben szereplő sebességi állandók ugyanis a számottevő energiakészlettel rendelkező forró gyök reakcióihoz tartoznak. Minthogy e reakciók nem igényelnek külső aktiválást, így nyilván e konstansok hányadosa is független a hőmérséklettől.

A forró gyök hipotézis fizikai alapjai

A kísérleti adatok értelmezésére az előbbi reakciósémában ahhoz a hipotézishez kellett folyamodnunk, hogy az inhibíciós reakció eredményeképpen forró gyök képződik, amely még energiafeleslegének elvesztése előtt reakcióba léphet. E hipotézis kapcsán egy sor kérdés merült fel, amelyekkel részletesebben kell foglalkoznunk.

Az inhibíciós elemi reakció, mint a reakcióképességi vizsgálatokból kitűnik, mindössze jelentéktelen aktiválási energiát igényel. Ez nyilván csak abban az esetben lehetséges, ha a reakció számottevően exoterm. Közelítő számításaink szerint e reakciók entalpiája valóban nagy: $\Delta H = -20 \div -50$ kcal/mól. E reakció eredményeképpen felszabaduló energia további szerepére vonatkozóan, nagyszámú irodalmi kísérleti vizsgálat és elméleti számítás analízisével, a következő megállapításra jutottunk:

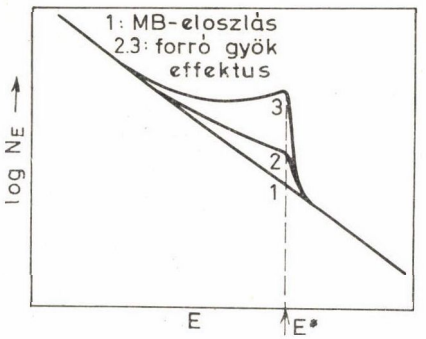
1. A polimer gyök és az inhibitor molekula addíciós reakciója során felszabaduló jelentős energia a képződő köztitermék gyökben marad. Ez az energia a részecske rezgési szabadsági fokainak gerjesztésére fordítódik. A reakció eredményeképpen az inhibitor-molekula konjugációs viszonyai és így a megfelelő kötéstávolságok jelentősen megváltoznak, így kézenfekvő, hogy az energiafelesleg alapjában véve ezen szabadsági fokok gerjesztésére használódik fel, azaz a köztitermék gyök végcsoportja gerjesztődik.

Ez a jelenség kísérletileg közel négy évtizede ismert. Elsősorban POLÁNYI és SCHAY vizsgálatai [10] során váltak ismertté olyan kísérleti tények, amelyek arra mutattak, hogy az exoterm reakciók hője egyes kicserélődési reakciók során belső energiává (rotációs és főként vibrációs energiává) alakul. E jelenséget két újabb módszerrel (keresztezett molekulaáram [11], ill. infravörös emisszió [12]) az utóbbi időben elmélyülten tanulmányozták.

2. A vibrációsan gerjesztett részecskék termikus egyensúlyba kerülésének sebességét, a relaxáció sebességét alapjában véve az szabja meg, hogy a vibrációs gerjesztés milyen valószínűséggel alakul át transzlációs energiává ütközéskor. E problémát KONDRATYEV [13] analizálta elmélyülten, és kimutatta, hogy ezen energiafajta átadásának valószínűsége lényegesen kisebb, mint a transzlációs, ill. rotációs energiáé. KONDRATYEV szerint ez azzal értelmezhető, hogy a szóban forgó energiafajták közül a rezgési energia kvantáltsága a legnagyobb mértékű, más szóval a vibrációs kvantum értéke viszonylag nagy. Megjegyzem, hogy a harmonikus rezgőmozgás klasszikus mechanikai tárgyalása alapján is belátható, hogy az energiaátadás valószínűségének kicsinynek kell lennie.

Az adott reakciótípusban általában azzal kell számolni, hogy a reakció eredményeképpen egyidejűleg több szabadsági fok gerjesztődik. A forró részecske teljes dezaktiválásához tehát — az előzőek értelmében — sok száz, esetleg több ezer ütközésre van szükség. Következésképpen a forró részecskék élettartama számottevő: 10^2—10^4 ütközés időtartamával egyenlő.

3. Sok oszcillátorból álló rendszer vibrációs energiájának relaxációját elsősorban SHULER és munkatársai [14] vizsgálták. A különböző elméleti számításokból kitűnik, hogy reagáló rendszerben, ha a dezaktiválás sebessége véges, a rendszer eredő (kvázistacionárius) eloszlási függvénye a nagyobb energiák tartományában pozitív eltérést mutat a Maxwell—Boltzmann-eloszlástól [15]. Az energetikai viszonyok merőben kvalitatív szemléltetését az 5. ábrával kíséreljük meg. Az elmondottak következtében a számottevő energiatartalékú forró gyökök kvázistacionárius koncentrációja több nagyságrenddel nagyobb lehet, mint egyensúlyi eloszlás esetén.



5. ábra. Az aktív centrumok energia-eloszlása 1, termikus egyensúly esetén; ill. 2 és 3, forró gyök effektus fellépése esetén nagyobb, ill. kisebb dezaktiválási sebességnél

4. Az aktiválási gát (amely jellegénél fogva potenciális energia és nagyságrendileg többnyire a vibrációs energiák tartományába esik) legyőzéséhez szükséges energiafelesleget a reakciópartnerek kinetikai vagy potenciális energiatöbblete szolgáltatja. A reakciót leíró potenciálfelület nyeregpontja közelében mind a két energiafajta átalakul az aktivált komplex potenciális energiájává. Kézenfekvő, hogy az exoterm reakció során felszabaduló rezgési energiafelesleg a képződő reakcióképes részecske további reakciólépéseiben aktiválási energia forrásként szerepelhet. E jelenséget az utóbbi időben sikerült kísérletileg is kimutatni, számos gázfázisú reakció esetén (részletesen lásd [1]). E vizsgálatok során kitűnt, hogy a rezgési energiafelesleggel rendelkező gyökök vagy molekulák lényegesen nagyobb sebességgel lépnek unimolekulás bomlási vagy izomerizációs reakcióba, ill. bimolekulás addíciós vagy csereréakcióba, mint a megfelelő hideg részecskék. A vibrációs gerjesztést az előző reakciólépés hőeffektusa (ún. kémiai aktiválás) is és fotokémiai gerjesztés is okozhatja.

Forró gyök reakciók lehetősége folyadékfázisban

A rezgési energia relaxációjának a mechanizmusa folyadékfázisban LITOVITZ szerint nem különbözik elvileg a gázfázisúétól, így azt várnánk, hogy hasonló effektusokat folyadékfázisban is észlelhetünk. Ez tehát a forró gyök hipotézis egyetlen nyitott kérdése.

Minthogy folyadékfázisban az ütközések száma több nagyságrenddel nagyobb, mint gázfázisban, így úgy tűnhet, hogy a vibrációs dezaktiválás sebessége is extremálisan nagy és a forró gyökök elvesztik energiafeleslegüket, még mielőtt reakcióba tudnának lépni.

A kérdés ilyen megítélése azonban egyoldalú lenne. Meg kell vizsgálni az addíciós reakció viszonyait is folyadékfázisban. A képződő forró gyök rendkívül reakcióképes környezetben (mintegy „kalitkában") található és élettartama alatt — a szokásos koncentráció-viszonyok esetén — gyakorlatilag csak monomermolekulákkal ütközik. Ezen ütközések száma ugyanolyan mértékben növekszik, mint a dezaktiváláshoz vezető ütközések száma. Pontosabban, egy és ugyanazon ütközésről van szó mind a két esetben. Az ütközések egy része (valamilyen P_6^* valószínűséggel) láncregenerációs reakcióra vezet, az ütközések másik része (valamilyen P_8^* valószínűséggel) vibrációs dezaktiválást eredményez, az ütközések fennmaradó része (valószínűleg döntő többsége) pedig semmiféle változást nem okoz. Az összes ütközések száma tehát a kérdés eldöntése szempontjából teljesen érdektelen, a döntő a két valószínűség, P_6^* és P_8^* viszonya. Ennek megfelelően, a forró gyökök lehűlésének valószínűsége (9) a következő alakban is írható:

$$\alpha = \frac{P_8^*}{P_6^* + P_8^*} \leq 1. \tag{10}$$

A hipotézis következményeinek kísérleti ellenőrzése

Általában szólva, egy kinetikai séma bizonyító ereje önmagában csekély, és csak akkor tekinthető helyesnek, ha a sémából folyó összes következmények igazolhatók kísérletileg.

A sztöchiometrikus koefficiensre vonatkozó, különböző szabályszerűségek jól értelmezhetők a forró gyök hipotézissel. A hipotézis keretei között egyszerűen értelmezhetők olyan jelenségek, mint μ értékének függése az inhibitor szerkezetétől, sztérikus tényezőktől, továbbá az inhibitornak a polimerbe történő beépülésénél észlelt anomáliák. E jelenségek részletes ismertetése helyett itt csak egy körülményre térünk ki.

Ha a sztöchiometrikus koefficiens értéke ténylegesen függ az energiaátadás fizikai folyamatától, akkor azt ki kell tudni mutatni a vibrációs dezaktiválási sebességnek a változtatásával. Ha a rendszerbe kémiailag iners oldószert viszünk be, amely tehát a reakció egyetlen komponensével sem tud reagálni a reakció körülményei között, akkor ezáltal csökkentjük a monomer koncentrációját, és így a láncregenerációs reakció sebességét is, viszont a hűlési folyamat sebességét nem vagy alig változtatjuk. Ilyenkor ugyanis még egy további dezaktiválási folyamatot kell felvennünk, amelyben az oldószer (S) az energia-

átvevő partner:

$$R{-}Z^* + S \rightarrow R{-}Z^{\cdot} + S \quad (k_8'^*) \tag{11}$$

Attól függően, hogy $k_8'^*/k_8^* > 1$, ill. $k_8'^*/k_8^* < 1$, a hűlési folyamat sebessége növekedhet is és csökkenhet is. Ennek megfelelően a sztöchiometrikus koefficiens értékének tömbben, ill. oldatban lejátszódó polimerizáció esetén különböznie kell. A lehűlés valószínűsége ilyenkor:

$$\alpha = \frac{k_8^*\ r^*\ m + k_8'^*\ r^*\ s}{k_6^*\ r^*\ m + k_8^*\ r^*\ m + k_8'^*\ r^*\ s} = \frac{k_8^* + k_8'^*\ s/m}{k_6^* + k_8^* + k_8'^*\ s/m} \tag{12}$$

Könnyen belátható, hogy α értéke nagyobb, mint tömbpolimerizációnál, továbbá, hogy α értéke a hígítás növekedésével az egységhez tart:

$$\lim \alpha = 1$$

$$s/m \rightarrow \infty \tag{13}$$

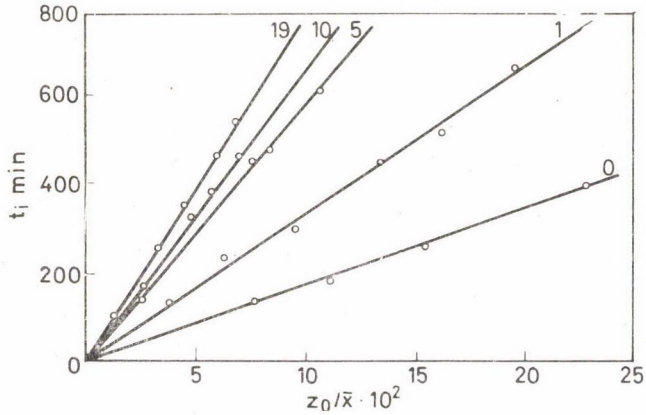
azaz a sztöchiometrikus koefficiens értéke hígításkor az elméleti értékhez tart:

$$\lim \mu = \mu_{\text{elm}}$$

$$s/m \rightarrow \infty \tag{14}$$

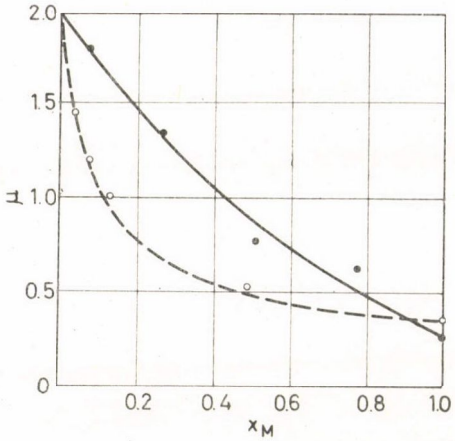
Ezen összefüggések érvényessége kísérletileg könnyen ellenőrizhető. Ilyen irányú vizsgálatainkhoz minden inhibitortípusból 1—2 olyan vegyületet választottunk ki, amelyek sztöchiometrikus koefficiense minimális, másrészt a vegyület reakcióképessége — a kívánatos mérési pontosság elérésére — elég nagy.

Egy ilyen méréssorozat eredményét a 6. ábrán mutatjuk be. A vizsgált rendszer: sztirol/AIBN/tetracén/50 °C, oldószer: benzol. Az egyes görbékhez



6. ábra. Az inhibíciós periódus hossza az inhibitor-koncentráció függvényében, különböző hígításnál. (Rendszer: sztirol/AIBN/tetracén/benzol/50 °C)

különböző s/m paraméter érték tartozik; ennek értékét a görbék mellett feltüntettük. Az ábra egyeneseinek iránytangense $(\mu/2k_1f)$ mint látható, rohamosan növekszik a hígítással, ami μ növekedésére mutat. A sztöchiometrikus koefficiens értékek a monomer móltörtjének (x_M) függvényében ábrázolva általában a 7. ábrán bemutatott görbetípusokat szolgáltatják. Ugyanezen ábrán mutatjuk be a $\mu = f(x_M)$ összefüggést tetrabróm-kinon esetén is. Jól látható, hogy $x_M \to 0$ esetén mindkét inhibitor sztöchiometrikus koefficiense az elméleti kettes értékhez tart. A kihúzott görbéket a (12) elméleti össze-



7. *ábra.* A sztöchiometrikus koefficiens függése a monomer moltörtjétől. (Rendszer: sztirol/AIBN/inhibitor/benzol/50 °C, inhibitor: o — tetracén, ● — tetrabróm-kinon)

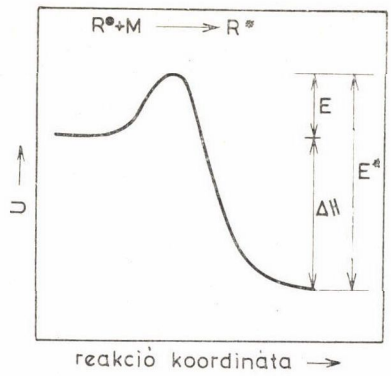
függéssel számítottuk. A kísérleti adatok tehát nemcsak kvalitatíve, hanem kvantitatíve is alátámasztják a feltételezett reakciósémát, ill. az annak alapját képező forró gyök hipotézist.

Megjegyzendő, hogy alighanem ezek a kísérletek a legmeggyőzőbbek a hipotézis helyessége szempontjából. Nehezen képzelhető el ugyanis, hogy iners oldószerek hogyan befolyásolhatják másképpen, mint a fenti sémában szereplő dezaktiválási (azaz fizikai) folyamatokon keresztül egy kémiai reakció sztöchiometriáját.

A forró gyök hipotézis alkalmazása a láncnövekedési reakcióra

Nyilvánvaló, hogy az inhibiciós elemi reakció elvben nem különbözik más exoterm gyökképződési reakciótól. Ha viszont ebben az elemi reakcióban ilyen döntő szerepe van a felszabaduló reakcióhőnek, akkor nehezen tételezhető fel, hogy analóg elemi reakcióknál nem kell hasonló következményekkel számolni. Éppen ezért általános szabálynak látszik, hogy *minden olyan exo-*

term reakció, amelyben aktív centrum képződik, forró részecske képződésére vezet. Könnyen belátható, hogy ebből a szempontból az aktív centrum kémiai természete (szabad gyök, karboniumion, ill. karbanion) közömbös. Valószínűnek tűnik, hogy az effektus azoknál a folyamatoknál játszhat különösen fontos szerepet, amelyek mechanizmusában ezek a reakciólépések állandóan ismétlődnek — tehát a gyökös vagy ionos jellegű láncreakciókban. A forró effektus tényleges fellépésének természetesen további feltételei is vannak, pl. az aktív centrumnak egy vagy több vibrációs szabadsági fokkal kell rendelkeznie, a reakció közegének megfelelő reakcióképességgel kell rendelkeznie stb.



8. ábra. A polimerizáció láncnövekedési elemi reakciójának energetikai viszonyai

Ezen meggondolások alapján megkíséreltük a forró gyök hipotézist a folyadékfázisú polimerizációs reakció többi elemi folyamatára is alkalmazni. A forró gyök hipotézis egyik elemi reakció tárgyalásánál sem vezetett ellentmondásra, sőt teljes értékű magyarázatot adott több olyan jelenségre, amelyet a klasszikus kinetikai tárgyalásmód alapján nem lehetett megnyugtatóan értelmezni.

A polimerizáció legfontosabb részreakciója, a láncnövekedési reakció kielégíti az előző szabály kritériumait. A képződés pillanatában a polimer gyök $E^* = 18 \div 28$ kcal/mól energiafelesleggel rendelkezik, a következő láncnövekedési lépés energiaszükséglete pedig mindössze $E = 6-8$ kcal/mól. Az energetikai viszonyokat a 8. ábra szemlélteti. Ha tehát feltételezzük, hogy *a láncnövekedésben a hideg gyökök mellett forró gyökök is részt vehetnek*, akkor a szokásos egyetlen elemi lépés helyett két reakciót kell felvennünk:

$$R^{\cdot} + M \rightarrow R^* \qquad (k_2) \qquad (15)$$

$$R^* + M \rightarrow R^* \qquad (k_2^*) \qquad (16)$$

általános esetben két „lehülési" reakciót vehetünk fel:

$$R^* + M \rightarrow R^{\cdot} + M \qquad (k_7^*) \tag{17}$$

$$R^* + S \rightarrow R^{\cdot} + S \qquad (k_7'^*) \tag{18}$$

Ebből a sémából a polimerizáció „bruttó" sebességi állandójára (K) a következő kifejezés vezethető le:

$$K = K_\infty \left\{ 1 + \frac{k_2^*}{k_7^* + k_7'^* \, s/m} \right\}, \tag{19}$$

ahol

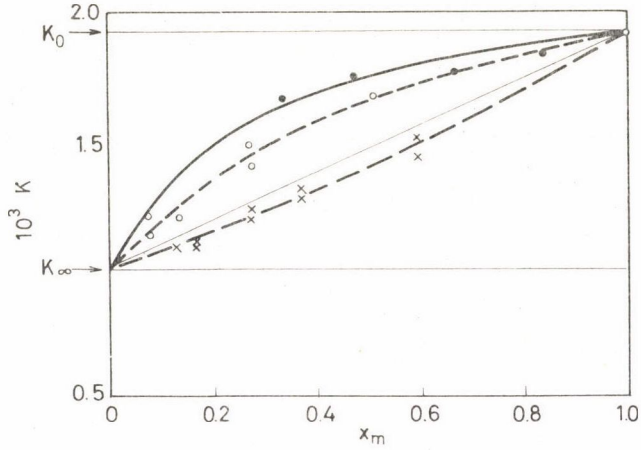
$$K_\infty = k_2 \sqrt{\frac{2k_1 f}{k_4}} \tag{20}$$

A (19) egyenlet azt mutatja, hogy a K állandó értéke a hígítás növelésével csökken. Ennek következtében, ha a polimerizációt iners oldószer jelenlétében végezzük, a polimerizáció sebessége nemcsak a monomer koncentráció csökkenése következtében válik arányosan kisebbé, hanem annak következtében is, hogy a láncnövekedési reakció sebessége a forró gyök hűlési folyamata következtében lelassul, hiszen egyre kisebb lesz a láncnövekedési reakcióban résztvevő forró gyökök hányada. Végső soron tehát azt tapasztaljuk, hogy a polimerizáció sebessége nem arányos a monomer koncentráció első hatványával, mint a korábbi elméletek alapján várható lenne, hanem a reakciónak a monomerre vonatkoztatott rendje egynél nagyobbnak látszik. A klasszikus kinetikai tárgyalásmód ezen a formális megállapításon túlhaladni és okára magyarázatot szolgáltatni nem tudott, bár számos kísérlet történt — egyéb elemi reakciók figyelembevételével is — az eltérő rendűség magyarázatára.

Nagyszámú irodalmi adat, továbbá saját mérés anyagának a (19) összefüggés szerinti feldolgozásával megállapítottuk, hogy a forró gyök hipotézis alkalmazásával nemcsak kvalitatíve kapunk helyes képet a láncnövekedési reakció lefolyásáról, hanem annak kvantitatív leírása is lehetővé válik. A polimerizációs folyamat sebességét különböző iners oldószerekben, különböző monomer koncentrációnál meghatározva azt állapítottuk meg, hogy a K állandó a monomer koncentrációján kívül függ az alkalmazott oldószer koncentrációjától és anyagi minőségétől, végtelen kis monomer koncentrációra extrapolálva azonban K_∞ értékére a (19) egyenletnek megfelelően minden oldószerben közel azonos értéket kaptunk (lásd 9. ábra). Ez az érték a termikus egyensúlyban levő gyökök növekedési reakciójának a sebességét adja meg, ezért kisebb a tiszta monomerben mért sebességi értéknél, ahol a láncnövekedési reakció számottevő hányada az egyensúlyinál nagyobb energiával rendelkező forró gyökökön keresztül játszódik le.

Az iners oldószereknek a különböző elemi reakciók sebességére gyakorolt hatása, úgy véljük, döntő bizonyíték arra, hogy oldatfázisú (elsősorban

szerves) láncreakciókban a láncvivő gyökök nem egyensúlyi energiaeloszlása jelentős mértékben hozzájárul a folyamat kinetikai képének kialakításához. Ily módon a láncvivő gyököknek a reakcióból származó energiafeleslegét, konkrétabban az ez által okozott „forró effektust", e folyamatok kinetikai tárgyalásánál nem lehet figyelmen kívül hagyni.



9. ábra. A polimerizáció bruttó sebességi állandójának függése a monomer moltörtjétől (Rendszer: sztirol/AIBN/oldószer/50 °C; oldószer: ● — benzol, o — *p*-dioxán, x — CCl_4)

A forró gyök hipotézis alkalmazása egyéb elemi reakciókra

A láncnövekedési reakcióhoz hasonlóan megvizsgáltuk a láncátvitel elemi folyamatát is, mivel az erre vonatkozó irodalmi adatok szintén számos ellentmondást tartalmaztak. Így pl. egyes oldószerek láncátvivő hatása nehezen egyeztethető össze kémiai tulajdonságaikkal, valamint a folyamat termokémiájával, mi több, a képződött polimer — a várakozással ellentétben — a láncátvivő molekula megfelelő töredékét sem tartalmazta.

Számításokat végeztünk arra vonatkozóan, hogy a forró gyökök feltételezésével lezajló láncnövekedési reakció esetén hogyan változik a kapott polimer molekulasúlya a monomerkoncentráció függvényében [1]. Azt az eredményt kaptuk, hogy a monomerkoncentráció csökkenésével — mivel a forró gyökök koncentrációja ezzel párhuzamosan csökken — a kapott polimer molekulasúlya olyan irányban változik, amely formailag egy kis sebességű láncátviteli folyamatnak felel meg. Az előbb említett ellentmondások tehát arra vezethetők vissza, hogy ezekben az esetekben láncátviteli folyamat tulajdonképpen nem is játszódik le, az észlelt molekulasúly-csökkenés egyedül a forró gyök koncentrációjának változására vezethető vissza.

A láncátviteli és láncnövekedési folyamatok tanulmányozása után a kopolimerizációs folyamatokat is megvizsgáltuk a forró gyök hipotézis alapján.

Ebben az esetben azonban a helyzet lényegesen bonyolultabb, mivel a két monomert nemcsak reakciópartnernek, hanem egyidejűleg hűtő közegnek is kell tekinteni. Ha ugyanis a két monomer ebből a szempontból lényegesen különbözik egymástól, akkor előfordulhat, hogy a reakcióképességi hányadosok (r_1 és r_2) bizonyos mértékig függnek az összetételtől. Kopolimerizációnál egyes esetekben tényleg megfigyelték ezt a jelenséget, vagyis azt, hogy a reakcióképességi hányadosok értéke egyes esetekben változik iners oldószerrel történő hígításnál. Mindezek a jelenségek a polimerizációs folyamatok klasszikus elképzelései alapján nem interpretálhatók. A kopolimerizáció ilyen jellegű tárgyalásának még csak a kezdetén tartunk, az eddigi eredményekből azonban valószínűnek látszik, hogy az észlelt rendellenességek legalább egy része (elsősorban az iners oldószerek hatása) ugyanezen az alapon értelmezhető.

A reakcióhő szerepe láncreakciókban

A láncreakciók elméletében hosszú ideig alapvető fontosságú volt az az elképzelés, amely szerint a reakcióhő aktív szerepet játszik a folyamat során. A sósavképződésre pl. BODENSTEIN 1916-ban a következő láncnövekedési mechanizmust tételezte fel [16]:

$$Cl_2' + H_2 \rightarrow HCl' + HCl \qquad (21)$$

$$Cl_2 + HCl' \rightarrow Cl_2' + HCl \qquad (22)$$

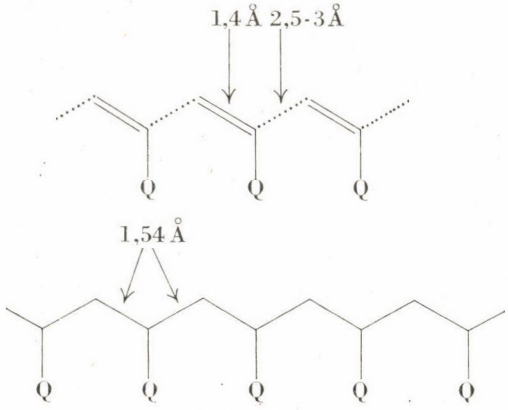
Valamivel később azonban e folyamatot NERNST [17] atomi láncmechanizmussal tudta értelmezni.

A monomolekulás reakciók egyes problémáinak, továbbá a láncreakciók negatív katalízisének értelmezésére CHRISTIANSEN és KRAMERS [18] abból indul ki, hogy a reakció sebességének fenntartásához szükséges aktív molekulákat tulajdonképpen maga a reakció termeli. Ezen elmélet szerint az energiában gazdag végtermék-molekulák ütközéskor — lényegében egyetlen aktusban — átadják energiafeleslegüket a kiindulási molekuláknak. Ez az elképzelés gyorsan elterjedt, és a harmincas évek elején az energialáncokat tartották a láncreakciók tipikus képviselőjének [19, 20]. SZEMJONOV láncreakció-elmélete [21] szerint az egyszerű és láncreakciók között az az alapvető különbség, hogy a „láncreakciókban éppen a reakció hőeffektusa, azaz az egyes kémiai aktusokban felszabaduló energiaadagok szabják meg a láncok kifejlődését és ilyen módon hatást gyakorolnak a reakció sebességére". Ezért SZEMJONOV a stacionárius folyamatok statisztikájának kidolgozását és az energiaátadási folyamatok törvényszerűségeinek beható tisztázását tekintette az elméleti kémia fő vonalának a következő periódusban.

E kutatási program végrehajtása során azonban rendre olyan törvényszerűségek váltak ismeretessé, amelyek az energialáncok koncepciója ellen szóltak. Leginkább az energiaátadás törvényszerűségei teszik kétségessé az energialánc realitását. E törvényszerűségek szerint ugyanis a molekulák energiafeleslegüket csak kis adagokban, egyedi kvantumonként adhatják át valamennyire is számottevő valószínűséggel. Ténylegesen, a továbbiak során sikerült rendre kimutatni, hogy a különböző folyamatok láncvivői anyagi részecskék (atomok, gyökök stb.), azaz a folyamatok nem energia, hanem anyagi láncmechanizmussal rendelkeznek. A legutóbbi időkben már csak egyetlen reakcióban, az ózon fotokémiai bomlásában tételeztek fel energialáncot [22]. E reakcióban láncvivőként O-atomok és metastabilis O_2'-molekulák szerepeltek a feltételezés szerint. BENSON ellenvetése [23] után SCHUMACHER felülvizsgálta a reakciót, és megállapította, hogy a kísérletileg észlelt maximális kvantumhatásfok 2 mól/hν, és ezt az értéket nem befolyásolja iners gázok jelenléte, ill. a hőmérséklet változása [24]. Következésképpen e reakció nem láncmechanizmusú.

Az utóbbi években a figyelem ismét ráirányult a reakcióhő szerepére [25]. Az energialáncok koncepciójának egy érdekes változatát SZEMJONOV újította fel 1960-ban, a polimerizációs folyamatok (de elsősorban a szilárd fázisú polimerizáció) néhány sajátos törvényszerűségének értelmezésére [26].

SZEMJONOV hipotézise szerint a kristályban uralkodó szigorú rendezettség folytán a szilárd fázisú polimerizáció mechanizmusa gyökeresen különbözhet az oldatfázisúétól (lásd III. séma).



III. séma

A szabályosan előrendezett monomer molekulák a polimerizáció szempontjából „félkész terméknek" tekinthetők; ilyen körülmények között a láncnövekedéskor felszabaduló energia (amely feltételezése szerint elektrongerjesztési energia) aktiválja a szomszédos monomer molekulákat, és így a

következő láncnövekedési aktushoz nincs szükség külső aktiválásra. Ezen energialánc eredményeképpen az előrendezett monomer-csomag szinte pillanatszerűen alakul át polimerlánccá. A folyamat lassú stádiumát a besugárzás hatására képződő, kedvezőtlenül orientált gyököknek az első monomer molekulára történő addíciója képezi.

A mechanizmust AGYIROVICS [27] próbálta kvantummechanikailag megalapozni. Számításai szerint az exciton 10^3 m/sec sebességgel halad, minek következtében 10^3 monomer egység polimerizációjához mindössze 10^{-10} sec szükséges. (Összehasonlításként megemlítjük, hogy oldatfázisú polimerizációnál a polimergyökök élettartama nagyságrendileg 1 sec). Elgondolkoztató azonban, hogy ennek ellenére a polimerizáció makroszkopikusan észlelhető sebessége oldat, ill. szilárd fázisban ritkán különbözik egymástól nagyságrendileg.

Ha a lánc növekedése tényleg ilyen sebességgel játszódik le, akkor az a kérdés merül fel, hogy a Szemjonov-féle energialáncot lehet-e egyáltalán láncreakciónak tekinteni. A polimerlánc kifejlődése ugyanis e mechanizmus szerint lényegében egyetlen aktusban (és nem egyedi lépésekben) játszódik le, 10^{-10} sec időtartam alatt. Ez az időintervallum azonban a leggyorsabb bimolekulás reakciók egyetlen lépésének időtartamával (10^{-10}—10^{-11} sec) egyezik meg. Igy ez a mechanizmus egyetlen polimolekulás (vagy multimolekulás) elemi reakciónak is felfogható.

Ha viszont a láncnövekedés nem ilyen gyors, akkor kisebb vagy nagyobb valószínűséggel bekövetkezik a forró köztitermék dezaktiválása is. Minthogy ilyenkor a forró reakciólépések sorozatát hideg lépések szakítják meg, a mechanizmus nem tekinthető többé megszakítás nélküli energialáncnak, hanem a forró gyök hipotézis alapján kialakított növekedési mechanizmus egyik konkrét esetének.

Később SZEMJONOV maga is rámutatott arra, hogy a folyamat lejátszódásához további feltételeknek kell teljesülniük [28]. Minthogy a polimerizáció jelentős kontrakcióval jár, így a folyamat csak akkor lehet pillanatszerű, ha a „kristályon belüli rögzítő erők gyorsan legyőzhetők". Ha ez nem lehetséges, akkor a polimerlánc olyan túlzott megnyújtást szenved, ami esetleg termodinamikailag instabillá teszi. Tegyük hozzá, hogy ilyen nagy mértékű nyújtás (40—60%) energiaszükségletének fedezésére a polimerizációs hő nem is elégséges. A C—C kötés ilyen arányú nyújtásának energiaszükséglete ugyanis 69—102 kcal/mól, aminek a felszabaduló 13—21 kcal/mól polimerizációs hő (vinil-polimerizáció) csak egy töredékét fedezi. A rácserők miatt a láncnövekedés aktiválási energiája is lényegesen nagyobb lehet a szokásosnál. Mindezek a tényezők lassítják vagy egyenesen lehetetlenné teszik a polimerizációt és egyidejűleg növelik az energia disszipációjának valószínűségét.

Még egy további korlátozó megjegyzést kell tennünk. Az utóbbi évtized kutatásai során kiderült, hogy a szilárd fázisban polimerizálható rendszerek jelentős hányadánál a lánc növekedése nem a rácsban (topotaktikus lánc-

növekedés) történik, hanem oly módon, hogy az éppen polimerizálódó monomermolekulák kilépnek az egyensúlyi rácspontból (topoataktikus láncnövekedés). Ilyen körülmények között viszont nincs szó előrendezettségről, ami a Szemjonov-féle mechanizmus előfeltétele.

SZEMJONOV először ezzel a mechanizmussal értelmezte azokat az eltéréseket az Arrhenius-egyenlettől, amelyeket JENYIKOLOPOV észlelt a MMA folyadékfázisú polimerizációjának vizsgálatánál, feltételezve, hogy folyadékfázisban is képződhetnek néhány monomer egységből álló, előrendezett molekulacsoportok. Következő munkájában azonban ezt a magyarázatot elveti: „folyadékfázisban, ahol semmi sem akadályozza az aktivált komplex kialakulását, energialánc nem valósulhat meg", minthogy „nincs félkész termék".

Egyes szilárd fázisú reakciókban valóban úgy tűnik, szerepe lehet a reakcióhőnek. A kristályos azo-bisz-izobutironitril bomlásának első szakaszában (6—10%-os konverzióig) az elméletileg lehetséges fajlagos bomlási sebességnél kb. 5-ször nagyobb sebesség észlelhető [29]. A jelenség azon az alapon látszik értelmezhetőnek, ha feltételezzük, hogy a rekombinációval képződő végtermékmolekulák, melyek energiafeleslege 90 kcal/mól-ra becsülhető, energiafeleslegük egy részét átadják a szomszédos rácspontokban levő molekuláknak, amelyek ily módon gyorsabban bomlanak el. Minthogy azonban e folyamatoknál a végtermék-molekulák szállítják az energiát a kiindulási molekuláknak, ez a folyamat — bár a Szemjonov-féle mechanizmus egyes elemeit is tartalmazza — tipikus Christiansen—Kramers-féle energialáncnak tekinthető.

Annak érdekében, hogy a forró gyök hipotézis helyét megkeressük a különböző láncreakció-elméletek között, célszerű a láncreakciók főbb jellemzőit egymással összehasonlítani (lásd 5. táblázat). Látni fogjuk, hogy a lánc-

5. táblázat

A különböző láncreakció-elméletek főbb jellemzőinek összehasonlítása

Mechanizmus	Energiaeloszlás	Hőmérséklet-függés	Láncvivő	$k_{\text{dezaktiválás}}$	$\frac{dr^*}{dt}$	Határátmenet
Energialánc	nem MB, nem stacionárius	nincs	R*	$k = 0$	$\frac{dr^*}{dt} > 0$	$r^*/r \to \infty$
Forró gyök hipotézis	nem MB, stacionárius	arrheniusi	R· és R*	$0 < k < \infty$	$\frac{dr^*}{dt} = 0$	
Anyagi lánc	MB stacionárius	arrheniusi	R·	$k = \infty$	—	$r^*/r \to 0$

* MB: Maxwell—Boltzmann energia-eloszlás.

reakcióknak a forró gyök hipotézis alapján történő tárgyalása mind a két energialánc koncepciótól, mind az anyagi láncok elméletétől lényegesen eltér.

1. A forró gyök hipotézis szerint, a Christiansen—Kramers-féle energialánctól gyökeres eltérésben nem a reakció végtermékeiben, hanem a láncvivő köztitermékekben koncentrálódott energia hat vissza pozitíven a láncnövekedési reakcióra.

2. Nem elektron-, hanem vibrációs gerjesztéssel számolunk. A reakcióhő aktiváló hatásának értelmezéséhez nem veszünk fel különálló energiacserefolyamatot, minek következtében elesnek mindazon korlátozások, amelyek nagy energiaadagok egyidejű átadási folyamatára érvényesek. Tárgyalásuk abból indul ki, hogy a forró gyökből és monomermolekulából képződő átmeneti komplexum energetikailag is egységes képződménynek tekinthető.

3. Mindkét energialánc-koncepcióból az a kísérletekkel ellentétben álló következtetés vonható le, hogy iners hígítószerek koncentrációjának növekedésével a folyamat sebessége határesetben nullára csökken. Tárgyalásunk szerint a sebesség csak a hideg gyökök (anyagi lánc) által megszabott határig csökken.

4. Mind a két energialánc-koncepció „megszakítás nélküli" energialáncot tételez fel, azaz nem számol a felszabaduló energia disszipálódási folyamatával. Hipotézisünk szerint a „forró" és „hideg" reakciólépések statisztikus rendezetlenségben, felváltva követik egymást a láncban. Ez a különbség az oka annak, hogy a sebesség hőmérsékletfüggése szempontjából alapvetően különböző eredményeket kapunk. A szokásos energialánc elképzelés szerint a sebességnek függetlennek kell lennie a hőmérséklettől, a forró gyök hipotézis viszont normális arrheniusi hőmérsékletfüggésre vezet.

5. Ha a dezaktiválás sebességét tekintjük, akkor megállapíthatjuk, hogy e skála egyik végpontját (a dezaktiválás sebessége zérus) a megszakítás nélküli energialánc, a másik végpontját (a dezaktiválás sebessége végtelen) pedig az anyagi lánc jelenti. A reálisan számításba jövő, véges dezaktiválási sebességtartományt és az ehhez hozzárendelhető, végtelen sok konkrét mechanizmust azonban a forró gyök hipotézis írja le. Miután — elméleti szigorúsággal nézve — a skála két végpontja csak matematikai határeset, fizikailag azonban nem valósítható meg, így a láncreakciók reális mechanizmusát csak a forró gyök hipotézis írja le teljes precizitással. Praktikus szempontból azonban a reális rendszerek többségében elég nagy a dezaktiválás sebessége ahhoz, hogy ezek az anyagi láncok elmélete alapján, kielégítő pontossággal tárgyalhatók legyenek.

Az egyes elméletek alapján felállítható reakciókinetikai összefüggések vizsgálatával megállapítható, hogy a forró gyök hipotézis egyenletei határesetben (végtelen dezaktiválási sebesség) az anyagi láncok megfelelő összefüggéseibe mennek át. A forró gyök hipotézis tehát — mint összetettebb elmélet — teljes mértékben tartalmazza az anyagi láncok egyszerűbb elméletét.

Eltérő a helyzet az energialáncok elméletével annak egyenletei határátmenettel nem kaphatók meg, elemi matematikai okok miatt. A két elmélet közötti „szakadás" fizikailag azzal értelmezhető, hogy a forró gyök hipotézis a forró gyök stacionaritásának

$$\frac{dr^*}{dt} = 0 \tag{23}$$

kialakulását tételezi fel, véges (gyakorlatilag igen rövid) időintervallum alatt. A megszakítás nélküli energialánc elméletében viszont a reakció a

$$\frac{dr^*}{dt} > 0 \tag{24}$$

feltétel miatt soha nem válhat stacionáriussá.

Mindezek alapján az általunk taglalt mechanizmus jogosabban tekinthető nem-Boltzmanni energiaeloszlású anyagi láncnak, mint energialáncnak.

Azon sokrétű kísérleti munkában, amely a forró gyök hipotézis felállításához elvezetett, majd a hipotézis helyességét kísérletileg igazolta, a KKKI következő kutató kollektívája vett részt: Földes Péterné kandidátus és Mohos Béláné (aromás szénhidrogének, vinil-monomerek, aromás nitro- és nitrozovegyületek), Simándi Lászlóné, Aitner Józsefné és Székely Katalin (kinonok, oldószerhatás), Kende Imre kandidátus, Sümegi László és Rockenbauer Antalné (aromás nitro- és nitrozovegyületek, köztitermék gyökök ESR vizsgálata), Simonyi Miklós kandidátus és Kovács Ilona (gyökös cserereakciók vizsgálata), Boros Gyevi Edit kandidátus, Battyáni Jánosné és Ajanidisz Vangeliszné (szilárd fázisú polimerizáció). A további, főként preparatív vizsgálatokat Azori Mária kandidátus, Turcsányi Béla, Heidt János, Jókay László, Zsadon Béláné, Timár Istvánné és Hatvany Józsefné végezte. Odaadó munkájukért valamennyiüknek hálás köszönettel tartozom.

A szerző őszinte köszönetét fejezi ki a Magyar Tudományos Akadémiának, a Kémiai Tudományok Osztályának, valamint az Osztály számos tagjának azért a támogatásért, amely az ismertetett kutatásokat lehetővé tette.

Összefoglalás

Röviden áttekintjük azokat a rendellenes jelenségeket, amelyeket a gyökös polimerizáció inhibíciókinetikai tanulmányozása során tapasztaltunk: a molekula-inhibitorok anomálisan alacsony sztöchiometrikus koefficiens értékeit, valamint e mennyiség függését a különböző kísérleti paraméterektől. Kimutatjuk, hogy a kísérleti tapasztalatok csak úgy értelmezhetők ellentmondásmentesen, ha feltételezzük, hogy a polimer gyök és az inhibitormolekula reakciójában képződő köztitermékgyök kémiai reakcióban vehet részt, mielőtt a reakció során képződött energiafeleslegét elveszítené („forró gyök"). Ismertetjük a forró gyök hipotézis néhány következményének kísérleti ellenőrzését.

Végül tárgyaljuk a láncreakciók azon elméletét, amelyet a forró gyök hipotézis alapján lehet felállítani és e mechanizmust összehasonlítjuk az anyagi láncok ill. az energialáncok klasszikus elméletével.

Summary

We give a brief outline of anomalous phenomena observed during the inhibition kinetical study of radical polymerization: the anomally low of stoichiometric coefficient of molecule-inhibitors as well as the dependence of these values on various experimental parameters. We point out the fact that the experimental data can be interpreted without any contradiction only by assuming that the intermediate radical formed in the reaction of polymer radical with the inhibitor molecule can participate in a chemical reaction before losing its excess of energy formed in the reaction („hot radical"). We give account of the experimental control of some consequences of the hot radical hypothesis.

Finally, we treat that theory of chain reactions what can be established on the basis of the hot radical hypothesis and compare this mechanism with the classical theory of material chains and energy chains, respectively.

IRODALOM

1. Tüdős F.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közleményei **21,** 49 (1964); Acta Chim. Hung. **43,** 397—438 (1965)
   Tüdős F.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közleményei **21,** 191 (1964); Acta Chim. Hung. **44,** 403 (1965)
   Тюдёш Ф.: Рассмотрение кинетики радикальной полимеризации на основе гипотезы горячих радикалов, Изд. Мир, Москва, 1966
2. Tüdős F., Földes P.-né: M. Kém. Folyóirat **72,** 11 (1966); J. Makromol. Chem. **1,** 523 (1966)
3. Berezsnich T., Tüdős F.: M. Kém. Folyóirat **70,** 201 (1964); Vüszokomol. Szojegy. **6,** 1522 (1964)
   Berezsnich T., Tüdős F.: Vüszokomol. Szojegy. **6,** 1529 (1964)
   Tüdős F., Szmirnov, N. I.: Acta Chim. Hung. **54,** 255 (1967)
4. Tüdős F., Fürst V.-né, Azori M.: MTA KKKI Közleményei **3,** 3 (1959); Acta Chim. Hung. **24,** 91 (1960)
5. Berezsnich T., Tüdős F.: M. Kém. Folyóirat **70,** 500 (1964); Acta Chim. Hung. **42,** 149 (1964)
   Földes P.-né, Tüdős F.: M. Kém. Folyóirat **72,** 181 (1966); European Polymer Journal **2,** 219 (1966)
   Tüdős F., Földes P.-né: M. Kém. Folyóirat **72,** 231 (1966); European Polymer Journal **2,** 229 (1966)
6. Tüdős F., Simándi L.-né: MTA KKKI Közleményei **7,** 29 (1962); Vüszokomol. Szojegy. **4,** 1271 (1962)
   Tüdős F., Simándi L.-né: MTA KKKI Közleményei **7,** 47 (1962); Vüszokomol. Szojegy. **4,** 1425 (1962)
   Tüdős F., Simándi L.-né, Azori M.: MTA KKKI Közleményei **7,** 55 (1962); Vüszokomol. Szojegy. **4,** 1431 (1962)
   Simándi L.-né, Tüdős F., Turcsányi B.: M. Kém. Folyóirat **72,** 244 (1966); J. Polymer Sci. **C 16,** 4607 (1969)
   T. L. Simándi, F. Tüdős, B. Mohos: Kinetics and Mechanism of Polyreactions **3,** 129 (1969)
7. Tüdős F., Kende I., Azori M.: MTA KKKI Közleményei **5,** 29 (1961); J. Polymer Sci. **A 1,** 1369 (1963)
   T. Földes-Berezhnykh, F. Tüdős, S. Szakács: Kinetics and Mechanism of Polyreactions **3,** 103 (1969)
8. Földesné, Berezsnich T., Tüdös F., Jókay L., Mohos B.: M. Kém. Folyóirat **76,** 248 (1970); Bulletin of the Polytechnic Institute of Jassy *XIV (XX)*, 221 (1970)
9. Simonyi M., Tüdős F., Heidt J.: M. Kém. Folyóirat **71,** 524 (1965); Acta Chim. Hung. **53,** (1967)
10. Polányi, M., Schay, G.: Z. phys. Chem. **B1,** 30 (1928)
    Bogdandy S., Polányi M.: Z. phys. Chem. **B1,** 21 (1928)

SCHAY, G.: Hochverdünnte Flammen (Monográfia). Bornträger, Berlin 1930
SCHAY, G.: Z. phys. Chem. **B11,** 291 (1931)
POLÁNYI, M.: Atomic Reactions. Williams and Norgate, London 1932
BERGER, I., SCHAY, G.: Z. phys. Chem. **B28,** 332 (1935)
EVANS, M. G., POLÁNYI, M.: Trans. Faraday Soc. **35,** 178 (1939)
11. TAYLOR, E. H., DATZ, S.: J. Chem. Phys. **23,** 1711 (1955)
GREENE, E. F., ROBERTS, R. W., ROSS, J.: J. Chem. Phys. **32,** 940 (1966)
DATZ, S., HERSCHBACH, D. R., TAYLOR, E. H.: J. Chem. Phys. **35,** 1549 (1961)
HERSCHBACH, D. R.: Dis. Faraday Soc. **33,** 149 (1962)
12. CASHION, J. K., POLÁNYI, J. C.: J. Chem. Phys. **29,** 455 (1958); Proc. Roy Soc. **A 258,** 570 (1960)
CHARTERS, P. E., POLÁNYI, J. C.: Disc. Faraday Soc. **33,** 107 (1962)
GARVIN, D., BROIDA, H. P., KOSTKOVSKY, H. J.: J. Chem. Phys. **32,** 880 (1960)
CASHION, J. K., POLÁNYI, J. C.: J. Chem. Phys. **35,** 600 (1961)
CASHION, J. K., POLÁNYI, J. C.: J. Chem. Phys. **30,** 316 (1959)
CASHION, J. K., POLÁNYI, J. C.: J. Chem. Phys. **30,** 317 (1959)
CASHION, J. K., POLÁNYI, J. C.: J. Chem. Phys. **30,** 1097 (1959); Proc. Roy. Soc. **A 258,** 529 (1960)
13. Кондратьев В. Н.: Кинетика химических газовых реакций, Изд. АН СССР, Москва, 1958.
14. SHULER, K. E.: J. Phys. Chem. **57,** 396 (1953)
SHULER, K. E.: J. Chem. Phys. **26,** 454 (1957)
RUBIN, R. J., SHULER, K. E.: J. Chem. Phys. **25,** 59 (1956)
RUBIN, R. J., SHULER, K. E.: J. Chem. Phys. **26,** 137 (1957)
RUBIN, R. J., SHULER, K. E.: J. Chem. Phys. **25,** 68 (1956)
15. FOWLER, R. H., GUGGENHEIM, E. A.: Statistical Thermodynamics (University Press, Cambridge) 1959. XII. fej.
16. BODENSTEIN, M.: Z. Electrochem. **22,** 53 (1916)
17. NERNST, W.: Z. Electrochem. **24,** 335 (1918)
18. CHRISTIANSEN, J. A., KRAMERS, H. A.: Z. phys. Chem. **104,** 451 (1923)
CHRISTIANSEN, J. A.: J. Phys. Chem. **28,** 145 (1924)
19. HINSHELWOOD, C. N.: The Kinetics of Chemical Change in Gaseous System. Clarendon Press, Oxford 1929
20. KASSEL, L. S.: The Kinetics of Homogeneous Gas Reactions. Chem. Catalog. Comp. Inc., New York 1932
21. Семенов, Н. Н.: Цепные реакции. Госхимиздат, Ленинград 1934
22. SCHUMACHER, H. J.: J. Am. Chem. Soc. **52,** 2377 (1930); Z. phys. Chem. **B17,** 405 (1932)
BERETTA, U., SCHUMACHER, H. J.: Z. phys. Chem. **B 17,** 417 (1932)
23. BENSON, S. W.: J. Chem. Phys. **33,** 939 (1960)
24. CASTELLANO, E., SCHUMACHER, H. J.: J. Chem. Phys. **36,** 2238 (1962)
25. DAINTON, F. S.: Abstract of Scientific Papers presented at the XVIIIth International Congress of IUPAC (University of Toronto Press) 1961.
26. Семенов, Н. Н.: Химия и Технология Полимеров. **4,** 196 (1960)
27. Адирович, Э. Н.: Доклады АН СССР 136, 117 (1961)
28. SZEMJONOV, N. N.: Előadás a IUPAC XVIII. Nemzetközi Kongresszusán, Montreal 1961
29. BOROS GYEVI E., TÜDŐS F.: Kinetics and Mechanism of Polyreactions **4,** 127 (1969); European Polymer J. **6,** 1383 (1970)

Kémiai Közlemények 36. kötet 1971 p. 101—124

OLEFINEK SZEREPE A SZÉNHIDROGÉNEK GÁZFÁZISÚ BOMLÁSÁBAN

(Székfoglaló előadás, 1971. február 1.)

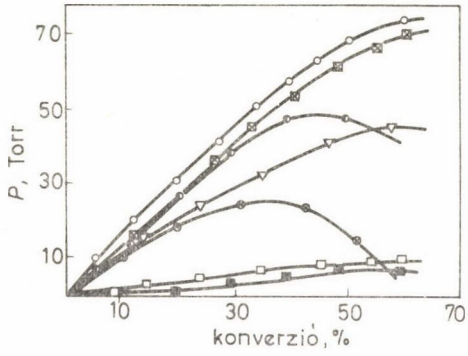
MÁRTA FERENC
az MTA levelező tagja

(József Attila Tudományegyetem Általános és Fizikai Kémiai Tanszéke, Szeged)

A szerves vegyületek gázfázisú bomlásának tanulmányozása különböző inhibitorok jelenlétében régóta áll a reakciókinetikusok érdeklődésének előterében, és e reakciók mechanizmusának tisztázása érdekében igen sok erőfeszítés történt az elmúlt közel 40 esztendő alatt. Noha az inhibitorhatás mechanizmusának alapvető kérdései tekintetében kezdenek az egységes szemlélet körvonalai kibontakozni, az inhibitorok különböző reakciókra gyakorolt hatásának értelmezésében ma is több ellentétes vélemény található az egyes szerzők között. Ez a kísérleti körülményekből adódó okokon kívül alapvetően annak tulajdonítható, hogy hiányzik a kísérletileg tapasztalt jelenségek egységes nézőpontból való értelmezése, sőt az ilyen irányú törekvést több szerző helytelennek is minősíti annak a meggondolásnak alapján, hogy nem lehet az inhibitorhatás olyan egységes mechanizmusát megállapítani, amely minden reakcióra egyformán érvényes. Ez igaz, de nem erről van szó, és közel húsz év alatt végzett kísérleti vizsgálataink és az irodalom tapasztalatainak értékelése alapján számunkra kétségtelennek látszik az egységes nézőpontból való értékelés szükségessége, amely alatt nem a minden reakcióra érvényes egységes mechanizmus kialakítását értjük, hanem a következőt. Közismert dolog, hogy a láncreakciók kinetikai viselkedéséért alapvetően három elemi folyamat felelős, éspedig a lánc iniciálása, a lánc folytatása és a lánc végződése. A szerves vegyületek gázfázisú bomlási reakciói láncreakciók és az inhibitor funkciója az előbbiek alapján abban jelölhető meg, hogy a lánc iniciálása, folytatása és letörése tekintetében — az inhibitor távollétében — kialakult arányokat változtatja meg azáltal, hogy a gyököknek az előbbi lépésekben való részesedési arányát módosítja.

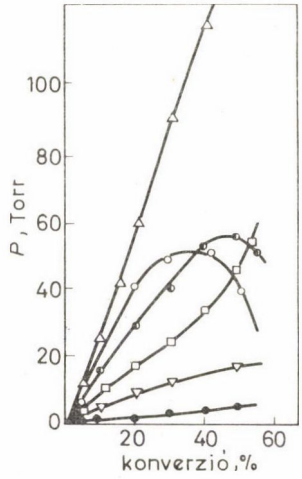
E módosítás jellege és mértéke azonban nagymértékben függ a reagáló szerves molekulák, az inhibitor és az adott rendszerben levő gyökök — az eredeti és az inhibitor reakciói révén keletkezett — koncentrációviszonyaitól, szerkezetétől és reakciókészségétől, ennek folytán az egyes lépések között kialakuló kompetícióktól s mindez azután együttesen következményeként is különféleképpen jelentkezik mind a reakció sebessége, rendje, mind pedig a termékek megoszlásának megváltozásában.

Ezen a felfogáson alapuló kezelésmódot szeretném röviden bemutatni azoknak a kísérleti eredményeknek alapján, amelyeket a propán, *n*-bután, izobután és *n*-pentán bomlásának tanulmányozása során kaptunk.



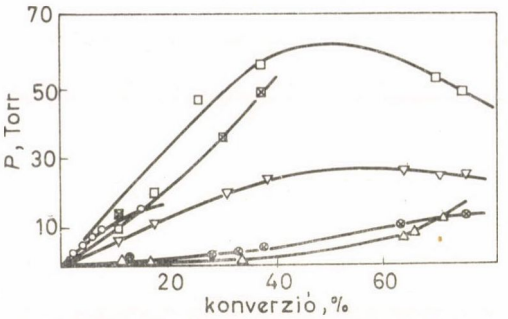
1. ábra. A *n*-pentán termikus bomlásának termék-konverzió görbéi. $P_0 = 200$ Torr, $T = 793$ K, ○ metán, ⊠ etán, ◐ propilén, ▽ etilén, ⊗ butén-1, □ hidrogén, ■ propán

E vegyületek modellként való választását az indokolta, hogy mind a négy szénhidrogén esetében a bomlás termékeként olefin képződik, mely inhibíciót idéz elő, továbbá a H-atomok szerepe az alkilgyökökkel szemben mind a négy esetben különböző. A H-atom szerepének fontossága tekintetében a reakció kezdeti szakaszában a következő csökkenő sorrend állapítható meg: izobután > propán > *n*-bután > *n*-pentán. A termékeloszlás jelentősen változik mind a négy szénhidrogén bomlása esetében, amint ez az 1—4. ábrákból megállapítható. Látszik, és ez is közös vonás, hogy az olefinek kon-



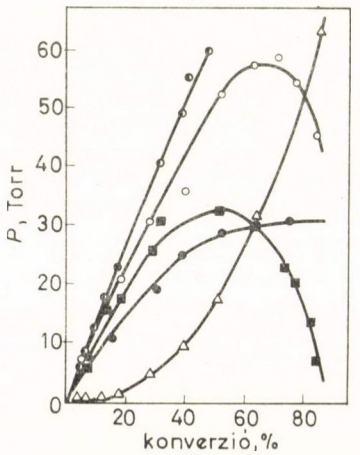
2. ábra. A *n*-bután termikus bomlásának termék-konverzió görbéi. $P_0 = 200$ Torr, $T = 823$ K, △ metán, ◐ etilén, □ etán, ○ propilén, ▽ hidrogén, ● propán

centrációja a konverzió növekedésével maximumgörbe szerint változik. Tendenciaként megfigyelhető, hogy az olefinképződés lelassulásával párhuzamosan a H_2-képződés sebessége is lecsökken. Ez a párhuzam arra utal,



3. ábra. Az izobután termikus bomlásának termék-konverzó görbéi. $P_0 = 200$ Torr, $T = 793$ °K, ⊠ metán, ⊡ butén-1, ○ hidrogén, ▽ propilén, ⊗ etilén, △ etán

hogy az egyik folyamat, amely az olefineket fogyasztja, valószínűleg a H-atom addíciója a kettőskötésre. Mivel a hidrogén parciális nyomása határérték felé tart, míg az olefinkoncentrációk alakulása határozott maximumot mutat és nagy konverzióknál az olefinek részaránya a termékben viszonylag kis értékre csökken, következik, hogy a H-atom-addíció mellett nagyobb konverziónál lényeges szerepet játszanak az alkil gyökök addíciós reakciói is. A H-atom addíció közvetlen bizonyítékának tekinthető bizonyos szekunder termékek megjelenése; mint pl. a propán bomlásánál az etán, a *n*-bután bomlásnál a propán, az izobután bomlásnál az etán és a *n*-pentán bomlásnál a propán.



4. ábra. A propán termikus bomlásának termék-konverzió görbéi. $P_0 = 200$ Torr, $T = 833$ K, ◐ metán, ○ etilén, △ etán, ■ propilén, ● hidrogén

A karakterisztikus különbségek e reakciók kinetikájában az egészen kis konverziók és a nagyobb konverziók tartománya között több okra vezethetők vissza. Ezen okok közül kétségtelenül leglényegesebb az olefinek által okozott inhibíció, amelynek mértéke és jellege a konverzió növekedésével változik. A gyököknek olefinekre történő addícióját inter- és intramolekuláris izomerizációs folyamatok követhetik, amelyek új termékek megjelenését, illetve a termékarányok megváltozását idézhetik elő. Végezetül várható, hogy az olefinek felhalmozódása a rendszerben új lánciniciálási folyamatok végbemenetelének lehetőségét teremti meg. Ezek a reakciók a gyökök eloszlását befolyásolják és ezáltal megváltoztathatják a láncletörés jellegét. Az alábbiakban a fent említett kérdéssel részletesen foglalkozunk.

Iniciálási és letörési reakciók

A paraffinek bomlása iniciálási lépéseinek közvetlen tanulmányozására csak kivételes esetekben adódik lehetőség, mivel az iniciálási reakciók nagyon kevés esetben vezetnek olyan karakterisztikus termékhez, amely nem képződhet a láncfolytatási vagy láncvégződési reakciókban is. Formálkinetikai megfontolások alapján sem várható az iniciálási lépés természetének tisztázása, mivel a szénhidrogén molekula különféle unimolekulás elbomlási reakciói megegyező alakú sebességi kifejezéseket eredményeznek. Ezek alapján feltétlenül szükségesnek látszott megvizsgálni a kompetitív iniciálási reakciók — egyrészt különféle unimolekulás reakciók, másrészt a termék olefinek részvételével végbemenő bimolekulás reakciók — szerepének és jelentőségének kérdését. Ez annál is inkább indokolt, mivel a kérdés részletes vizsgálata ez ideig egyetlen paraffin-pirolízis esetében sem történt meg.

E vizsgálathoz szükséges ismerni a szóba jöhető elemi reakciók sebességi koefficienseit. Ezekre vonatkozóan sajnos csak hiányosan találhatók adatok az irodalomban és a rendelkezésre álló néhány adat megbízhatósága sem kielégítő. Ezért a sebességi koefficiensek meghatározására becslési módszert fejlesztettünk ki, amelyet az alábbiakban ismertetünk.

Unimolekuláris iniciálási reakciók

Az unimolekulás bomlási reakciók aktiválási energiáit termodinamikai adatokból számítottuk ki, feltételezve, hogy a fordított irányú gyökkombinálódási reakciók aktiválási energiája zérus. Ennek a közelítésnek a hibája valószínűleg nem nagyobb 1 kcal/mól-nál.

Az unimolekulás reakciók preexponenciális tényezőinek meghatározására egy szemiempirikus módszert dolgoztunk ki, amely a forgási, belső forgási és rezgési entrópia hozzájárulásoknak az aktiválási folyamat során bekövetkező lényeges megváltozásainak számításán alapul.

Négyféle átmeneti komplex típussal foglalkoztunk, ezeket a következő négy bomlási reakciókategóriához rendeltük:

1. Egyszerű H-atom lehasadás.
2. Alliltípusú gyököt eredményező H-atom lehasadás.
3. Egyszerű alkilgyök lehasadás.
4. Alliltípusú gyököt eredményező C—C felhasadás.

A felhalmozódott kinetikai tapasztalatok alapján a fenti négy átmeneti komplex típusra vonatkozóan néhány feltevéssel éltünk. (Ezen feltevések miatt tekintjük a becslési módszert szemiempirikusnak.) A feltevések egyrészt a felhasadó kötések megnyúlására, másrészt az ún. „kritikus belső szabadsági fokokra" vonatkoznak az átmeneti állapotban. A kritikus belső szabadsági fok alatt értjük az elbomló molekulának azokat a szabadsági fokait, amelyek átmennek a termékrészecskék új szabadságfokaiba (3 transzlációs, illetve 3 transzlációs + 3 rotációs új szabadsági fokkal rendelkeznek a termékek H-lehasadás, illetve poliatomos gyökökre való elbomlás esetén). Az alkalmazott feltevések a következők voltak:

1. Egyszerű H-atom lehasadása esetén „laza" átmeneti komplexet tételeztünk fel, amelyben a felhasadó C—H kötés távolságot kb. 2—3 Å-re vettük fel; reakció-koordinátaként egy C—H nyújtási frekvenciát tekintettünk és a további két kritikus szabadsági fok (a két deformációs rezgés) frekvenciáját az eredeti érték 1/5-ére csökkentettük.

2. Az alliltípusú gyököt eredményező H-atom lehasadási reakciók átmeneti állapotára vonatkozóan az előző pontban megadottakkal szemben a felhasadó C—H kötés távolságára az előbbinél kisebb értéket vettük fel (1,5—2,5 Å) és az eredeti érték 1/4-ére csökkentettük a két kritikus deformációs rezgés frekvenciáját. Feltételeztük továbbá, hogy az allilkarakter részlegesen kifejlődött és ennek megfelelően az átmeneti komplex megfelelő részét C∴C∴C vázként fogtuk fel, amelyben két háromelektronos kötés kapcsolódik egy közös C-atomhoz, 120°-os szöget bezárva.

3. Egyszerű alkillehasadási reakciók „laza" átmeneti komplexében a felhasadó C—C kötést kb. 3,3—4,5 Å-nyire megnyúltnak vettük; a 6 kritikus szabadsági fok közül a C—C nyújtást vettük reakció-koordinátának, szabad belső forgást tételeztünk fel a felhasadó C—C kötés mint tengely körül és négy deformációs rezgés frekvenciáját az eredeti érték egyhatodára csökkentettük.

4. Az alliltípusú gyököt eredményező C—C felhasadási reakciók átmeneti komplexe az alliljelleg részleges kifejlődése miatt az előző típusnál merevebb. Feltételeztük, hogy a komplexben a felhasadó kötés hossza kb. 2,5—3,5 Å; reakció-koordinátaként egy C—C nyújtást vettünk fel, a felhasadó kötés körüli belső forgást szabadnak tekintettük és négy deformációs frekvenciát az eredeti érték 1/3-ára csökkentettük. Az allilvázat a 2. pontban leírtak szerint vettük figyelembe.

A fenti feltevések, valamint az irodalomból vett kötéstávolságok, szögek, belső forgások potenciálgátjai és rezgési frekvenciák ismeretében az aktiválási entrópiák a közismert statisztikus termodinamikai formulák segítségével kiszámíthatók. A konkrét számítások elvégzésekor a fenti négy reakciótípuson belül további alcsoportokat különböztettünk meg a hasadó alkilgyök fajtája (metil, etil stb.) szerint, valamint attól függően, hogy milyen típusú (primer, szekunder, tercier, kvaterner) C-atomról hasad le a H-atom vagy alkil-gyök.

Az Intézetünkben vizsgált egyes szénhidrogének bomlásánál lehetséges unimolekulás iniciálási lépések közül néhány fontosabbra vonatkozóan számított Arrhenius-paramétereket és 10%-os konverziónál a relatív sebességet (a leggyorsabb reakcióra vonatkoztatva) az 1. táblázatban foglaltuk össze. A táblázatban közölt adatokból levonható az a nem váratlan következtetés, hogy a propán C—C felhasadási reakciójával nem összem érhetősebességűek a

1. táblázat

Unimolekulás iniciálási lépések relatív sebességei (R) 10%-os konverziónál
($T = 833$ K, $P_0 = 200$ Torr)

Szénhidrogén	Reakciók	lg A	E	lg k	R
Propán	$C_3H_8 \rightarrow CH_3 + C_2H_5$	17,3	83,7	— 4,66	1
	$C_3H_8 \rightarrow H +$ *i*-propil	15,3	94,9	— 9.60	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$
	$C_3H_8 \rightarrow H +$ *n*-propil	15,7	98,1	—10,03	$4{,}3 \cdot 10^{-6}$
	$C_3H_6 \rightarrow CH_3 +$ vinil	16,9	95,7	— 8,21	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$
	$C_3H_6 \rightarrow H +$ allil	14,8	88,4	— 8,40	$7{,}4 \cdot 10^{-6}$
	$C_3H_6 \rightarrow H + CH_3-CH=\dot{C}H$	15,2	108,0	—13,10	$1{,}5 \cdot 10^{-10}$
	$C_3H_6 \rightarrow H + CH_3-\dot{C}=CH_2$	14,9	108,0	—13,40	$7{,}4 \cdot 10^{-11}$
	$C_2H_4 \rightarrow H +$ vinil	15,3	108,0	—13,03	$2{,}2 \cdot 10^{-10}$
i-bután	$i\text{-}C_4H_{10} \rightarrow CH_3 +$ *i*-propil	17,7	82,5	— 3,94	1
	$i\text{-}C_4H_{10} \rightarrow H +$ *t*-butil	15,1	89,6	— 8,40	$3{,}5 \cdot 10^{-5}$
	$i\text{-}C_4H_{10} \rightarrow H +$ *i*-butil	15,9	98,1	— 9,83	$1{,}3 \cdot 10^{-6}$
	$i\text{-}C_4H_8 \rightarrow CH_3 + CH_3-\dot{C}=CH_2$	14,9	108,0	—13,43	$2{,}1 \cdot 10^{-11}$
	$i\text{-}C_4H_8 \rightarrow H +$ metallil	15,1	88,4	— 8,09	$4{,}7 \cdot 10^{-6}$
	$i\text{-}C_4H_8 \rightarrow H + CH=C(CH_3)_2$	15,2	108,0	—13,13	$4{,}3 \cdot 10^{-11}$
	$C_3H_6 \rightarrow$				
	$C_2H_4 \rightarrow$				
n-pentán	$C_5H_{12} \rightarrow C_2H_5 +$ *n*-propil	17,2	79,7	— 3,71	1
	$C_5H_{12} \rightarrow CH_3 +$ *n*-butil	17,3	83,7	— 4,66	$1.1 \cdot 10^{-1}$
	$C_5H_{12} \rightarrow H +$ 1-pentil	15,7	98,1	—10,03	$4{,}8 \cdot 10^{-7}$
	$C_5H_{12} \rightarrow H +$ 2-pentil	15,6	94,9	— 9,29	$2{,}6 \cdot 10^{-6}$
	$C_5H_{12} \rightarrow H +$ 3-pentil	15,3	94,9	— 9,60	$1{,}3 \cdot 10^{-6}$
	$1\text{-}C_4H_8 \rightarrow CH_3 +$ allil	14,9	73,8	— 4,46	$7{,}9 \cdot 10^{-3}$
	$1\text{-}C_4H_8 \rightarrow C_2H_5 +$ vinil	17,0	91,9	— 7,11	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$
	$1\text{-}C_4H_8 \rightarrow H + CH_2=CH-\dot{C}H-CH_3$	14,6	83,4	— 7,28	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$
	$1\text{-}C_4H_8 \rightarrow H + CH_2=CH-CH_2-\dot{C}H_2$	15,4	98,1	—10,33	$1{,}1 \cdot 10^{-8}$
	$1\text{-}C_4H_8 \rightarrow H + CH=\dot{C}H-CH_2-CH_3$	15,2	108,0	—13,13	$1{,}7 \cdot 10^{-11}$
	$1\text{-}C_4H_8 \rightarrow H + CH_2=C-\dot{C}H_2-CH_3$ ..	14,9	108,0	—13,43	$8{,}5 \cdot 10^{-12}$
	$C_3H_6 \rightarrow$				
	$C_2H_4 \rightarrow$				

H-atom lehasadási bomlásirányok. Továbbá, a termék olefinek unimolekulás bomlási reakcióinak hozzájárulása a lánciniciáláshoz az egész konverziótartományban elhanyagolható a propánmolekulának metil- és etilgyökre történő elbomlása mellett.

Az izobután unimolekulás iniciálási lépéseire a propánnal kapcsolatban elmondottak érvényesek.

A *n*-pentán termikus bomlásában a kiindulási molekula C—C kötése hasadásának legfontosabb reakciója az etil- és *n*-propilgyököt eredményező folyamat. Emellett azonban a másik C—C kötés felhasadási lépés már nem hanyagolható el. A *n*-pentán molekula H-atom eliminációs reakciói az előbbiekkel nem versenyképesek. Az olefintermékek közül csak a butén-1 elbomlásának — metil- és allilgyökre — lehet szerepe a lánciniciálásban. Ez a reakció 10%-os konverziónál a gyökképződés 0,7%-áért felelős; jelentősége a reakció előrehaladásával egy ideig nő és hozzájárulása 30—40%-os konverziónál 3—4%.

Bimolekulás iniciálási reakciók

A bimolekulás iniciálási reakciók, lényegében a molekulák közötti diszproporcionálódási reakciók, a gyökök diszproporcionálódási reakcióinak ellentétes irányú folyamatai, amelyek lejátszódásának valószínűsége a mikroszkopikus reverzibilitás elve alapján teljes mértékben várható. Ennek a lehetőségnek az ellenőrzésére azonban eddig senki sem fordított figyelmet, még az olefinek bomlását tanulmányozó kutatók közül sem.

A bimolekulás iniciálási reakciók sebességi koefficienseit (k_i) az egyensúlyi állandók ($K = k_i/k_d$) és a gyök-diszproporcionálódási sebességi koefficiensek (k_d) segítségével számítottuk ki. Az egyensúlyi állandókat a rendelkezésre álló termokémiai adatok felhasználásával határoztuk meg. A gyök-diszproporcionálódási sebességi koefficiensek értékei általában nem találhatók meg az irodalomban, azonban kiszámíthatók a diszproporcionálódás/kombinálódás hányadosokból, mivel a gyökök rekombinálódásának sebességi koefficiensei ismertek.

A diszproporcionálódás/kombinálódás hányadosok meghatározása a diszproporcionálódás és kombinálódás aktiválási entrópiáinak különbsége, pontosabban ezen reakcióentrópiák különbsége között fennálló lineáris összefüggés felhasználásával történt. A számítások elvégzése során a gyökök keresztkombinálódási sebességi koefficienseit az önkombinálódási koefficiensek felhasználásával a geometriai középszabály alapján számítottuk.

A megvizsgált bimolekulás iniciálási reakciókat és a számított Arrhenius-paramétereket a propán és az izobután bomlására a 2., illetve 3. táblázatban mutatjuk be.

2. táblázat

Bimolekulás iniciálási lépések
(Propán)

Reakciók	lg A	E	lg k (833 K)
1. $C_3H_8 + C_3H_6 \rightarrow S + S$	14,1	55,7	−0,52
2. $C_3H_8 + C_3H_6 \rightarrow S + P$	14,6	59.3	−0,96
3. $C_3H_8 + C_3H_6 \rightarrow P + S$	14,6	59,3	−0,96
4. $C_3H_8 + C_3H_6 \rightarrow P + P$	14,5	62,7	−1,95
5. $C_3H_8 + C_2H_4 \rightarrow S + E$	14,8	56,1	0,08
6. $C_3H_8 + C_2H_4 \rightarrow P + E$	14,9	59,7	−0,77
7. $C_2H_6 + C_3H_6 \rightarrow E + S$	14,6	59,0	−0,88
8. $C_2H_6 + C_3H_6 \rightarrow E + P$	14,7	62,6	−1,73
9. $C_2H_6 + C_2H_4 \rightarrow E + E$	14,9	59,4	−0,69
10. $C_3H_6 + C_3H_6 \rightarrow Al + S$	12,8	49,0	−0,06
11. $C_3H_6 + C_3H_6 \rightarrow Al + P$	13,1	52,7	−0,73
12. $C_3H_6 + C_2H_4 \rightarrow Al + E$	13,2	49,5	0,21

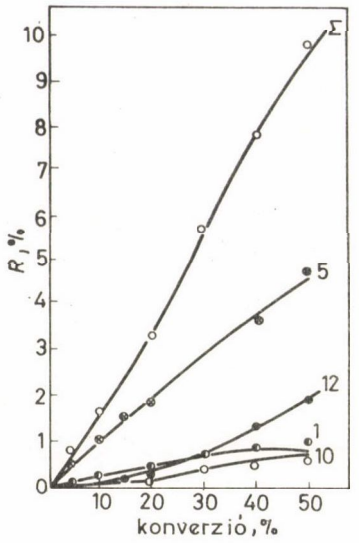
A legjelentősebb bimolekulás iniciálási lépések relatív sebességeit a leggyorsabb unimolekulás bomlási reakciósebességhez viszonyítva, a konverzió függvényében, a két szénhidrogén esetében az 5. és 6. ábrákon mutatjuk be.

3. táblázat

Bimolekulás iniciálási lépések
(Ito-bután)

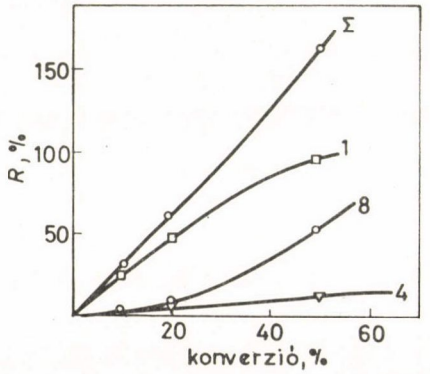
Reakciók	lg A	E	lg k (800 K)
1. 1-C_4H_{10} + 1-C_4H_8 → t-B + t-B	13,8	46,2	1,2
2. i-C_4H_{10} + i-C_4H_8 → t-B + i-B	14,3	54,7	−0,7
3. i-C_4H_{10} + i-C_4H_8 → i-B + i-B	15,1	63,2	−2,2
4. i-C_4H_{10} + C_3H_6 → t-B + S	14,1	50,3	0,3
5. i-C_4H_{10} + C_3H_6 → t-B + P	14,5	54,0	−0,3
6. i-C_4H_{10} + C_3H_6 → i-B + S	15,0	58,8	−1,1
7. i-C_4H_{10} + C_3H_6 → i-B + P	15,0	62,5	−2,1
8. i-C_4H_8 + i-C_4H_8 → MAl + t-B	12,3	42,6	0,7
9. i-C_4H_8 + i-C_4H_8 → MAl + i-B	12,9	51,1	−1,0
10. i-C_4H_8 + C_3H_6 → MAl + S	12,8	46.7	0,1
11. i-C_4H_8 + C_3H_6 → MAl + P	13,0	50,4	−0,8
12. C_3H_6 + i-C_4H_8 → Al + t-B	12,4	45,1	0,1
13. C_3H_6 + i-C_4H_8 → Al + i-B	13,1	53,6	−1,5
14. C_3H_6 + C_3H_6 → Al + S	12,9	49,2	0,5
15. C_3H_6 + C_3H_6 → Al + P	13,2	52,9	−1,3

Az 5. ábráról megállapítható, hogy a propán termikus bomlásában a bimolekulás iniciálási lépések szerepe kis konverziónál elhanyagolható, ezek szerepe a konverzió növekedésével nő és 50%-os konverziónál a lánciniciálás 10%-áért felelősek. Ezzel szemben az izobután termikus bomlásában a bimole-



5. ábra. Bimolekulás iniciálási lépések relatív sebességei a leggyorsabb unimolekulás iniciálási sebességre vonatkoztatva. (Az 1. és 2. táblázat adatai alapján). $P_0 = 200$ Torr propán, $T = 833$ K, Σ az összes bimolekulás iniciálási reakcióra vonatkozik

kulás reakciók hozzájárulása a lánciniciáláshoz már néhány %-os konverziónál is igen jelentős. Eredményeink tehát egyértelmű (kísérleti) igazolását adják annak, hogy az olefinek jelentős mértékben hozzájárulnak az iniciáláshoz. Nem nehéz a következtetés, hogy a láncvégződési lépésekre szintén hatással lehetnek.



6. ábra. Bimolekulás iniciálási lépések relatív sebességei a leggyorsabb unimolekulás iniciálási sebességre vonatkoztatva. (Az 1. és 3. táblázat adatai alapján.) $P_0 = 200$ Torr i-bután, $T = 793$ K, Σ az összes bimolekulás iniciálási reakcióra vonatkozik

Láncvégződési reakciók

Tudjuk, hogy a láncvégződési reakció természete határozza meg a bomlási folyamat kinetikáját, és az is világos, hogy a láncvégződési reakció kérdésének részletes elemzése nélkül elképzelhetetlen az inhibíciós jelenségek értelmezése. A felhalmozódott kísérleti tapasztalatokból az is egyértelműen következik, hogy mindenkor a láncfolytatási lépések által kialakított gyökeloszlás határozza meg, hogy mely láncvégződési reakció dominál. Nézzük meg tehát részletesen a propán termikus bomlásának példáján, hogy milyen a láncfolytatási lépések által kialakított gyökeloszlás. A megállapítások a többi szénhidrogén bomlására is érvényesek.

A szóbajöhető láncletörési reakciók sebességi koefficiensei az irodalomból ismertek, vagy közelítő formulák alapján ismert adatokból meghatározhatók. Így a keresztkombinálódási állandók az önkombinálódási sebességi koefficiensekből a „geometriai középszabály"

$$K_{AB} = 2\,(K_{AA}K_{BB})^{1/2}$$

segítségével meghatározhatók. A diszproporcionálódási és kombinálódási állandók (pontosabban az A-faktor) viszonya pedig, empirikus összefüggések segítségével, termokémiai adatokból becsülhető (lásd a bimolekulás iniciálással foglalkozó fejezetben mondottakat).

Amint az iniciálással kapcsolatban előbb bemutatott adatokból látható volt, a termékként keletkező olefinek hatása már kis konverziónál is észrevehető, így annak érdekében, hogy az olefinek által a láncfolytatás és -letörés aktusában előidézett változást összehasonlíthassuk, igen kis konverzióknál kell megvizsgálnunk a gyökkoncentrációk alakulását és ezt összevetni a nagyobb konverzióknál tett hasonló vizsgálattal.

Igen kis konverziók ($\leq$ 0,1%) tartománya

Mint említettem, a gyökök eloszlására vonatkozóan néhány következtetés közvetlenül a láncfolytatási lépések diszkussziójából levonható.

A P- és S-gyökök képződésének sebességi koefficiensei 850 K-nél közel azonosnak vehetők ($k_{1P} \simeq k_{1S} \simeq k_1$ és $k_{2P} \simeq k_{2S} \simeq k_2$), és ennek figyelembevételével a gyökökre a kvázi-stacionárius koncentrációk elvének alkalmazásával a P- és S-koncentrációk viszonyára (amelyet α-val jelölünk) felírható:

$$\alpha = \frac{[P]}{[S]} = \frac{k_{SH} + k_{SM}}{k_{PH} + k_{PM}}$$

A 4. táblázatban feltüntetett sebességi koefficiensek értékei alapján 850 K-nél $\alpha = 0{,}04$ és független a propán koncentrációjától. Az egyéb gyökkon-

4. táblázat

Láncfolytatási lépések

Reakciók		lg A	E	k (850 K) $cm^3\,mol^{-1}\,sec^{-1}$
1P/	$H + C_3H_8 \rightarrow H_2 + P$	13,7	9,0	$2{,}4 \cdot 10^{11}$
1S/	$H + C_3H_8 \rightarrow H_2 + S$	13,3	7,0	$3{,}2 \cdot 10^{11}$
2P/	$CH_3 + C_3H_8 \rightarrow CH_4 + P$	12,2	11,0	$2{,}4 \cdot 10^{9}$
2S/	$CH_3 + C_3H_8 \rightarrow CH_4 + S$	11,8	9,0	$3{,}1 \cdot 10^{9}$
PH/	$P \rightarrow C_3H_6 + H$	14,1	37,0	$3{,}8 \cdot 10^{4}$
PM/	$P \rightarrow C_2H_4 + M$	14,8	33,5	$1{,}5 \cdot 10^{6}$
SH/	$S \rightarrow C_3H_6 + H$	14,6	38,0	$6{,}7 \cdot 10^{4}$
SM/	$S \rightarrow C_2H_4 + M$	11,3	31,9	$1{,}2 \cdot 10^{3}$

centrációk viszonyára (ugyancsak a kvázi-stacionárius kezelés alapján) hasonlóképpen felírható:

$$\frac{[S]}{[M]} = 2k_2 \frac{1}{k_{SM} + k_{PM}\alpha} [C_3H_8]$$

$$\frac{[P]}{[M]} = 2k_2 \frac{\alpha}{k_{SM} + k_{PM}\alpha} [C_3H_8]$$

$$\frac{[H]}{[M]} = \frac{k_2}{k_1}\beta,$$

ahol $\beta = \dfrac{k_{SH} + k_{PH}\alpha}{k_{SM} + k_{PM}\alpha}$, amelynek értéke 850 K-nél 1,1.

A relatív gyökkoncentrációkat — 1-nek véve a H-atomkoncentrációt — a propán különböző kezdeti nyomásainál az 5. táblázat mutatja be. Megállapítható, hogy a propán kis kezdeti koncentrációinál a metilgyökök koncentrációja sokkal nagyobb, mint az egyéb gyökök koncentrációja. A propán nagyobb kezdeti koncentrációinál azonban a metil- és a propilgyökök koncentrációja összemérhető.

5. táblázat

Relatív gyökkoncentrációk

P_0	200 Torr		100 Torr		50 Torr	20 Torr
	irodalmi	kísérleti	irodalmi	kísérleti	irodalmi	irodalmi
$[CH_3]$	66,5	58,8	67,0	62,3	66,0	67,0
[S]	26,6	19,5	13,4	10,9	6,6	3,4
[P]	1,2	0,9	0,6	0,5	0,3	0,2
[H]	1	1	1	1	1	1

6. táblázat

Termékképződési kezdeti sebességek
Torr sec^{-1}, $T = 833$ K

termék \ P_0	100	150	200	250	300
H_2	0,030	0,034	0,037	0,043	0,071
CH_4	0,020	0,025	0,030	0,040	0,061
C_2H_4	0,017	0,021	0,032	0,041	0,058
C_3H_6	0,014	0,020	0,022	0,032	0,053

A mechanizmus szerint a gyökkoncentrációk kifejezései a kísérletileg mért kezdeti sebességek (6. táblázat) és kiindulási propán-nyomások felhasználásával is meghatározhatók.

$$[\mathrm{M}] = \frac{W^0_{\mathrm{CH_4}}}{2k_2[\mathrm{C_3H_8}]_0}$$

$$[\mathrm{H}] = \frac{W^0_{\mathrm{H_2}}}{2k_1[\mathrm{C_3H_8}]_0}$$

$$[\mathrm{S}] = W^0_{\mathrm{C_2H_4}} \frac{1}{k_{\mathrm{SM}} + k_{\mathrm{PM}}\alpha} = W^0_{\mathrm{C_3H_6}} \frac{1}{k_{\mathrm{SH}} + k_{\mathrm{PH}}\alpha}$$

$$[\mathrm{P}] = V^0_{\mathrm{C_2H_4}} \frac{\alpha}{k_{\mathrm{SM}} + k_{\mathrm{PM}}\alpha} = W^0_{\mathrm{C_2H_6}} \frac{\alpha}{k_{\mathrm{SH}} + k_{\mathrm{PM}}\alpha}$$

Az előbbi kifejezések alapján számított relatív gyökkoncentrációk értékei az 5. táblázatban találhatók, és megállapítható, hogy az egyezés a kétféle adatsor között jó.

Az előző adatokból már láttuk, hogy a reakció kezdeti fázisában az egyetlen jelentős iniciálási reakció a

$$\mathrm{I/} \qquad \mathrm{C_3H_8} \rightarrow \mathrm{M} + \mathrm{E}$$

a gyökkoncentrációk előbb bemutatott eloszlásából pedig következik, hogy a propán kis kezdeti koncentrációinál az egyetlen láncvégződési lépés a metilgyökök (M) kombinációja

$$\mathrm{MM/} \qquad \mathrm{M} + \mathrm{M} \rightarrow \mathrm{C_2H_6}$$

Olyan kísérleti feltételek mellett tehát, ahol a M + M reakció az egyetlen jelentős láncvégződési lépés (azaz kis propánkoncentrációknál és kis konver-

zióknál) a következő kifejezések érvényesek:

$$W^0_{C_3H_8} = 2k_2 \left(\frac{k_I}{k_{MM}}\right)^{1/2} (1 + \beta)\,[C_3H_8]^{3/2}$$

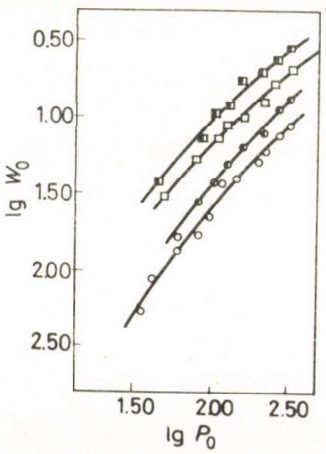
$$v^0 = \frac{k_2}{(k_I\, k_{MM})^{1/2}} (1 + \beta)\,[C_3H_8]^{1/2}$$

$$W^0_{CH_4} = W^0_{C_2H_4} = 2k_2 \left(\frac{k_I}{k_{MM}}\right)^{1/2} [C_3H_8]^{3/2}$$

$$W^0_{H_2} = W^0_{C_3H_6} = 2k_2 \left(\frac{k_I}{k_{MM}}\right)^{1/2} [C_3H_8]^{3/2}$$

A termékképződési sebességekből meghatározott reakciórendek értéke valóban közel 3/2-nek adódik, ami azt igazolja, hogy a vizsgált kísérleti körülmények között a M + M rekombinálódás az egyetlen jelentős láncvégződés, amely mellett az egyéb láncvégződési folyamatok elhanyagolhatók. A rendek csökkenése volt azonban tapasztalható növekvő kiindulási nyomással, és ez várható is, mivel nagyobb kezdeti nyomásoknál az egyéb gyökféleségek koncentrációja már nem lényegesen kisebb a metilgyök koncentrációjánál (5. táblázat). A rend csökkenése növekvő kiindulási propánnyomással jól látható a 7. ábrán, amelyen négy hőmérsékleten és tízszeres nyomástartományban levő kísérleti adatainkat ábrázoltuk lg W_0—lg P_0 koordinátarendszerben.

Purnell és munkatársai részletesen foglalkoztak a propán bomlásánál lehetséges láncvégződési lépésekkel és arra a következtetésre jutottak, hogy 783—833 K között 25—260 Torr nyomástartományban az egyetlen lényeges láncvégződési reakció a bomlás kezdeti fázisában a metil—metil rekombináció.



7. ábra. Kezdeti nyomás és sebesség értékek kétszeres logaritmikus ábrázolásban a propán termikus bomlásánál. ■ 863 K, □ 853 K, ◐ 843 K, ○ 833 K

A mi kísérleti adatainkból azonban világosan látszik, hogy a propán néhány száz Torr kezdeti nyomásainál további láncvégződési lépések is szerephez jutnak, vagyis

a) a reakciórend és a letörési lépések természete függ a kiindulási propánnyomástól,

b) nem lehet élesen megkülönböztetni 3/2 és elsőrendű bomlástartományt, amint ezt Laidler és munkatársai közölték,

c) a propán kiindulási nyomásának növelésével a reakciórend folyamatosan csökken és ezzel párhuzamosan a metil + metil letörés mellett egyre nagyobb szerepet játszanak az egyéb gyökök részvételével végbemenő láncletörési lépések. Ezt a következtetést igazolják a 7. táblázat adatai is, amelyek mutatják, hogy a MM letörési reakció egyedüli feltételezése alapján számított és a kísérletileg talált kezdeti sebességi értékek nagyobb kiindulási koncentrációk esetében már nem mutatnak jó egyezést.

Közepes konverziók (0,1—néhány %) tartománya

Ebben a tartományban már jól észlelhető az olefintermékek inhibeáló hatása is.

Egyik legfontosabb kérdés annak eldöntése, hogy mely elemi lépések felelősek az inhibícióért. Potenciálisan lehetséges „inhibíciós lépésekként" szóba jöhetnek a következő reakciók: *a)* szabad gyökök addíciója olefinekre; *b)* hidrogénatom absztrakció olefinekről szabad gyökök által. Az inhibíció egyik — természetesen nem egyetlen — feltétele az, hogy az „inhibíciós lépés" sebessége összemérhető legyen a „láncfolytatási lépés" sebességével. (Az „inhibíciós" és „láncfolytatási" reakciók elnevezése — a konkrét példákból (8. és 9. táblázat) kiderülve — nem egészen helytálló, mivel az inhibíciós reakciólépés végbemenetele nem zárja ki a láncfolytatást.)

A különféle inhibíciós elemi lépések relatív sebességei (a megfelelő láncfolytatási lépések sebességeikre vonatkoztatva) néhány konverziónál a táblázatból, a H-atomok és CH_3-gyökök százalékos megoszlása a különféle reakcióirányok között pedig a 11. táblázatból láthatók. Kitűnik, hogy 1. a H-atomok addíciója olefinekre már igen kis konverzióktól kezdve — valószínűleg már 0,1%-os konverziótól — jelentős; 2. néhány %-os konverzióig a H-atomok addíciója olefinekre az egyetlen olyan reakciótípus, amely észlelhető inhibíciót okozhat; 3. a H-atomok és olefinek közötti metatetikus reakciók (HVi és HAl reakciólépések) által okozott inhibíció várhatóan még nagy (10% feletti) konverzióknál sem jelentős; 4. a metilgyök addíciós és absztrakciós-inhibíciós lépései (—PM, —SM, —*i*BM és —*s*BM, illetve MVi és MAl reakciók) néhány % feletti konverzióknál válhatnak jelentősekké.

7. táblázat

Kezdeti képződéssebességek (10^8 mól cm^{-3} sec^{-1}-ben) és lánchossz
$T = 833$ K

W^0, ν^0 \ P_0, Torr	100		150		200		250		300	
	elméleti	kísérleti	elméleti	kísérleti	elméleti	kísérleti	elméleti	kísérleti	elméleti	kísérleti
$W^0_{H_2}$	2,62	5,82	5,05	9,90	7,78	14,35	10,87	20,85	14,28	41,32
$W^0_{CH_4}$	1,79	3,88	3,45	7,35	5,31	11,64	7,42	19,40	9,75	35,50
$W^0_{C_2H_4}$	1,79	3,30	3,45	6,11	5,31	12,41	7,42	19,88	9,75	33,75
$W^0_{C_3H_6}$	2,62	2,72	5,05	5,82	7,78	8,54	10,87	15,52	14,28	30,84
$-W^0_{C_3H_8}$	4,41	8,54	8,50	14,55	13,08	29,10	18,29	45,10	24,03	84,39
W^0-manometrikus	4,41	5,04	8,50	12,51	13,08	19,01	18,29	37,34	24,03	52,38
ν_0 (lánchossz)	223	431	286	490	330	735	369	911	404	1421

8. táblázat

H-atom kompetitív reakciói

Reakciók		lg A	E	k (850 K) cm³ mól⁻¹ sec⁻¹	
1P/	$H + C_3H_8 \rightarrow H_2 + P$	13,7	9,0	$2,4 \cdot 10^{11}$	Láncfolytatás
1S/	$H + C_3H_8 \rightarrow H_2 + S$	13,3	7,0	$3,2 \cdot 10^{11}$	
—EH/	$H + C_2H_4 \rightarrow E$	13,6	3,0	$6,8 \cdot 10^{12}$	
—PH/	$H + C_3H_6 \rightarrow P$	13,5	3,0	$6,8 \cdot 10^{12}$	Inhibíciós
—SH/	$H + C_3H_6 \rightarrow S$	13,5	2,6	$6,8 \cdot 10^{12}$	
H Vi/	$H + C_2H_4 \rightarrow H_2 +$ vinil	12,9	7,2	$1,2 \cdot 10^{11}$	Inhibíciós
H Al/	$H + C_3H_6 \rightarrow H_2 +$ allil	12,2	2,5	$3,6 \cdot 10^{11}$	

9. táblázat

CH_3-gyök kompetitív reakciói

Reakciók		lg A	E	k (850 K) cm³ mól⁻¹ sec⁻¹	
2P/	$M + C_3H_8 \rightarrow CH_4 + P$	12,2	11,0	$2,4 \cdot 10^{9}$	Láncfolytatás
2S/	$M + C_3H_8 \rightarrow CH_4 + S$	11,8	9,0	$3,1 \cdot 10^{9}$	
—PM/	$M + C_2H_4 \rightarrow P$	11,3	7,1	$3,0 \cdot 10^{9}$	
—SM/	$M + C_2H_4 \rightarrow S$	11,2	7,0	$2,5 \cdot 10^{9}$	Inhibíciós
—*i*BM/	$M + C_3H_6 \rightarrow iB$	11,4	7,1	$3,7 \cdot 10^{9}$	
—*s*BM/	$M + C_3H_6 \rightarrow sB$	11,4	7,6	$2,8 \cdot 10^{9}$	
MVi/	$M + C_2H_4 \rightarrow CH_4 +$ vinil	11,2	10,0	$4,3 \cdot 10^{8}$	
MAl/	$M + C_3H_6 \rightarrow CH_4 +$ allil	10,5	7,5	$3,8 \cdot 10^{8}$	Inhibíciós

10. táblázat

$\frac{[C_2H_4]}{[C_3H_8]} = \frac{[C_3H_6]}{[C_3H_8]} =$ = konverzió	0,01 ~2%	0,05 ~9%	0,1 ~17%	0,3 ~38%
$\frac{W_{-EH} + W_{-PH} + W_{-SH}}{W_{1P} + W_{1S}}$	0,364	1,82	3,64	10,92
$\frac{W_{HVi} + W_{HAl}}{W_{1P} + W_{1S}}$	0,009	0,04	0,09	0,26
$\frac{W_{-PM} + W_{-SM} + W_{-iBM} + W_{-sBM}}{W_{2P} + W_{2S}}$	0,022	0,11	0,22	0,65
$\frac{W_{MVi} + W_{MAl}}{W_{2P} + W_{2S}}$	0,015	0,07	0,15	0,44

11. táblázat

	$\frac{[C_2H_4]}{[C_3H_8]} = \frac{[C_3H_6]}{[C_3H_8]} =$ = konverzió	0,01 ~2%	0,05 ~9%	0,1 ~17%	0,3 ~38%
H-atom elreagál	1P és 1S reakcióban (láncfolytatás)	72,8%	34,9%	21,2%	8,3%
	—EH, —PH és —SH reakcióban (addíciós inhibíció)	26,5%	63,7%	76,9%	89,6%
	HVi és HAl reakcióban (absztrakciós inhibíció)	0,7%	1,4%	1,9%	2,1%
M-gyök elreagál	2P és 2S reakcióban (láncfolytatás)	96,5%	84,8%	73,0%	47,8%
	—PM, —SM, —*i*BM és —*s*BM reakcióban (addíciós inhibíció)	2,1%	9,3%	16,1%	31,1%
	MVi és MAl reakcióban (absztrakciós inhibíció)	1,4%	5,9%	10,9%	21,1%

A sebességi koefficiensek irodalomban található értékeinek felhasználásával végzett megfontolások alapján várható, hogy a propán termikus bomlásának kinetikája 1. kb. 0,1%-os konverziókig Rice—Herzfeld típusú mechanizmussal írható le; 2. 0,1%-tól néhány %-os konverziótartományban (közepes konverziók) a Rice—Herzfeld típusú mechanizmust ki kell egészíteni a H-atomoknak a termék olefinekre történő addicionálódási reakcióival; 3. 10%-os és ennél nagyobb konverzióknál (nagy konverziók) figyelembe kell venni a metilgyökök és termékolefinek között lejátszódó addíciós és hidrogénabsztrakciós reakciókat is.

12. táblázat

Reakciók	lg A	E	k (850 K) $cm^3\ mol^{-1}\ sec^{-1}$
1P/ $H + C_3H_8 \rightarrow H_2 + P$	13,7	9,0	$2,4 \cdot 10^{11}$
1S/ $H + C_3H_8 \rightarrow H_2 + S$	13,3	7,0	$3,2 \cdot 10^{11}$
2P/ $M + C_3H_8 \rightarrow CH_4 + P$	12,2	11,0	$2,4 \cdot 10^{9}$
2S/ $M + C_3H_8 \rightarrow CH_4 + S$	11,8	9,0	$3,1 \cdot 10^{9}$
3P/ $E + C_3H_8 \rightarrow C_2H_6 + P$	11,7	11,5	$4,5 \cdot 10^{8}$
3S/ $E + C_3H_8 \rightarrow C_2H_6 + S$	11,3	9,5	$7,2 \cdot 10^{8}$
EH/ $E \rightarrow C_2H_4 + H$	14,4	39,7	$1,5 \cdot 10^{4}$
PH/ $P \rightarrow C_3H_6 + H$	14,1	37,0	$3,8 \cdot 10^{4}$
PM/ $P \rightarrow C_2H_4 + M$	14,8	33,5	$1,5 \cdot 10^{6}$
SH/ $S \rightarrow C_3H_6 + H$	14,6	38,0	$6,7 \cdot 10^{4}$
SM/ $S \rightarrow C_2H_4 + M$	11,3	31,9	$1,2 \cdot 10^{3}$
—EH/ $H + C_2H_4 \rightarrow E$	13,6	3,0	$6,8 \cdot 10^{12}$
—PH/ $H + C_3H_6 \rightarrow P$	13,6	3,0	$6,8 \cdot 10^{12}$
—SH/ $H + C_3H_6 \rightarrow S$	13,5	2,6	$6,8 \cdot 10^{12}$

Vizsgáljuk meg részletesebben a reakció kinetikáját a közepes konverziók tartományában (a 2. pontban adott feltételek között) figyelembe véve — a 4. táblázatban megadott lépéseekn kívül — a H-atomoknak az olefinekre történő addíciójából adódó lépéseket is.

A sebességi koefficiensek összevetéséből kitűnik, hogy

$k_{1S} \simeq k_{1P}$, amelyet jelöljünk k_1-gyel

$k_{2S} \simeq k_{2P}$, „ „ k_2-vel

$k_{3S} \simeq k_{3P}$, „ „ k_3-mal

$k_{-EH} \simeq k_{-PH} \simeq k_{-SH}$, amelyet jelöljünk k_{-H}-val.

A kvázi-stacionárius gyökkoncentrációk elvének alkalmazásával az egyes gyökkoncentrációk viszonyára a következő kifejezések adódnak:

$$\frac{[S]}{[M]} = 2k_2 \frac{1}{k_{SM} + k_{PM}\alpha} [C_3H_8]$$

$$\frac{[P]}{[M]} = 2k_2 \frac{\alpha}{k_{SM} + k_{PM}\alpha} [C_3H_8]$$

$$\frac{[H]}{[M]} = \frac{2\frac{k_2}{k_{-H}}\beta[C_3H_8]}{2\frac{k_1}{k_{-H}}[C_3H_8] + 2[C_3H_6] + (1-\gamma)[C_2H_4]}$$

$$\frac{[E]}{[M]} = \frac{2\frac{k_2}{k_{-H}}\frac{k_{-H}}{k_{EH}}\beta\gamma\,[C_3H_8][C_2H_4]}{2\frac{k_1}{k_{-H}}[C_3H_8] + 2[C_3H_6] + (1-\gamma)[C_2H_4]},$$

a hol

$$\alpha = \frac{k_{SH} + k_{SM}}{k_{PH} + k_{PM}}, \qquad \beta = \frac{k_{SH} + k_{PH}\alpha}{k_{SM} + k_{PM}\alpha}$$

mint az előzőekben, míg

$$\gamma = \frac{k_{EH}}{k_{EH} + 2k_3[C_3H_8]}.$$

Az irodalomból vett sebességi koefficiensek felhasználásával $\alpha = 0{,}04$, $\beta = 1{,}1$; elég kis C_3H_8 koncentrációknál $\gamma \simeq 1$, míg nagy C_3H_8 koncentrációknál γ értéke kisebb az egységnél, és növekvő propán-koncentrációval csökken.

A relatív gyökkoncentrációk fenti kifejezéseinek segítségével és irodalmi sebességi koefficiensek felhasználásával néhány kezdeti koncentrációnál és

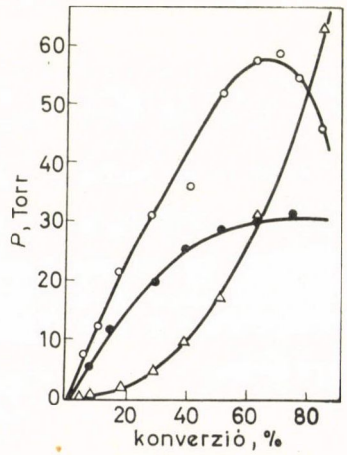
13. táblázat

Számított relatív gyökkoncentrációk
(T = 833 K, P_0 = 100, illetve 200 Torr propán)

konverzió %	≤0,1	2	5	10	≤0,1	2	5	10
C_3H_8, Torr	100	98	95	90	200	196	190	180
C_2H_4, Torr	≤0,06	0,70	1,88	3,80	≤0,12	1,95	4,90	9,40
C_3H_6, Torr	≤0,04	0,52	1,19	2,28	≤0,08	1,30	3,40	7,30
[M]	1	1	1	1	1	1	1	1
[E]	0,008	0,079	0,079	0,296	0,014	0,199	0,418	0,561
[S]	0,20	0,19	0,19	0,18	0,39	0,38	0,37	0,35
[P]	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02
[H]	0,014	0,013	0,011	0,009	0,014	0,012	0,010	0,007

konverziónál kiszámítottuk a relatív gyökkoncentrációkat, amelyeket a 13. táblázat mutat be.

A táblázatból levonható legfontosabb következtetések a következők: 1. az egyéb gyökök koncentrációi nagy kiindulási propán-koncentrációknál összemérhetők a metilgyök koncentrációjával, míg P_0 kis értékei felé haladva a metilgyök egyre inkább domináló gyökfajtává válik; 2. a H-atom és P-gyök koncentrációja általában két nagyságrenddel kisebb a metilgyök koncentrációjánál; 3. az [S]/[P] viszony értéke kb. 19, amely független a P_0-tól és a konverziótól; 4. a propilgyökök koncentrációja alig, a H-atom koncentrációja pedig kismértékben csökken a konverzió növekedésével; 5. az etilgyök-koncentráció igen gyorsan növekszik a reakció előrehaladása során és már 5—10 %-os bomlástartományban összemérhető a metilgyök-koncentrációval; 6. az etilgyök-koncentráció gyors növekedése — amely az etán képződéssebességének gyors emelkedésében nyilvánul meg (8. ábra) — különös jelentőségű a



8. ábra. Az etán koncentrációjának változása összehasonlítva az etilén és hidrogén koncentrációjának változásával a konverzió függvényében. P_0 = 200 Torr propán, T = 833 K, △ etán, ○ etilén, ● hidrogén

láncvégződési lépés természetének a konverzió növekedésével való megváltozásával.

A relatív gyökkoncentrációk vonatkozásában néhány megállapítás közvetlenül a kísérleti adatokból is levonható. A H_2, CH_4 és C_2H_6 olyan termékek, amelyek képződéssebessége a H, M, illetve E gyökkoncentrációk mértékéül tekinthető. (Feltételezzük, hogy nem megy végbe olyan reakció, amely a H_2-, CH_4- és C_2H_6-termékeket fogyasztaná.) Tehát

$$[H] = \frac{W_{H_2}}{2\,k_1[C_3H_8]}$$

$$[M] = \frac{W_{CH_4}}{2\,k_2[C_3H_8]}$$

$$[E] = \frac{W_{C_2H_6}}{2\,k_3[C_3H_8]}$$

A kísérleti adatokból

$$\frac{[H]}{[M]} = \frac{k_2}{k_1}\,\frac{W_{H_2}}{W_{CH_4}}$$

$$\frac{[E]}{[M]} = \frac{k_2}{k_3}\,\frac{W_{C_2H_6}}{W_{CH_4}}$$

kifejezésekkel számított relatív gyökkoncentrációkat, néhány kezdeti nyomásnál és konverziónál a következő táblázatban mutatjuk be. Ezek az értékek összevethetők az előző táblázatban bemutatott „elméleti" relatív gyökkoncentrációkkal.

A „kísérleti" és „elméleti" relatív gyökkoncentrációk numerikus egyezése igen jónak mondható. Az eltérések lényegesen a kísérleti hibák határain belül vannak.

14. táblázat

Kísérleti és elméleti relatív gyökkoncentrációk összehasonlítása
($T = 883$ K, $P_0 = 100$, illetve 200 Torr propán)

P_0 Torr	Konv. %	[M]		[H]		[E]	
		kísérleti	elméleti	kísérleti	elméleti	kísérleti	elméleti
100	$\leq 0{,}1$	1	1	0,015	0,014	—	0,008
	2	1	1	0,017	0,013	—	0,079
	5	1	1	0,016	0,011	—	0,179
	10	1	1	0,014	0,009	—	0,296
200	$\leq 0{,}1$	1	1	0,012	0,014	0,064	0,014
	2	1	1	0,010	0,012	0,246	0,199
	5	1	1	0,010	0,010	0,300	0,418
	10	1	1	0,009	0,007	0,485	0,561

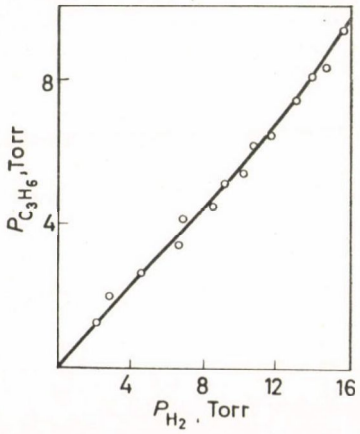
A relatív gyökkoncentrációk kifejezéseinek felhasználásával a termékek relatív képződéssebességei felírhatók. Ezekből a kifejezésekből kiolvashatók az egyes termékek relatív képződéssebességeinek függése a konverziótól, amelyek összevethetők a kísérleti tapasztalatokkal. A 833 K-on, 200 Torr kezdeti propánnyomásnál, 10% konverzióig végzett kísérletek felhasználásával a következőkben bemutatunk néhány kísérletileg mért termékgörbét, egyidejűleg bemutatva a felvett mechanizmus alapján levezetett relatív sebességi egyenleteket. A propilén és hidrogén képződési sebességének arányára az alábbi kifejezés adódik:

$$\frac{W_{C_3H_6}}{W_{H_2}} = 1 + \frac{k_{-H}}{2k_1}(1+\gamma)\frac{[C_2H_4]}{[C_3H_8]}.$$

Az egyenlet jobb oldalán szereplő két tag összemérhető, mivel a második tag együtthatójának értéke 23,9 és a $[C_2H_4]/[C_3H_8]$ viszony értéke $2 \cdot 10^{-3}$ és $2 \cdot 10^{-2}$ között változik. Az egyenlet alapján várható, hogy az iránytangens a kezdeti tartományban közel 1 és a konverzióval (az etilénkoncentráció növekedésével) növekszik, amint ez a 9. ábrán látható. Az etilén és metán képződéssebességének viszonyára a

$$\frac{W_{C_2H_4}}{W_{CH_4}} = 1 - \frac{\beta(1-\gamma)[C_2H_4]}{\frac{2k_1}{k_{-H}}[C_3H_8] + 2[C_3H_6] + (1-\gamma)[C_2H_4]}$$

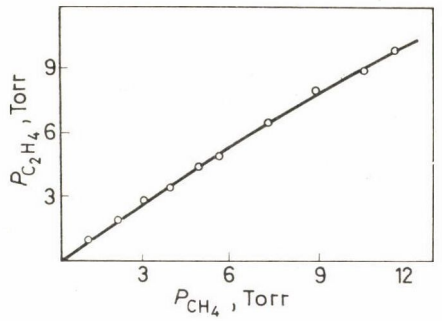
kifejezés adódik. Figyelembe véve a tört számlálójában és nevezőjében előforduló számfaktorokat, valamint a propán- és olefinkoncentrációkat, következik, hogy a tört értéke közelítőleg 10^{-2} és 10^{-3}, azaz 1-hez kicsiny. Ezek alapján a vizsgált tartományban (kis és közepes konverzióknál egyaránt) 1-es



9. ábra. A propilén—hidrogén termékarány változása a konverzió növekedése során. $P_0 =$ 200 Torr propán, $T = 833$ K

kezdeti iránytangens várható, amely a konverzió növekedésével csökken. Az etilén és hidrogén képződési sebességének viszonyára a mechanizmusból a

$$\frac{W_{C_2H_4}}{W_{H_2}} = \frac{1}{\beta} + \frac{k_{-H}}{2k_1}\frac{1}{[C_3H_8]}\left\{\frac{2}{\beta}[C_3H_6] + \left(\frac{1}{\beta} - 1\right)(1-\gamma)[C_2H_4]\right\}$$

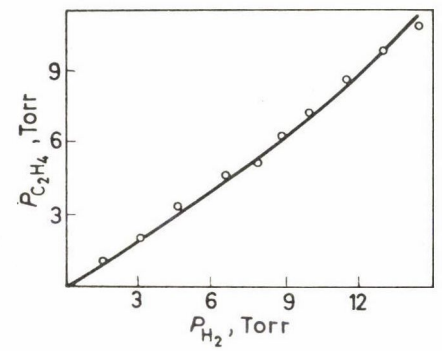


10. ábra. Az etilén—metán termékarány változása a konverzió függvényében. $P_0 = 200$ Torr propán, $T = 833$ K

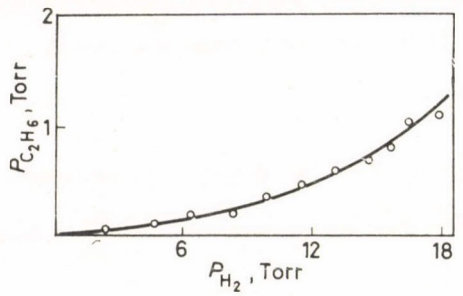
egyenlet adódik. Az egyenletben előforduló számfaktorok értékeinek és a koncentrációk figyelembevételével következik, hogy a kapcsos zárójel első tagja két nagyságrenddel nagyobb a másodiknál, továbbá az egyenlet első tagjának értéke $1/\beta = 0{,}9$, amely mellett az egyenlet második tagja $3 \cdot 10^{-2}$-től $3 \cdot 10^{-1}$-ig változik a vizsgált tartományban. Így várható, hogy az iránytangens értéke a kezdeti tartományban $1/\beta = 0{,}9$ és a konverzió növekedésével (a $[C_3H_6]/[C_3H_8]$ viszony növekedésével) nő.

A hidrogén és metán képződéssebességének arányára a

$$\frac{W_{H_2}}{W_{CH_4}} = \frac{\frac{2k_1}{k_{-H}}\beta[C_3H_8]}{\frac{2k_1}{k_{-H}}[C_3H_8] + 2[C_3H_6] + (1-\gamma)[C_2H_4]}$$



11. ábra. Az etilén—hidrogén termékarány változása a konverzió függvényében. $P = 200$ Torr propán, $T = 833$ K

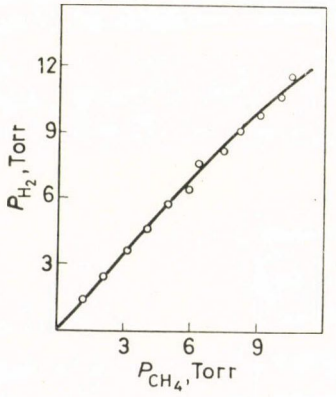


12. ábra. A hidrogén—metán termékarány változása a konverzió függvényében. $P_0 = 200$ Torr propán, $T = 833$ K

egyenlet adódik, ahol a tört nevezőjével kapcsolatosan a már korábban mondottak érvényesek. Így várható, hogy a $P_{H_2}-P_{CH_4}$ ábrázolás $\beta = 1{,}1$ iránytangenssel indul, amely a konverzió növekedésével csökken. Az etán és hidrogén képződéssebességének arányát leíró

$$\frac{W_{C_2H_6}}{W_{H_2}} = \frac{k_{-H}\, k_3}{k_1\, k_{EH}}\, \gamma[C_2H_4]$$

egyenletben γ gyakorlatilag független a koncentrációktól, és így várható, hogy a $P_{C_2H_6}$ ábrázolása P_{H_2}-vel szemben az origoból induló, gyorsan emelkedő görbét ad.



13. ábra. Az etán—hidrogén termékarány változása a konverzió függvényében. $P_0 = 200$ Torr propán, $T = 833$ K

Az ábrák alapján megállapítható, hogy a felvett mechanizmus alapján az egyes termékek relatív sebességeire adódó kifejezések összhangban vannak a kísérleti tapasztalatokkal. A formulák részletes elemzése és ellenőrzése, számítógép segítségével, most van folyamatban.

*

A fentiekben ismertetett eredmények kidolgozásában tevékenyen közreműködő munkatársaimnak, dr. BÉRCES TIBOR tudományos főmunkatársnak, dr. SERES LÁSZLÓ adjunktusnak és dr. ZALOTAI LAJOS tanársegédnek, valamint ALBERT VERA technikusnak hálás köszönetemet fejezem ki.

Összefoglalás

A szénhidrogének bomlása során termékként keletkező olefineknek a bomlás mechanizmusára gyakorolt hatását tanulmányoztuk és értelmeztük. A szóbajöhető unimolekulás iniciálási lépések sebességi koefficienseinek értékét az általunk kidolgozott módszer alapján meghatároztuk és ezeket a bimolekulás lépések értékeivel összevetve, részletesen vizsgáltuk a kompetitív iniciálási reakciók szerepét és jelentőségét. Megállapítottuk, hogy az unimolekulás iniciálási reakciók mellett egyes esetekben az olefinek részvételével végbemenő bimolekulás iniciálási reakciók jelentős mértékben lejátszódnak.

A láncvégződési reakciók jellegét tanulmányozva megállapítottuk, hogy a gyökök relatív koncentrációi a szénhidrogén kiindulási koncentrációjával változnak és ennek következtében a láncvégződési lépés természete is. Ezzel magyarázható a reakciórend kiindulási nyomástól való függése is.

Az olefinek által okozott inhibíciót vizsgálva kimutattuk, hogy ez néhány százalékos konverzióig a H-atomok olefinekre történő addíciójának tulajdonítható, majd nagyobb konverzióknál ($> 3-4\%$) az alkilgyökök és olefinek között lejátszódó addíciós és hidrogénabsztrakciós reakcióknak is.

Summary

We have studied and interpretated the effect of the olefinic products on the mechanism of the thermal decomposition of hydrocarbons. The values of the rate coefficients of the unimolecular initiation steps have been estimated and compared with the values obtained for the bimolecular steps and examined the role and importance of the competitive initiation reactions in detail. It has been found that beside the unimolecular initiation reactions also the bimolecular ones with the participation of olefines take place considerably.

Investigating the termination reactions, we came to the conclusion that the relative concentrations of the radicals change with the initial pressure of the hydrocarbons and therefore the nature of the termination steps change as well. In this way the dependence of the reaction order on the initial pressure can be explained, too.

We have established that, at small conversions the inhibiting effect of the olefines is caused by the addition of the H-atoms to olefines, while at higher conversions ($> 3-4\%$), by the addition of H-atoms and alkyl-radicals to olefines and hydrogen abstraction reactions, too.

Kémiai Közlemények 36. kötet 1971 p. 125—127

AZ OSZTÁLY HÍREI

Osztályülés. Az Osztály 1971. március 16-án tartott ülésén meghallgatta és megvitatta a Fizikai-Kémiai és Szervetlen Kémiai Bizottság, valamint a Műszaki Kémiai Bizottság beszámolóit 1970. évi tevékenységükről és mind a két beszámolót elismeréssel tudomásul vette. Megvitatta továbbá az 1971—72. évi könyvkiadási tervet, amely a múlthoz képest örvendetes bővülést mutat. Az Osztály a tervet jóváhagyta. Foglalkozott ezután az Acta Chimica és a Kémiai Közlemények Szerkesztőbizottságának jelentésével, mely az 1970. évi eredményeket és a jelentkező problémákat tárta fel. Az Osztály egyetértett a folyóiratok tartalmi irányával és tárgyalt az Acta Chimica-ban közölt dolgozatok hosszú átfutási idejének problémájáról. Felkérte a főszerkesztőt, hogy a helyzet javítására irányuló észrevételeket fontolja meg, igyekezzék azoknak érvényt szerezni. Az Osztály a beszámolókat tudomásul vette.

Az európai kémiai folyóiratok főszerkesztőinek előkészítés alatt álló szervezete tárgyában az Osztály foglalkozott azzal a javaslattal, mely szerint a legközelebbi tanácskozás Budapesten tartassék, és úgy határozott, hogy a döntés végleges meghozatalára és a rendezvény bonyolítására a Magyar Kémikusok Egyesületét kéri fel.

Foglalkozott az Osztály az IUPAC Nemzeti Bizottság ügyeivel, végül meghallgatta a számítógép üzemeltetésével kapcsolatban felmerült kérdésekről adott tájékoztatót.

A Műszaki Könyvkiadó Szerkesztőségi Tanácsába az Osztály Holló János l. tagot delegálta.

*

A Budapesti Műszaki Egyetem Általános és Analitikai Kémiai Tanszéke, valamint az Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéke az oktatás, kutatás és ipari kapcsolatok területére kiterjedő együttműködési megállapodást kötött.

A megállapodást a két tanszék vezetője, Szabó Zoltán r. tag, egyetemi tanár és Pungor Ernő l. tag, egyetemi tanár 1971. március 19-én ünnepélyes keretek között írta alá a Magyar Tudományos Akadémia és a felsőoktatás számos kiemelkedő képviselőjének jelenlétében.

*

Pungor Ernő l. tagot a Talanta folyóirat szerkesztőbizottsági tagjává, az Egyesült Arab Köztársaság Gyógyszerészeti Társasága pedig tiszteleti tagjává választotta.

*

Freund Mihály r. tag az MKE kiküldetésében részt vett az „Österreichische Gesellschaft für Erdölwissenschaft" Bécsben 1970, április 16-án tartott közgyűlésén és előadói ülésszakán. 1970. június 14—24 között az „ACHEMA 1970" (Ausstellungstagung für Chemisches Apparatewesen) vegyipari világkiállítás rendezőségének meghívására részt vett a Frankfurt am Main-ban lezajlott ipari és tudományos rendezvényeken. Munkatársaival együtt előadást is tartott „Messung und Bedeutung des Gasstabilitäts-Eigenschaften von elektrischen Isolierölen" címmel. Közreműködésével a „Magyar Ásványolaj- és Földgáz Kísérleti Intézet" harmadízben vett részt önálló kiállítással az ACHEMA négyévenkénti rendezvényén és annak 50 éves jubileuma alkalmából Max Buchner Emlékéremmel tüntették ki az Intézetet. 1970. szeptember 22—23-án Freund Mihály a „Gesellschaft für Tribologie und Schmierungstechnik" évi közgyűlésén és ülésszakán (Essen) a társaság vendége volt. Végül 1970. október 5—11 között Szófiában tartózkodott és részt vett az „Első Bolgár Kenőolaj és Kenőzsír Szimpózium"-on.

*

Az Élelmiszertudományi Bizottság 1971. február 15-én tartotta az alakulóülését, melyen a programjavaslat megvitatására és elfogadására került sor.

*

A Könyv- és Folyóirat Bizottság 1971. március 8-án tartott ülésén Szántay Csaba l. tag, osztályelnökh. az akadémiai könyvkiadás helyzetéről számolt be. A Bizottság megtárgyalta az újabb könyvkiadási javaslatokat és megvitatta az Osztály folyóiratainak szerkesztőbizottsági beszámolóit.

*

A Koordinációs Kémiai Munkabizottság 1971. március 9—10-én, Szegeden rendezett ülésszakának keretében elhangzott előadások:

Gaizer Ferenc, Horváth Erzsébet és Beck Mihály: Vegyes komplexek képződése az $MA_4 + MB_4$ rendszerben,

Gaizer Ferenc: Egyensúlyi vizsgálatok értékelése a legkisebb négyzetek elvén működő program szerint,

Kiss László: Kobalt(III)-amin és etiléndiamin komplexek stabilitásának és reakcióinak polarográfiás vizsgálata,

Császár József: Ligandum-szubsztituensek hatása nikkel(II)-komplexek szerkezetére és kötésviszonyaira,

Bán Miklós: A ligandumtér-elmélet alkalmazása alacsony szimmetriájú átmenetifém-komplexek esetében,

Horváth Erzsébet: S-tartalmú ligandumok Ni(II)-komplexeinek vizsgálata,

Balogh János: Aromás Schiff-bázisok vas(III)-komplexeinek vizsgálata (kandidátusi értekezés ismertetése),

Kőrös Endre: A jód töltésátviteli komplexei és kinetikai jelentőségük,

Orbán Miklós: Töltésátviteli komplexek egyensúlyainak mikrokalorimetriás vizsgálata.

*

Az Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság 1971. március 22-i ülésén H. Wamhoff (Rheinische Friedrich Wilhelm Universität, Bonn) „Über die Bestimmung von tautomeren Verbindungen mit den modernen spektroskopischen Methoden" címmel tartott előadást.

A Bizottság 1971. március 29—30-i ülésszakának előadásai:

Sztraka Lajos: Molekulák nagyamplitúdójú gátolt belső mozgásainak vizsgálata,

Sztraka Lajos: Az interferometrikus infravörös törésmutató mérésével kapcsolatos eredmények,

Molnárné Paál Éva: Aszimmetrikus pörgettyű síkmolekulák sávkontúrjainak számítása közelítő módszerrel,

Billes Ferenc: A kovalens kötésű molekulák belső koordinátái közötti összefüggések vizsgálatáról,

Billes Ferenc: Diazin származékok protolitikus egyensúlyainak vizsgálata,

Martin Antal: Pszeudo-oktaéderes nikkel-piridinszármazék komplexek ultraibolya spektroszkópiai vizsgálata,

Dobos Sándor és Fogarasi Géza: Orientált hexametil-ciklotrisziloxán kristályok infravörös dikroizmusa,

Pulay Péter: Újabb eredmények az erőállandók ab initio számítása területén,

Török Ferenc: Az MTA Szervetlen Kémiai Kutatócsoportja spektroszkópiai munkái,

Nagy József: A 4/1. csoport elemeinek kémiai kötésmódjai.

*

A Műszaki Kémiai Bizottság 1971. március 23-i ülésére Leninvárosban (Tiszai Vegyikombinát) került sor, az alábbi előadások hangzottak el:

Bencze László: A magyar gázipar helyzete és fejlesztése,

Haidegger Ernő, Hódossy Lajos, Péter István, Gémes István és Kriza Dániel: Hazai nagynyomású hidrogénezési eljárások,

Huszár Andor: A Tiszai Vegyi Kombinát fejlődése és fejlesztési irányai.

*

A Radioanalitikai Munkabizottság 1971. március 25-i ülésének előadásai:

Rausch Henrik: Speciális híradástechnikai anyagok nyomszennyezőinek aktivációs analitikai meghatározása,

Nagy Árpád: Közegsűrűség befolyása a neutronszórásos nedvességmeghatározásban,

Török Gábor: Biológiai minták aktiválásos elemzése a karlsruhei Sugártechnológiai Intézetben.

*

A Műanyagkémiai Munkabizottság 1971. március 25—26-án tartott ülésszakán elhangzott előadások, illetve beszámolók:

Garzó Tamásné, Székely Tamás és Blazsó Mariann: Szilíciumtartalmú polimerek degradációjának vizsgálata pirolízis-gázkromatográfiával,

Székely Tamás és Till Ferenc: Néhány szilíciumtartalmú polimer degradációs mechanizmusának vizsgálata,

I. M. Barkalov: Szilárd formaldehid sugárzásos polimerizáció-mechanizmusának tanulmányozása,

Kelen Tibor: A gyűrűképződés mechanizmusa az 1,3-dioxolán kationos polimerizációjában,

TURCSÁNYI BÉLA: Elektrolitikusan iniciált polimerizáció.

*

Az Élelmiszertudományi Bizottság, a Magyar Élelmezésipari Tudományos Egyesület és a Központi Élelmiszerkutató Intézet közös tudományos kollokviumának (1971. március 26.) előadásai:

UZONYI GYÖRGYNÉ (Tejtermékek Ellenőrző Állomása): Tejfehérje-sorozatvizsgálat színezékkötési elven működő pro-milk készülékkel,

BORSI MIKLÓSNÉ és VARGA GYÖRGYNÉ (Tejtermékek Ellenőrző Állomása): A turbidimetria elvén működő milko-tester-zsírvizsgáló készülék tejipari alkalmazása,

ZUKÁL ENDRE (Országos Húsipari Kutató Intézet): A hús miofibrilláris fehérjének változása intenzív hőkezelési hatásra,

EPERJESI IMRE (Kertészeti Egyetem, Borgazdasági Tanszék): Az optimális szüreti időpont meghatározása reduktív bortípusok készítéséhez,

URBÁNYI GYÖRGY (Kertészeti Egyetem, Élelmiszertechnológiai és Mikrobiológiai Tanszék): Pektinbontó enzimkészítmények alkalmazásának hatása gyümölcslevek diszperzitásfokának alakulására,

ŐRSI FERENC (Budapesti Műszaki Egyetem, Élelmiszerkémiai Tanszék): Karamellszínanyagok képződési kinetikjának vizsgálata.

A Szerves Kémiai Bizottság 1971. március 30-i előadóülésén elhangzott előadások:

HEINRICH WAMHOFF (Rheinische Friedrich Wilhelm Universität, Organischchemisches Institut, Bonn): Chemie, Spektroskopie und Photochemie heterocyclischer β-Enaminoester,

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

*

A Kromatográfiai Munkabizottság 1971. március 30—31-én Veszrpémben tartott ülésszakának előadásai:

SZEPESY LÁSZLÓ: A MÁKFI gáz- és folyadékkromatográfiás kutatásainak áttekintése,

FUCHS PÁL: Gázkromatográfiai hordozók és töltetek fejlesztése és vizsgálata,

GYIMESI JÓZSEF: A preparatív gázkromatográfia alkalmazási lehetőségeinek vizsgálata és nagykapacitású berendezés fejlesztése,

BÁLINTNÉ AMBRÓ IRÉN: Tapasztalatok komplexképző műgyanták ioncserés kromatográfiás felhasználásánál,

PFEIFFER GYULA: Kromatográfiás analitikai módszerek a NEVIKI növényvédőszerkutatásaiban,

BABÓCZKY ERVIN: Sajátfejlesztésű gázkromatográfiás műszerek a NEVIKI-ben.

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki szerkesztő: Helle Mária
A kézirat nyomdába érkezett: 1971. V. 3 — Terjedelem: 11,2 (A/5) ív

71.71727 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

СОДЕРЖАНИЕ

Вступительные доклады при избрании в члены АН Венгрии:

Фёльди, З.: О химии бензодигидротиадиазиндиоксидов с диуретическим влиянием .. 1

Лемперт, К.: Исследования в области N-гетероциклических соединений 21

Сантаи, Ч.: Синтез алкалоидов 37

Тетёни, П.: О механизме каталитического влияния металлов и окисей металлов .. 59

Тюдеш, Ф.: О гипотезе горячих радикалов 77

Марта, Ф.: Роль олефинов в газофазном разложении углеводородов 101

Новости Отделения 125

CONTENTS

Inaugural Lectures:

Z. Földi: Chemistry of diuretic benzodihydrothiazidine dioxides 1

K. Lempert: Studies on *N*-heterocyclic compounds 21

Cs. Szántay: Synthesis of alkaloids 37

P. Tétényi: On the mechanism of the catalytic effect of metals and metal oxides 59

F. Tüdős: The hot-radical hypothesis 77

F. Márta: The role of olefins in the gas phase oxidation of hydrocarbons 101

News of the Department 125

24,— Ft

TARTALOMJEGYZÉK

Székfoglaló előadások:

Földi Zoltán: A diuretikus hatású benzo-dihidro-tiadiazin-dioxidok kémiájáról 1

Lempert Károly: Vizsgálatok az *N*-heterociklusos vegyületek körében 21

Szántay Csaba: Alkaloidok szintézise 37

Tétényi Pál: Fémek és fémoxidok katalitikus hatásának mechanizmusáról 59

Tüdős Ferenc: A forró gyök hipotézisről 77

Márta Ferenc: Olefinek szerepe a szénhidrogének gázfázisú bomlásában 101

Az Osztály hírei 125

Megjelent 1971. VIII. 30-án

Index: 264.97

Kémiai Közlemények

36 kötet 2

Szerkeszti
Lengyel Béla

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1971

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

36. KÖTET 2. SZÁM

BRUCKNER GYŐZŐ, CSÁKVÁRI BÉLA, POLINSZKY KÁROLY,
PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA és SZABÓ ZOLTÁN

közreműködésével

szerkeszti

LENGYEL 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, valamint 5—15 soros magyar és angol uyelvű összefoglalással ellátva CSÁKVÁRI BÉLA, Budapest VIII., Múzeum körút 6—8. címre kell beküldeni.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára kötetenként 60 forint. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (Budapest V., Alkotmány u. 21. — Pénzforgalmi jelzőszám 215—11488), külföldi megrendelések a „Kultúra" Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalat (Budapest I., Fő utca 32. — Pénzforgalmi jelzőszám: 218—10990) útján eszközölhetők.

Kémiai Közlemények 36. kötet 1971 p. 129—140

A SIKÉRKOMPLEX KÉMIAI SZERKEZETE ÉS REOLÓGIAI SAJÁTSÁGAI KÖZÖTTI ÖSSZEFÜGGÉSEK*

LÁSZTITY RADOMIR
a kémiai tudományok doktora

(Budapesti Műszaki Egyetem, Élelmiszerkémia Tanszék, Budapest)

Érkezett 1970. november 15-én

A búza és ezen belül a sikér fehérjéiről tudományosan rendszerezett ismereteket OSBORNE közölt először. Az azóta eltelt több mint hat évtized során fenti fehérjékről alkotott ismereteink jelentős mértékben bővültek. A korszerű frakcionálási eljárások (elektroforézis, kromatográfia, molekulaszűrés) segítségével sikerült nagyszámú frakcióra bontani a búzafehérjéket, egyes komponenseket nagy tisztaságban előállítani. Pontos képünk van az egyes fehérjefrakciók aminosav-összetételéről, és számos adat gyűlt össze azok terminális csoportjaival kapcsolatban. Megtörténtek az első lépések a sikérfehérje-komponensek szerkezetfelderítése területén is (molekulasúly, konformáció, polipeptidláncok száma, diszulfid-kötésrendszer, parciális hidrolízistermékek vizsgálata stb.).

Ugyanakkor számos területen nem sikerült alapvetően új eredményeket felmutatni a klasszikus Osborne-féle megállapításokhoz viszonyítva. Vonatkozik ez a búzafehérje és közelebbről a sikérképződés folyamataira, még inkább a sikérfehérjék kémiai szerkezete és reológiai sajátságai közötti összefüggésekre. Ezen a területen számos igen érdekes részleteredmény ellenére nincsen jól kialakult képünk.

A következőkben ismertetve a sikérkomplex szerkezete és reológiai sajátságai közötti összefüggésekkel kapcsolatos több mint egyévtizedes kutatásainkat, egyben rövid áttekintést kívánok adni a búza-fehérjekémia területén elért néhány fontosabb eredményről.

Néhány, a búzafehérje-kémiával kapcsolatos újabb eredmény

A búzafehérjék frakcionálásával kapott eredmények közül a legfontosabbnak tekinthető az a tény, hogy számos összetett fehérjét sikerült elkülöníteni, ezenfelül különböző enzimfehérjéket is. Ezzel alapvetően megváltozott a búzafehérjékről és csoportosításukról alkotott kép, és lényegében új fejezettel bővült a búzafehérje-kémia.

* Az MTA 1970. évi tudományos ülésszaka keretében, november 11-én elhangzott előadás.

1. táblázat

Búzafehérjék csoportosítása

Osborne szerint	Jelenlegi ismereteink szerint
	Egyszerű fehérjék
Albumin	Hisztonok
Globulin	Albuminok
Gliadin	Globulinok
Glutenin	Gliadinok
Proteóz	Glutelinek
	Enzimfehérjék
	Összetett fehérjék
	Nukleoproteinek
	Lipoproteinek
	Glükoproteinek
	Enzimfehérjék

Jól szemlélteti ezt az 1. táblázat, amely az Osborne-féle és a jelenlegi ismereteink szerinti búzafehérje-csoportosítást összegezi. Az elválasztástechnika szemléltetésére az 1. és 2. vázlaton a purotionin, valamint búza-proteolipid előállítását mutatjuk be. Az összetett fehérjék szerkezetével kapcsolatban a 3. vázlaton búza-glükoprotein poliszaharid részének szerkezetét szemléltetem. Az összetett fehérjékről korábbi közleményben [1] adtunk részletesebb áttekintést.

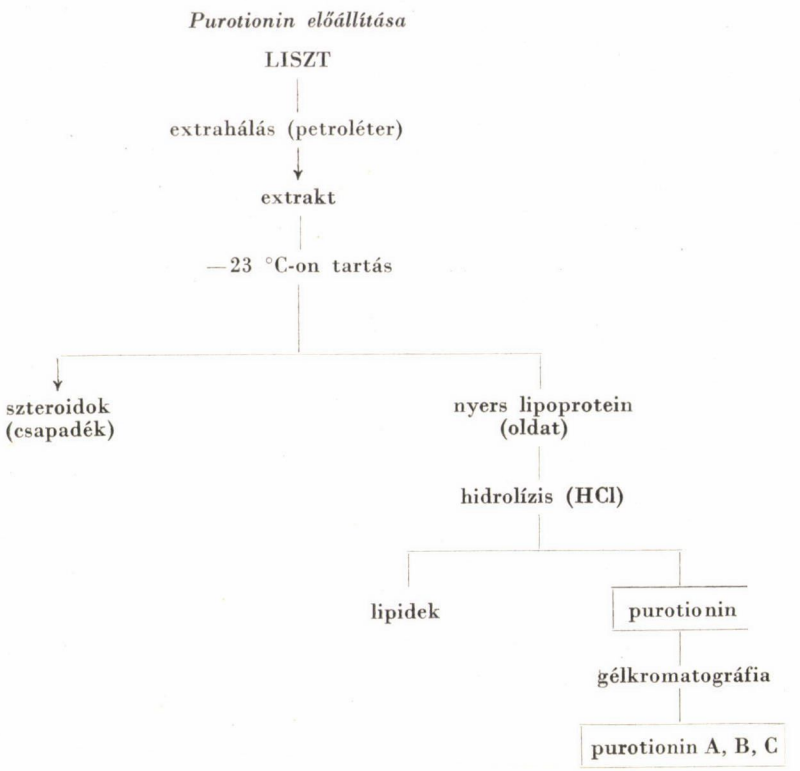
A búza és általában a gabonafehérjék pontosabb ismeretét elősegítené az egyes komponensek (polipeptidláncok) tisztán történő előállítása. Jelenleg még nem sikerült ezt a kérdést megoldani. A gliadinból a frakcionálási módszerek kombinált alkalmazásával már sikerült teljesen egységesnek látszó γ-gliadin komponenst előállítani, azonban újabb kutatások során ezt az egységesnek hitt fehérjét további három komponensre választották szét. Ez rávilágít arra, hogy a frakciók homogenitásának kérdését kellő óvatossággal kell értékelni.

Az *N*- és *C*-terminális csoportok mennyiségi vizsgálata alapján megállapítottuk, hogy minimálisan 10-féle polipeptidlánc található az egyes frakciókban, a maximális szám pedig 40—50 is lehet [3]. Néhány adatot a 2. táblázatban közlünk.

Az ultracentrifugás molekulasúly-vizsgálatok szerint a sikérfehérjék igen heterogén molekulasúlyú komponensekből állanak. A molekulasúly 20 000-től 2—5 millióig változik. Diszulfid-kötéseket bontó kezelést (perhangyasavas oxidáció, redukció, szulfitolízis) alkalmazva olyan termék áll elő, amely közel homogén molekulasúly-eloszlású 20 000—40 000 molekulasúllyal. Ez arra mutat, hogy a nagyobb molekulasúlyú sikérfehérjék több polipeptidláncból állanak, amelyek diszulfid-hidakkal kapcsolódnak össze. Az egyes polipeptid-

1. vázlat

Purotionin előállítása



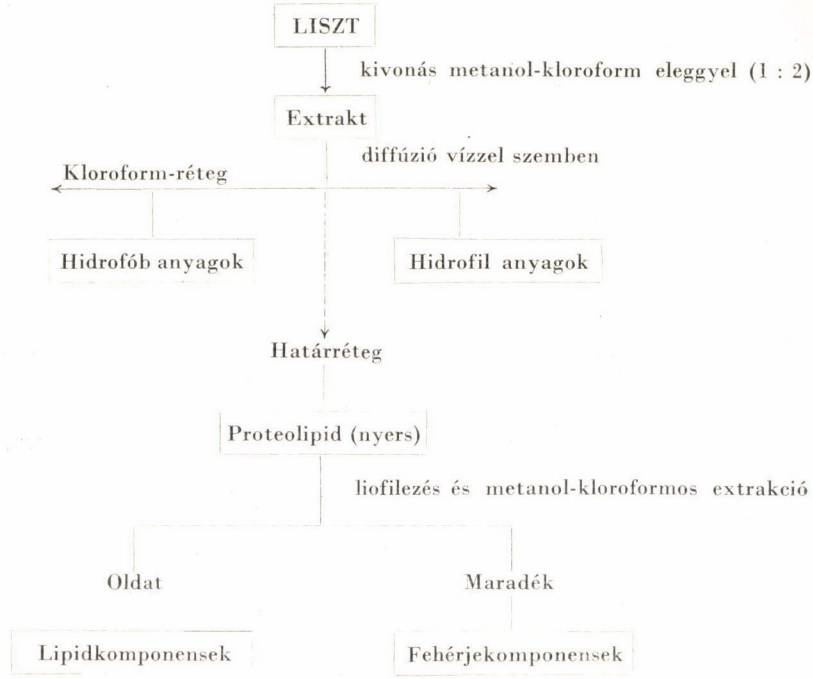
2. táblázat

Egyes sikérkomponensek N-terminális aminosavai

N-terminális aminosavak	Gliadin	Glutenin
	mikromól, *N*-terminális aminosav 1 g fehérje	mikromól, *N*-terminális aminosav 1 g fehérje
Aszparaginsav	1,10	0,73
Glutaminsav	1,30	0,89
Szerin	1,00	0,97
Treonin	0,61	0,64
Glikokoll	1,57	0,30
Alanin	0,70	0,73
Valin	3,40	1,96
Leucin	1,12	0,63
Fenilalanin	0,31	0,24
Hisztidin	4,30	3,5

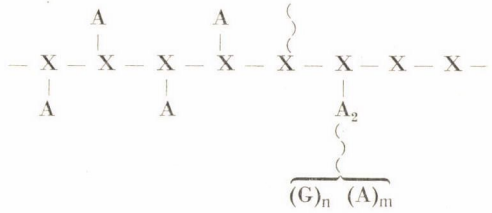
2. vázlat

Búza-proteolipid előállítása



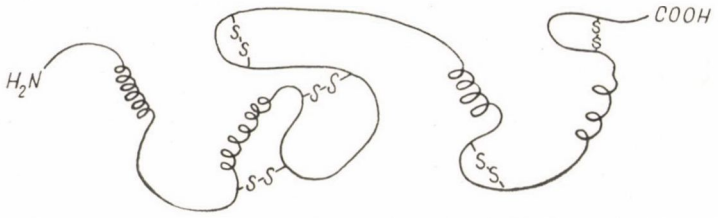
3. vázlat

Búza-glükoprotein feltételezett szerkezete

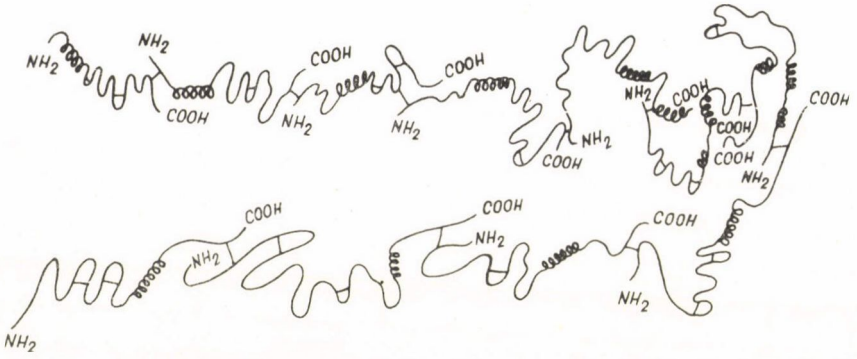


láncok primer szerkezetéről gyakorlatilag igen keveset tudunk. Elég jól ismertek az *N*-terminális aminosavak, néhány parciális hidrolízisterméket is sikerült azonosítani, de ezekből az adatokból még csak néhány következtetés vonható le. Így például megállapítható, hogy a különböző típusú (hidrofób, poláris stb.) aminosavak a láncon belül nem egyenletes eloszlásúak, és így jellegzetesen hidrofób szakaszok alakulnak ki.

A rotációs diszperzióvizsgálatok alapján végzett számítások szerint a sikérkomponensek polipeptidláncai csak kismértékben helixes szerkezetűek. A helixes rész aránya általában mindössze 15—20%. A többi részre a rendezetlen „random coil" állapot a jellemző. A tercier szerkezetre vonatkozóan jelenleg semmiféle konkrét kísérleti adatunk sincsen.



1. ábra. Kis molekulasúlyú komponens szerkezete. A molekula kis hánya da (15—20%) helixes szerkezetű, a polipeptid lánc zömben „random coil", a diszulfid-kötések túlnyomórészt intramolekulárisak



2. ábra. Nagy molekulasúlyú sikérkomponens feltételezett szerkezete. Lineáris jellegű molekula, amely intermolekuláris diszulfid-kötésekkel kapcsolt alegységekből áll

Az eddig rendelkezésre álló vizsgálati eredmények lehetővé tették, hogy a sikérkomplexben előforduló kis, illetve nagy molekulasúlyú komponensek valószínű szerkezetét felvázoljuk. Ezt kívánják szemléltetni az 1. és 2. ábrák. A nagy molekulasúlyú komponensek szerkezetéről külön előadáson számoltunk be [2].

A sikér reológiai sajátságai és kémiai szerkezete közötti összefüggések

A sikér reológiai sajátságait befolyásoló tényezőkkel már korábbi összefoglaló jellegű közleményekben [4, 5] foglalkoztam, ezért e helyen nem térek ki a probléma részletes taglalására.

Annyit emelek csak ki, hogy a sikérkomplexet alkotó fehérjefrakciók mennyiségi arányain és minőségén (aminosav-összetétel, aminosav-szekvencia)

túl elsősorban az egyes frakciók egymáshoz történő kapcsolódásának, térbeli elrendeződésének módja az, amely alapvetően meghatározhatja az egész sikér sajátságait. Így a fehérjék szerkezetének kialakításában szerepet játszó kovalens és nem kovalens (hidrogén-, hidrofób) kötések vizsgálata fontos adatokat szolgáltathat a kérdéskomplexum megoldásához. Hangsúlyozom azt is, hogy a reológiai sajátságok és a kémiai szerkezet közötti összefüggések komplex jellegűek, így egy-egy kötéstípus, illetve frakció vizsgálata nem nyújthat teljes képet a tényleges viszonyokról.

Kutatásaim során arra törekedtem, hogy a még meg nem oldott vagy egyáltalában nem vizsgált területeken érjek el új eredményeket, amelyek lehetővé teszik egységes, a korszerű fehérjekémia megállapításain nyugvó kép kialakítását.

Az aminosav-összetétellel kapcsolatban nagy súlyt helyeztem az amidálás mértékének, a hidrofób oldalláncú aminosavak mennyiségének tanulmányozására a reológiai sajátságok kialakításával kapcsolatban. A frakcióeloszlás vizsgálatánál az adatok kvantitatív értékelését matematikai statisztikai módszerekkel, valamint az eddig ilyen szempontból egyáltalában nem tanulmányozott molekulaszűrés alkalmazását tartottam szem előtt.

Különös gondot fordítottam a hidrogénkötések, valamint a hidrofób kötések szerepének tisztázására, tekintve, hogy ezen a területen sikérkémiai és reológiai vonatkozásban gyakorlatilag alig végeztek kutatásokat. Nemcsak azt vizsgáltam, hogy fenti kötések milyen szerepet játszanak a reológiai sajátságok szabályozásában, hanem arra is törekedtem, hogy a kötésben részt vevő csoportokról is felvilágosítást kapjak.

A tiol-diszulfid rendszernél elsősorban arról kívántam pontos képet kapni, hogy milyen mértékű a befolyása a reológiai sajátságokra.

Az aminosav-összetétel és a reológiai sajátságok közötti összefüggés

A kérdésről több közleményben és előadásban [6, 7] is beszámoltam, e helyen összesítve azt emelem ki, hogy elsősorban a cisztintartalom, a glutaminsav és aszparaginsav amidáltsági foka, valamint egyes hidrofób oldalláncú aminosavak összmennyisége és a sikér reológiai sajátságai között lehetett korrelációt találni. A korreláció mértékére vonatkozóan a 3. táblázat adatai adnak felvilágosítást.

A sikérfrakciók mennyiségi arányainak és minőségének szerepe a reológiai sajátságok kialakításában

A témakörrel kapcsolatban nemrégen tartottam ismertetőt [8], ezért csak hivatkozom arra, hogy az ecetsavas peptizálással, ill. papírelektroforézissel, valamint gélkromatográfiával elválasztott frakciók mennyisége és a

3. táblázat

Korreláció az aminosav-összetételi adatok és a sikér reológiai sajátságai között

Jellemzők	Korrelációs koefficiens (hányados)
Relaxációs idő — amidáltsági fok	0,562
Relaxációs idő — cisztintartalom	+0,593
Relaxációs idő — hidrofób oldalláncú aminosavak mennyisége	0,502

4. táblázat

Korrelációs adatok

Jellemzők	Korrelációs koefficiens (hányados)
Relaxációs idő A-frakció	−0,503
Relaxációs idő C-frakció	+0,605
Relaxációs idő a-frakció	−0,656
Relaxációs idő c-frakció	+0,544
Relaxációs idő kis molekulasúlyú frakció	−0,567
Relaxációs idő nagy molekulasúlyú frakció	0,335

reológiai sajátságok között közepes szorossági korreláció található. Ennek szemléltetésére a 4. táblázat adatait mutatom be.

A diszulfid-kötésrendszer szerepe a reológiai sajátságok kialakításában

Saját vizsgálataim során elsősorban a sikér redukálását követő reoxidáció körülményeit és a keletkező termékek reológiai tulajdonságait tanulmányoztam, mivel a bevezetésben felvetett problémák megoldásához ezek szolgáltatnak a legtöbb felvilágosítással.

A sikérminták redukciójánál és reoxidációjánál a BECKWITT és tsai [9, 10] részéről alkalmazott metodikát használtam, amelynek vázlatos menete az alábbi volt: A sikérmintából 6 mólos karbamidban 5%-os oldatot készítettem, majd β-merkapto-etanollal végeztem a redukciót, nitrogénáramoltatás közben 12 órán keresztül.

A reoxidációt különböző karbamid-koncentráció (1—8 mólos oldat) és pH (3,5—5; 5—8,5) mellett végeztem. Az oldat sikérszármazék-tartalma 1—10%-os volt, mivel az előzetes vizsgálatok szerint a natív sikérhez hasonló termék előállításának ez a koncentrációtartomány kedvez a legjobban. A reoxi-

dálás oxigénátáramoltatással történt 168 órán keresztül. A reoxidáció befejeztével dialízissel tisztítottam a terméket, majd centrifugálással tömörítettem, végül polietilén zacskóban kézi gyúrással távolítottam el a szabad vizet az összeálló masszából.

A különböző körülmények között előállított reoxidált sikérek reológiai sajátságait az 5. táblázat foglalja össze.

5. táblázat

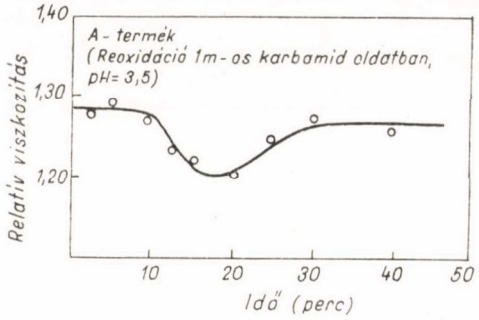
Különböző körülmények között előállított reoxidált sikérek reológiai sajátságai

Sor-szám	Karbamid-koncentráció	pH	τ/h din/cm^2	t_r (sec)	Megjegyzés
1.	1	3,5	150	nem mérhető	
2.	1	5,5	220		—
3.	1	8,5	350		
4.	2	3,5	240	30	
5.	2	5,5	280	42	—
6.	2	8,5	1200	nem mérhető	
7.	4	3.5	540	68	rugalmas
8.	4	5,5	770	92	
9.	4	8,5	1800	150	
10.	6	3,5	300	42	kissé rugalmas
11.	6	5,5	270	29	
12.	6	8,5	1900	180	
13.	8	3,5	320	35	—
14.	8	5,5	2700	nem mérhető	nem rugalmas
15.	8	8,5	2900	nem mérhető	
16.	kontroll natív sikér		590	83	átlagos rugalmasságú és nyújthatóságú sikér

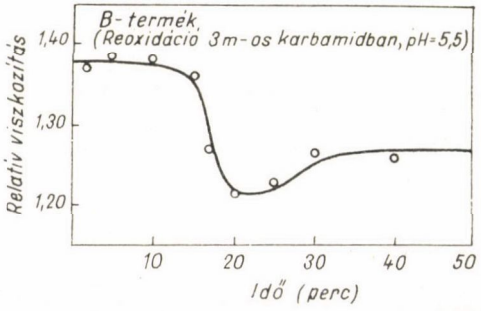
A táblázat adatai jól mutatják, hogy a reoxidálás körülményei erősen befolyásolják a képződő termékek reológiai sajátságait. A natív sikér tulajdonságait legjobban megközelítő termékek 4 mólos karbamid-oldat és 5,5 pH mellett, ill. 6 mólos karbamidnál és 3,5 pH-nál állíthatók elő. Általában kis karbamid-koncentrációnál jól összeálló, egészen lágy konzisztenciájú, rugalmas sajátságokkal nem rendelkező terméket kapunk, míg a 8 mólos karbamid-koncentrációnál nem sikerül a natív sikérhez hasonló sajátságú terméket kapni.

A reológiai sajátságok ezen tanulmányozása jól mutatja a diszulfid-kötések fontos szerepét a sikér fizikai tulajdonságainak kialakulásában. Ugyanakkor világosan látszik az is, hogy a diszulfid-kötések abszolút száma önmagában korántsem szabja meg egyértelműen a fenti sajátságokat. Ebből a szempontból igen lényeges a diszulfid-kötések elhelyezkedése.

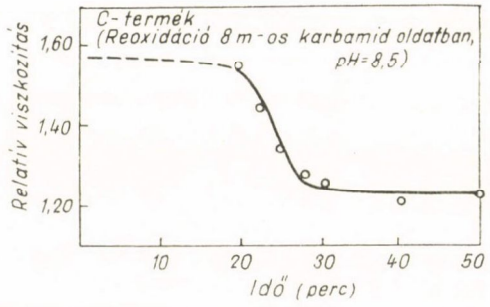
A kialakuló diszulfid-kötések lehetnek egyrészt molekulán belüli intramolekuláris, ill. molekulák közötti intermolekuláris kötések. A feltételezések szerint a reológiai sajátságok kialakításában az inter-, ill. intramolekuláris diszulfid-kötések arányának igen fontos szerepe van. E feltételezés igazolása



3. ábra. Különböző módon előállított reoxidált sikérek oldatainak viszkozitásváltozása a perhangyasavas oxidáció során. (1,2%-os oldatok 25 °C)



4. ábra. Különböző módon előállított reoxidált sikérek oldatainak viszkozitásváltozása a perhangyasavas oxidáció során. (1,2%-os oldatok 25 °C)



5. ábra. Különböző módon előállított reoxidált sikérek oldatainak viszkozitásváltozása a perhangyasavas oxidáció során. (1,2%-os oldatok 25 °C)

érdekében vizsgáltam a különböző módon előállított reoxidált sikérek perhangyasavas bontása, ill. szulfitolízise során az oldat viszkozitásának változását. A különböző reoxidált sikérek oldatainak viszkozitásváltozását a 3., 4. és 5. ábrák szemléltetik.

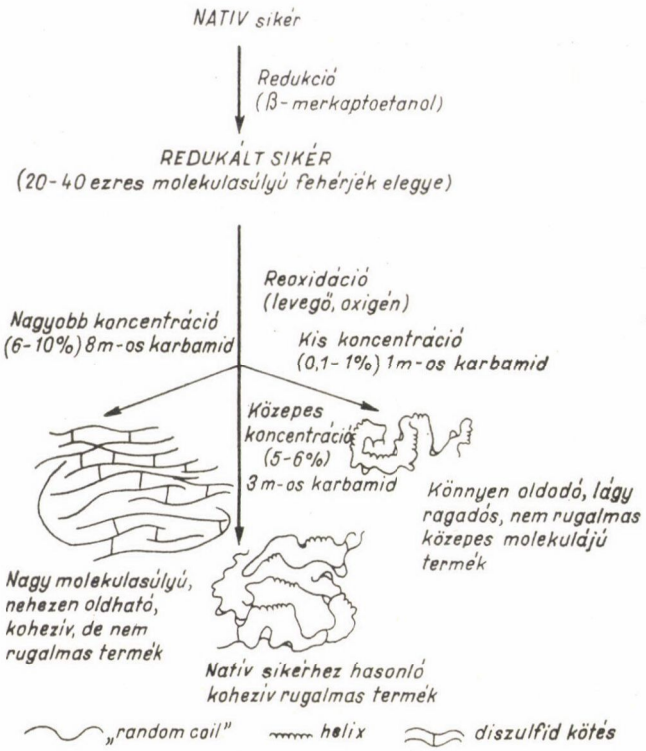
Jól látható, hogy a különböző reológiai sajátságokkal rendelkező reoxidált sikérkészítmények esetében a viszkozitásgörbék időbeli lefutása eltérő.

A lúgos közegben nagyobb karbamid-koncentrációnál reoxidált sikér esetében a görbe lefutása a legegyszerűbb. Viszonylag gyors viszkozitáscsökkenés után közelítőleg azonos értéken marad a további perhangyasavas oxidáció során. A natív sikérhez közelálló sajátságokat mutató reoxidált készítmény eltérő tulajdonságokat mutat. A viszkozitás gyors csökkenés után az oxidációs idő függvényében minimum eltérés után emelkedik, és a továbbiakban határértékhez tart. A kis karbamid-koncentráció mellett savas pH-nál előállított reoxidált sikérkészítmény oldata a perhangyasavas oxidáció során kisebb mértékű viszkozitáscsökkenést szenved, a viszkozitásgörbe minimummal rendelkezik, a minimum utáni viszkozitásnövekedés határozottan észlelhető, és relatíve a legnagyobb mértékű.

A kísérletsorozat-görbéből arra lehet következtetni, hogy az eltérő reológiai sajátságokkal rendelkező reoxidált sikérek diszulfid-kötésrendszerei között különbségek vannak. A minden esetben a diszulfid-hidak bontása kezdetén fellépő viszkozitáscsökkenés arra mutat, hogy a nagyobb fehérjemolekulák kisebb egységekre bomlanak le, az intermolekuláris diszulfid-kötések megszűnése következtében. A viszkozitásgörbe további lefutása attól függ, hogy rendelkeznek-e, ill. milyen mértékben rendelkeznek a keletkezett kisebb egységek intramolekuláris diszulfid-kötésekkel. Ezen molekulán belüli diszulfid kötések elbontása ui. maga után vonja a molekula konformációjának a változását. A molekula bizonyos mértékben „kinyílik", ami a viszkozitás növekedését vonja maga után. Amikor az intramolekuláris diszulfid-kötések elbontása befejeződik, a molekulakonformáció és ezzel együtt a viszkozitás is állandó értéken marad. Ilyen szempontból tanulmányozva a görbéket megállapítható, hogy a lúgos közegben nagy karbamid-koncentráció mellett készült reoxidált sikér gyakorlatilag csak intramolekuláris diszulfid-kötéseket tartalmaz. A natív sikérhez közelálló készítményben jelentős az intramolekuláris diszulfid-kötések száma, és ugyanez vonatkozik a kis karbamid-koncentrációnál savanyú pH-n készült reoxidált sikérre is.

Az a tény, hogy adott sikér redukálása utáni reoxidáció körülményeitől függően változó reológiai sajátságú termékeket lehet kapni, rendkívül nagy gyakorlati jelentőséghez is juthat. Magában rejti ui. azt a lehetőséget, hogy adott sikérből eltérő meghatározott reológiai sajátságú termékeket kapjunk (lásd 6. ábra).

Amennyiben sikerült megtalálni a redukció, ill. a reoxidáció eléggé gazdaságos módszerét, akkor mód nyílik arra, hogy a natív sikért lebontva az alap polipeptidláncokból álló egységekre, a reoxidáció körülményeit megválasztva olyan sikért állítsunk elő, amelynek reológiai sajátságai az adott gabonafeldolgozó ipari technológia céljainak legjobban megfelelnek.



6. ábra. „Irányított" reológiai sajátságokkal rendelkező sikér előállításának elvi vázlata

A hidrogén- és hidrofób kötésrendszer szerepe a reológiai sajátságok kialakítására

Sokoldalú vizsgálataink először is bizonyították, hogy a hidrogén- és hidrofób kötéseknek igen nagy a szerepe a sikér reológiai sajátságainak kialakításában. Lényegében összefüggő, kohezív, rugalmas, a sikérre jellegzetes anyag nem jöhet létre megfelelő hidrogén- és hidrofób kötésrendszer nélkül.

Az intermolekuláris hidrogén- kötések kialakításában elsősorban a savamid, a primer amino-csoportok játszanak szerepet, míg a hidrofób kötéseknél a hidrofób oldalláncú aminosavak. A kísérletek részleteiről ugyancsak korábban számoltunk be [11, 12], kémiailag módosított sikérek reológiai sajátságainak vizsgálata kapcsán.

A sikérfehérje-komplex feltételezett szerkezete

Befejezésül a 7. ábrán bemutatjuk azt a sikérmodellt, amely eddigi vizsgálataink alapján feltételezhetően visszaadja a sikérfehérje-komplex legjellegzetesebb szerkezeti vonásait. Reméljük, hogy további kutatásaink alapján módunkban fog állni rövid időn belül újabb részletesebb, pontosabb modell felállítására.



7. ábra. Sikérfehérje-komplex szerkezete. A nagy molekulasúlyú, lineáris jellegű fehérjefrakció (glutenin) molekuláit a kisebb molekulasúlyú frakció (gliadin) molekulái kapcsolják össze. Az ábrán csak az intermolekuláris kötéseket (— = S—S kötés; .... hidrogén-, ill. hidrofób kötés) tüntettük fel

Összefoglalás

Az utóbbi évek kutatásai alapján a búzafehérje-kémia jelentős új fejezettel bővült: az összetett búzafehérjék kémiájával. Különösen a glüko- és lipoproteinek vizsgálatának szenteltek nagy figyelmet. A sikérfehérjéken belül a helixes részek aránya kicsiny, a kis molekulasúlyú komponensek általában intramolekuláris diszulfid-kötéseket tartalmaznak. A nagy molekulájú sikérkomponensek több polipeptidláncból épülnek fel — amelyeket diszulfid-kötések kapcsolnak össze — és lineáris jellegűek. A sikérkomplex reológiai sajátságait elsősorban a diszulfid-kötés-rendszer és az egyes fehérjekomponensek közötti hidrogén- és hidrofób kötések befolyásolják.

Summary

The investigations of the last years opened a new chapter in the chemistry of wheat proteins: i.e. the chemistry of complex wheat proteins. Great attention has been paid to the glycoproteins and lipoproteins of wheat. The proportion of helical parts in the gluten proteins is small, the low moleculare weight components have mostly intramolecular disulphide bonds. The high molecular weight proteins of the gluten complex contain a great number of polypeptide chains bonded with intermolecular disulphide bonds. Their molecules have a linear character. In the determination of the rheological properties of the gluten complex the system of disulphide bonds, the intermolecular hydrogen and hydrophobic bonds play the most important role.

IRODALOM

1. LÁSZTITY R., NEDELKOVITS J., VARGA J.: Élelmezési Ipar **24,** 14 (1970.)
2. LÁSZTITY, R., NEDELKOVITS, J., VARGA, J.: The Structure of the High Moleculare Weight Components of the Gluten. Protein Complex. 7-th Int. Symp. on the Chemistry of Natural Products. Riga. 1970.
3. LÁSZTITY R., VARGA J.: Élelmiszertudomány **2,** 185 (1968.)
4. LÁSZTITY R.: Kémiai Közlemények **33,** 143 (1970.)
5. LÁSZTITY, R.: Die Nahrung **12,** 3 (1968.)
6. LÁSZTITY, R.: Die Nahrung **13,** 131 (1969.)
7. TELEGDY KOVÁTS, L., LÁSZTITY, R.: Chemische und rheologische Methoden zur Bestimmung des Verarbeitungswertes von Getreide. V. Kenyér Világkongresszus. Drezda. 1970.
8. LÁSZTITY, R.: A sikérkomplex fehérjefrakcióinak minőségi és mennyiségi eloszlásának, szerkezetének és kölcsönhatásának szerepe a sikér reológiai sajátságainak kialakításában. MTA Élelmiszertudományi Bizottságának Kollokviuma. Budapest. 1970.
9. BECKWITT, A. C., WALL, J. S., JORDAN, R. W.: Arch. Biochem. Biophys. **112,** 16 (1965.)
10. BECKWITT, A. C., WALL, J. S.: Biochem. Biophys. Acta **5,** 89 (1960.)
11. LÁSZTITY, R.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **62,** 75 (1969.)
12. LÁSZTITY R.: Kémiailag módosított sikérek viszkoelasztikus sajátságai. MTA Élelmiszertudományi Munkabizottsága Kollokviuma. Budapest. 1969.

Kémiai Közlemények 36. kötet 1971 p. 141—148

MÉRÉSALTERÁCIÓS MÓDSZER ÉLELMISZEREK KÉMIAI ÖSSZETÉTELÉNEK GYORS MEGHATÁROZÁSÁRA FIZIKAI JELLEMZŐK MÉRÉSÉVEL*

KAFFKA KÁROLY
a műszaki tudományok kandidátusa
(Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet, Budapest)

Érkezett 1970. november 15-én

A korszerű technológiai berendezések önműködő irányításának alapvető feltétele, hogy a berendezésből távozó végtermék minőségéről folyamatosan megbízható információt szerezzünk. Érthető tehát a világviszonylatban megnyilvánuló igyekezet olyan műszer kidolgozására, melynek segítségével folyamatosan mérhető a távozó termék minősége, hogy a berendezés műveleti paramétereinek értékét ennek alapján lehessen módosítani. Az előadás egy olyan ún. „mérésalterációs" eljárást ismertet, mely alkalmas a homogénnek tekinthető vegyipari, élelmiszeripari és egyéb hasonló termékek minőségével szoros korrelációban levő összetétel mérésére.

A mérésalterációs összetételmérési eljárás a közvetlenül nehezen mérhető összetételi jellemzők méréstechnikai problémáját az összetételtől függő, könnyen mérhető fizikai jellemzők méréstechnikai problémájává alakítja. Az eljárás alapja az a természet által megszabott kapcsolat, mely az összetételi jellemzők (a vizsgálandó termék komponenseinek súlytörtjei) és a terméken mérhető fizikai jellemzők között fennáll.

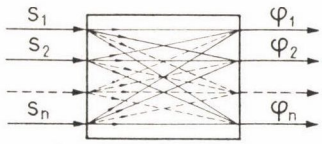
Az összetételmérési feladat kitűzésénél pontosan le kell rögzítenünk, hogy a termék mely alkotóelemeit, ill. az alkotóelemek mely csoportjait tekintjük komponenseknek. Fizikai jellemzőként a termék minden olyan műszaki jellemzője szóba jöhet, melynek értéke a termék összetételétől függ, műszerrel folyamatosan, gyorsan és pontosan mérhető.

A mérésalterációs eljárás szerinti összetétel-meghatározás menete a következő: megvizsgáljuk, hogy a kérdéses anyagon (melynek meg akarjuk határozni az összetételét) milyen fizikai jellemzőket tudunk egyszerű berendezésekkel gyorsan, folyamatosan és pontosan mérni, s kiválasztunk ezek közül megfelelő számút. A kérdéses anyag ismert összetételű mintáin végzett fizikaijellemző-mérésekkel megállapítjuk a kapcsolatot az összetételi és fizikai jellemzők között. Végül az ismeretlen összetételű termék fizikai jellemzőit megmérve,

* Az MTA 1970. évi tudományos ülésszaka keretében, november 11-én elhangzott előadás.

a most már ismert kapcsolat segítségével meghatározhatjuk a termék összetételét.

Az 1. ábrán a vizsgálandó anyag modelljét mutatjuk be. A modell bemenő jellemzői az s_1, s_2, . . ., s_n, az összetételi jellemzők értékei, vagyis az anyagot alkotó komponensek súlytörtjei, a kimenő jellemzők a φ_1, φ_2, . . ., φ_n, az anyagon mérhető fizikai jellemzők értékei. A fizikai jellemzőket tömören egy vektorban, a $\bar{\varphi}$ fizikai jellemzők vektorában, az összetételi jellemzőket hasonlóan egy vektorban, az $\bar{s}$ összetételi vektorban foglalhatjuk össze. Általában minden egyes φ fizikai jellemző értékére valamennyi s összetételi jellem-



$$\bar{s}\,(s_1, s_2, \ldots, s_n) \qquad \bar{\varphi}\,(\varphi_1, \varphi_2, \ldots, \varphi_n)$$

$$\bar{\varphi} = \varphi(\bar{s})$$

$$\bar{\varphi} = \bar{\bar{\Phi}} \cdot \bar{s}$$

$$\bar{s} = \bar{\bar{S}} \cdot \bar{\varphi}_i \qquad \bar{\bar{S}} = \bar{\bar{\Phi}}^{-1}$$

1. ábra

zőnek hatása van. Ezeket a hatásokat kis nyilakkal jelöltük az ábrán. Ha találnánk olyan ún. szelektív fizikai jellemzőket, melyek értéke csak egy-egy komponens súlytörtjétől függ, igen egyszerű módon megoldható volna az összetételmérés.

A méréstechnikában eddig is használtak már szelektívnek tekintett jellemzőket összetételmérésre. Közismert például, hogy az optikai forgatóképesség értéke bizonyos anyagoknál nagyrészt a cukortartalomtól függ, a törésmutató értékét nagyjából a szárazanyag-tartalom, egy anyag dielektromos állandóját pedig főleg a nedvességtartalom határozza meg. Gázok mágneses szuszceptibilitása oxigéntartalmukra jellemző. Ezen kvázi-szelektív fizikai jellemzők értékeire azonban a többi komponens súlytörtje is hatással van, mérésük ezért csak korlátozott pontosságú összetételmérést tesz lehetővé. A valóban szelektív fizikai jellemzők érzékelői pedig általában igen bonyolult és drága berendezések (pl. spektrofotométerek, gázkromatográfok, tömegspektrométerek, stb.).

Ha azonban a vizsgált termék az előírt összetételtől nem nagy mértékben tér el (pl. szabályozott berendezéseknél), akkor a $\bar{\varphi}$ és $\bar{s}$ vektorok közötti $\bar{\varphi} = \varphi(\bar{s})$ kapcsolat lineáris vektor-vektor függvénnyel közelíthető, és így a Φ mátrixszal jellemezhető. Ebben az esetben módunkban áll egyszerű és olcsó

mérőberendezésekkel nem szelektív jellemzőket érzékelni, és az összetételi jellemzőket az előző függvénykapcsolat inverzének segítségével meghatározni. Az inverz függvénykapcsolat $\bar{s} = S\,\bar{\varphi}$ egyenlettel írható le, ahol S mátrix a Φ mátrix inverze. Ez az inverz függvénykapcsolat három komponens esetén skalár formában a 2. ábrán látható.

Már korábban említettük, hogy az eljárás alkalmazásához megfelelő számú kiválasztott fizikai jellemzőt kell mérni az anyagon. Ez a komponensek számánál eggyel kevesebbet jelent, mivel annyi független egyenletre van szükségünk, mint az ismeretlenek, azaz a komponensek száma. Egy egyenlet azonban a súlytörtek értelmezése alapján eleve rendelkezésünkre áll, mégpedig az, hogy összegük egységnyi.

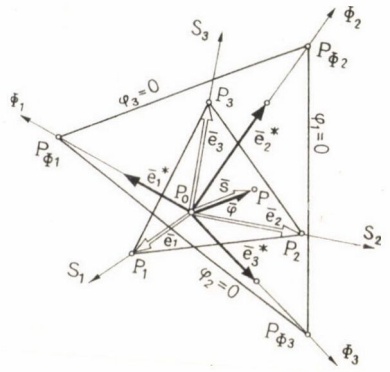
$$s_1 = s_{11}\,\varphi_1 + s_{12}\,\varphi_2 + s_{13}$$

$$s_2 = s_{21}\,\varphi_1 + s_{22}\,\varphi_2 + s_{23}$$

$$s_3 = s_{31}\,\varphi_1 + s_{32}\,\varphi_2 + s_{33}$$

$$\sum_{i=1}^{n} s_i = 1$$

2. ábra



3. ábra

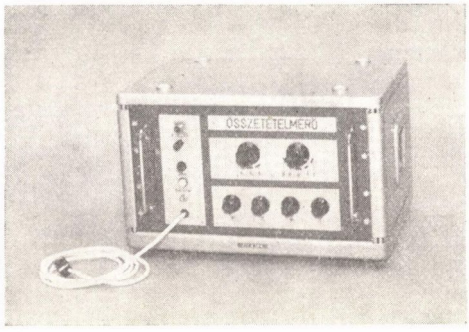
A mérésalterációs eljárás eddigi matematikai megfogalmazásának geometriai értelmezését mutatjuk be — három komponensű anyag esetén — a 3. ábrán.

A P pontba mutató $\bar{s}$ összetételi vektort a P_0 origójú S_1, S_2, S_3 derékszögű koordináta-rendszerben ábrázoltuk. Az $\bar{s}$ összetételi vektor koordinátái a komponensek súlytörtjei. Az anyag összetételének változása közben az $\bar{s}$ összetételi vektor végpontja, a P pont az S_1, S_2, S_3 koordinátatengelyek irányába mutató $\bar{e}_1$, $\bar{e}_2$, $\bar{e}_3$ egységvektorok P_1, P_2, P_3 végpontjain átmenő síkon — az ún. összetételi síkon — fog mozogni. Ez a súlytörtek értelmezéséből adódik, az $s_1 + s_2 + s_3 = 1$ egyenlet ugyanis az előbb említett összetételi sík egyenlete.

Az $\bar{s}$ összetételi vektorhoz hozzárendelhetjük a $\bar{\varphi}$ fizikai jellemzők vektorát. Az ugyancsak P_0 origójú, rendszerint azonban nem derékszögű Φ_1, Φ_2, Φ_3 koordináta-rendszerben a $\bar{\varphi}$ vektor koordinátái az $\bar{s}$ összetételi vektorral jellemzett anyagon mérhető fizikai jellemzők értékei. Az összetételi síkon a φ_1, φ_2, φ_3 fizikai jellemzők zérus értékeihez tartozó szintvonalak a $P_{\Phi 1}$, $P_{\Phi 2}$

és $P_{\Phi 3}$ pontban metszik egymást, a Φ_1, Φ_2, illetve Φ_3 koordinátatengelyeknek ezeken a pontokon kell áthaladniuk.

Az összetételi síkon berajzolhatók a φ_1, φ_2, φ_3 fizikai jellemzők különböző, 0-tól eltérő értékeihez tartozó szintvonalak is. Két fizikai jellemző mért értékéhez tartozó megfelelő szintvonalak metszéspontja pedig az összetételi síkon kijelöli a P végpontú $\bar{s}$ összetételi vektort, ezzel az összetételt, az egyes komponensek súlytörtjeit. A $\bar{\bar{\Phi}}$ illetve $\bar{\bar{S}}$ mátrix tehát úgy teremt kapcsolatot az $\bar{s}$ összetételi vektor és a $\bar{\varphi}$ fizikai jellemzők vektora között, hogy ugyanazon vektor koordinátái az S_1, S_2, S_3 koordináta-rendszerben a súlytörtek, a másik Φ_1, Φ_2, Φ_3 koordináta-rendszerben pedig a fizikai jellemzők értékei. A P_1, P_2, P_3 pontok által megadott összetételi sík — három komponens esetén — egyébként éppen a jól ismert „háromszög" vagy „trianguláris" diagram.



4. ábra

Háromnál több komponens esetén a probléma geometriai értelmezése elveszíti a szemléletességét, ez azonban a mérésalterációs eljárás alkalmazhatóságát nem érinti.

Jelen előadás keretében a különböző gyakorlati megoldásokat ismertetjük részletesen, az általános, módszertani kérdések tekintetében az *Élelmiszertudomány*ban megjelent anyagra utalunk.

A mérésalterációs összetételmérési eljárás alkalmazástechnikai vizsgálatára először egy univerzális villamos modellt építettünk, mely maximálisan négy komponensű anyag összetételmérésére használható. A φ fizikai jellemzők laboratóriumi érzékelőkkel mért értékei a 4. ábrán bemutatott modellen kézzel állíthatók be, a kimeneten pedig digitális csővoltmérővel közvetlenül kiolvashatók a vizsgált anyag összetételi jellemzőinek ismeretlen értékei. A transzformáló mátrix minden esetben meghatározott összetételi jellemzők és fizikai jellemzők között teremt kapcsolatot. Ha a méréshez más fizikai jellemzőt akarunk felhasználni, vagy a vizsgálandó anyagban az eddig figyelembe vetteken kívül más komponens jelenik meg, úgy megváltozik a transzformáló

mátrix is. Az egyes összetételmérési feladatokhoz tehát más-más transzformáló mátrix tartozik. Ezért az előbb ismertetett univerzális készülékben az aktuális mátrixot cserélhető ellenállás-panel formájában helyeztük el.

Ezután kiválasztottunk néhány egyszerű élelmiszeripari termékmodellt, mint például likőrt, bort, konzervipari felöntőlevet, és meghatározva ezek Φ illetve S mátrixait, elkészítettük az ezeknek megfelelő cserélhető ellenállás-paneleket.

A vizsgált likőrminta 3 komponenset tartalmaz, ezek a cukor, az aroma és színezőanyagokat is tartalmazó alkohol és a víz. A likőrminták 12 különböző fizikai jellemzőjét mértük, és úgy találtuk, hogy az összetétel-meghatározásra legalkalmasabb két fizikai jellemző a fajsúly és a törésmutató. Az összetételmérési pontosság laboratóriumi körülmények között cukorra jobb, mint 0,1, alkoholra pedig jobb, mint 0,15 súlyszázalék. Az 1. táblázatban mutatjuk be a likőrminta összetételi jellemzői és fizikai jellemzői közötti kapcsolatot leíró összefüggéseket (az összetételi jellemzők súlytörtben vannak megadva).

1. táblázat

A likőr összetételi és fizikai jellemzői közötti kapcsolatot leíró egyenletrendszer

$$\begin{aligned} S_{\text{cukor}} &= 0{,}6038\gamma + 4{,}6108\nu - 6{,}7848 \\ S_{\text{alkohol}} &= -2{,}9109\gamma + 6{,}7260\nu - 6{,}0238 \\ S_{\text{víz}} &= 2{,}3071\gamma - 11{,}3368\nu + 13{,}8086 \end{aligned}$$

A vizsgált bort 3 komponensűnek tekintettük. A 3 komponens: alkohol, extrakt-anyag (vízben oldható szárazanyag) és a többi alkotóelem együtt. Az összetétel meghatározására itt is a fajsúlyt és a törésmutatót találtuk legalkalmasabb fizikai jellemzőnek. Az összetételmérési pontosság laboratóriumi körülmények között 0,10 vol% alkohol, 0,25 mp/cm^3 extrakt-anyag. Az összetételi jellemzők és a fizikai jellemzők közötti kapcsolatot leíró összefüggés a 2. táblázatban látható. (Az összetételi jellemzők közül az alkoholtartalom itt térfogatszázalékban, az extrakt-anyag mp/cm^3 van megadva.)

2. táblázat

A bor összetételi és fizikai jellemzői közötti kapcsolatot leíró egyenletrendszer

$$\begin{aligned} S_{\text{alkohol}} &= -387\gamma + 992{,}25\nu - 935{,}89 \\ S_{\text{extrakt}} &= 1460\gamma + 2963{,}82\nu - 5406{,}16 \end{aligned}$$

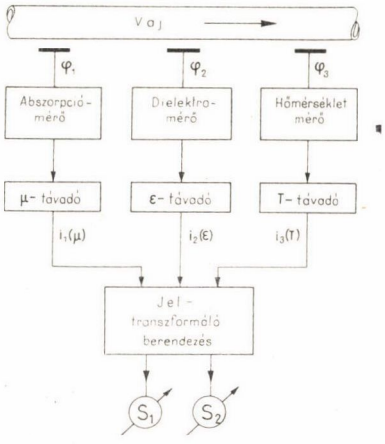
A vizsgált konzervipari felöntőlémodell 4 komponensből állt, úgymint víz, cukor, konyhasó és ecetsav. Az összetétel- meghatározásra legalkalmasabbnak talált három fizikai jellemző az elektromos vezetőképesség, az optikai forgatóképesség és a sűrűség. A mérési pontosság laboratóriumi körülmények között bármely komponensre jobb, mint 0,1 súlyszázalék. Az összetételi és fizikai jellemzők kapcsolatát leíró egyenletrendszert a 3. táblázatban mutatjuk be (az összetételi jellemzők itt súlytörtben vannak megadva).

Üzemi alkalmazási példaként folyamatos vajgyártó gép termékének összetételméréséről számolunk be. A műszer elvi felépítése az 5. ábrán látható.

3. táblázat

A konzervipari felöntőlé összetételi és fizikai jellemzői közötti kapcsolatot leíró egyenletrendszer

$$S_{víz} = 0{,}00141x + 0{,}00935\alpha - 4{,}1089\gamma + 5{,}0685$$
$$S_{cukor} = -0{,}00054x + 0{,}00730\alpha + 1{,}1503\gamma - 1{,}1482$$
$$S_{konyhasó} = 0{,}00059x + 0{,}2244\ \gamma - 0{,}2310$$
$$S_{ecetsav} = -0{,}00146x - 0{,}01666\alpha + 2{,}7342\gamma - 2{,}6893$$



5. ábra

A vajat a vizsgálat szempontjából 3 komponensűnek tekintettük, úgymint homogén keverékét a víznek, a levegőnek és a zsírmentes szárazanyagot is tartalmazó vajzsírnak. A vaj folyamatosan távozik a berendezés kimenő csövéből. Összetételmérő berendezésünk érzékelői a kimenő csőbe vannak építve, és a termék ε dielektromos állandóját és μ sugárgyengítési együtthatóját mérik. A mérőműszer hőmérsékletzavar-kompenzációval van ellátva.

Mindhárom érzékelő jelei villamos távadók segítségével a jeltranszformáló berendezésbe, az erre a célra épített speciális villamos analóg célszámítógépbe kerülnek, amelynek kimenetéhez mutató, illetve regisztráló műszerek vannak kapcsolva. A célszámítógép kimenőjelei egyben az irányítás alapjául szolgálnak. (A víztartalom súlyszázalékban, a levegőtartalom térfogatszázalékban van kalibrálva.)

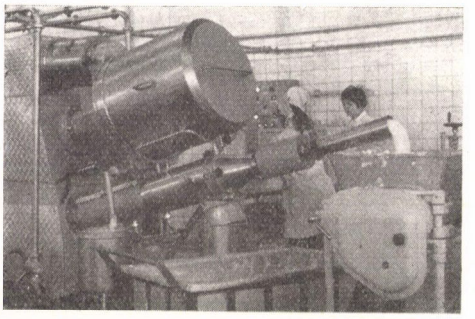
A 6. ábrán a vajgyártó berendezés és a kimenő cső látható, melyben az érzékelők nyertek elhelyezést.

A 7. ábrán látható egységek magukban foglalják a villamos tápegységeket, a speciális villamos analóg célszámítógépet és a kijelző műszereket.

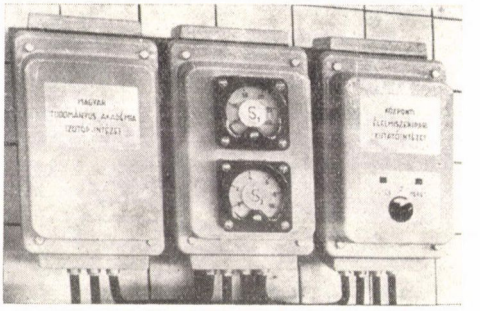
A mérés pontossága vízre 0,3 súlyszázalék, levegőre 0,4 térfogatszázalék.

A fent ismertetett módszert a KÉKI-ben dolgoztuk ki, ezért érthetően a bemutatott példák is élelmiszeripari jellegűek. Megjegyezzük azonban, hogy a mérésalterációs eljárás más iparágak területén is sikeresen alkalmazható folyamatos összetétel-meghatározásra és összetétel-szabályozásra. Különösen előnyösen alkalmazható a vegyiparban, ahol az alapanyagok, félkész- és készterméke kevésbé inhomogének, kedvezőbb konzisztenciájúak és nem biológiai organizmusok vagy azok produktumai, mint az élelmiszeriparban, így az érzékelők kialakítása és beépítése sokkal kevesebb probléma elé állítja a tervezőt.

Végül megemlítem, hogy szabályozásnál, legalább is értéktartó szabályozásnál a lineáris közelítés általában megengedhető, hiszen ha az előírt



6. ábra



7. ábra

összetételben változás állna be, az irányítóberendezés úgyis önműködően visszaállítja az előírt „munkaponti" összetételt, ahol pedig a lineáris közelítés teljesen pontos. Problémát legfeljebb az jelent, ha a szabályozás nem „értéktartó", hanem „menetrendi" vagy „követő" jellegű, de ez a probléma is csak technikai jellegű. A mérésalterációs eljárás tehát az automatizálás területén egyszerű eszközökkel, könnyen bevezethető.

Analitikai célra, a vizsgált termék nagyobb összetétel-tartományában a lineáris közelítés már nem minden esetben engedhető meg. Szerencsére, az elektronikus számítógéptechnika fejlődése következtében a nem lineáris transzformációk gyors végrehajtása sem okoz különösebb nehézséget, és ezért reméljük, hogy a mérésalterációs eljárás eredményesen hasznosítható lesz nemcsak az automatizálás, hanem az analitika területén is, különösen ott, ahol nagyszámú összetétel-meghatározást kell igen rövid idő alatt elvégezni, ahol tehát a meghatározás gyorsasága nagy jelentőséggel bír.

Összefoglalás

Célszerű volna, ha a technológiai berendezéseket a távozó végtermék minőségének alakulása alapján irányítanánk. Ehhez azonban a végtermék minőségét gyorsan, pontosan és folyamatosan mérő műszerre van szükség. Az előadás egy összetételi vektor bevezetését javasolja a termék objektív minőségének jellemzésére, mely összetételi vektor a terméken mérhető fizikai jellemzők értékéből határozható meg. Ismerteti ezen ún. „mérésalterációs eljárás" matematikai alapjait és geometriai értelmezését, majd példákat sorol fel az eljárás alkalmazására. Végül a bor, a likőr, a konzervipari felöntőlé és a vaj összetételmérésére épített műszereket ismerteti.

Summary

It would be advisable to control the technological equipments by the alteration of the quality of the end-product on the outlet. That requires an instrument by which the quality of the end-product can be determined rapidly, exactly and continuously. In the paper the introduction of a composition vector for the characterization of the objective quality of the product is suggested. This composition vector can be determined from the physical characteristics being measurable in the product. The mathematical principles and geometrical explanation of this so-termed "measure-alteration" method are described, and examples on the use of the method are given. Finally the instruments constructed for measurement of the composition of wine, liqueur, brines in the canning industry and butter are reviewed.

Kémiai Közlemények 36. kötet 1971 p. 149—159

A BOROK BIOLÓGIAI INSTABILITÁSÁT ELŐIDÉZŐ ÉLESZTŐGOMBÁK ÉS AZ AZOK ELLENI VÉDEKEZÉS*

ÁSVÁNY ÁKOS

(Szőlészeti és Borászati Kutató Intézet, Budapest)

Érkezett 1970. november 15-én

A mezőgazdasági termelés ipari jellegűvé válása a borgazdaság területén is jelentkezik. A nagyüzemek kialakulása, a nagy, gyakran többezer hektoliteres tételekben történő borkezelés meggyorsította a borászati mikrobiológia fejlődését is. A korszerű borászkodást ma már nem lehet elválasztani a mikrobiológiától, amely a borkészítés, borkezelés minden műveletével szoros kapcsolatban áll. Az erjedés helyes levezetése, az erjedési folyamatok szabályozása, a biológiai savbomlás elősegítése vagy gátlása, a vörösborok minősége, a borbetegségek leküzdése, az édesborok kezelése, a cukortartalom megőrzése, a palackozott borok stabilizálása, a mustban, borban, eszközökön előforduló nagyszámú élesztő- és penészgomba, baktérium tanulmányozása, az egyes mikrobák élettevékenységének elősegítése vagy gátlása, mind mikrobiológiai jellegű feladat és tevékenység. Ezt felismerve kidolgoztuk a borgazdaság egészét átfogó mikrobiológiai ellenőrzés módszerét (Ásvány, 1968, 1969).

A IV. ötéves terv a palackozott borok arányának a jelenlegi 60%-ról 85—90%-ra való növelését írja elő. A forgalombakerülő borok jelentős része nyomokban, vagy kisebb mértékben tartalmaz maradék cukrot, amely kedvező körülményeket teremt az élesztőgombák elszaporodásának. Az export és a belföldi forgalmazás szempontjából egyik legfontosabb borászati kérdés a palackozott borok állóképességének biztosítása, tehát a borban sem kémiai, sem biológiai jellegű kiválás, zavarosodás ne lépjen fel. A borok fehérjestabilizációját gyakorlatilag megoldottnak tekinthetjük, annál több gondot okoz azonban a biológiai instabilitás következtében jelentkező zavarosodás.

A borok biológiai állóképességét fizikai és kémiai eljárásokkal biztosíthatjuk. A fizikai eljárások közül a derítést, csírátlanító szűrést és a hőkezelést alkalmazzák, a kémiai eljárások a tartósító és konzerváló szerek, így a kénessav, szorbinsav és legújabban a piroszénsavas dietilészter (PDE) használatán alapulnak.

A biológiai instabilitás kérdésének tisztázásához meg kell határozni, hogy milyen élesztőgombák okozzák a borok biológiai eredetű zavarosodását,

* Az MTA 1970. évi tudományos ülésszaka keretében, november 11-én elhangzott előadás.

ezt követően meghatározni életfeltételeiket, majd azokat a módszereket, melyek alkalmazásával tevékenységük korlátozható.

Vizsgálatainkhoz az alábbi, zavarosodást előidéző élesztőket választottuk ki: Brettanomyces vini (PEYNAUD és DOMERCQ), Brettanomyces schanderlii (PEYNAUD és DOMERCQ, 1965), Brettanomyces claussenii (CUSTERS), Brettanomyces sp., Saccharomyces oviformis (OSTERWALDER, 1924) Saccharomyces cerevisiae var. ellipsoideus (HANSEN, DEKKER) strain „Tokaj 22", Saccharomyces acidifaciens (NICKERSON), Saccharomyces bailii (LINDNER; GUILLIERMOND, 1912), Saccharomyces carlsbergensis, Saccharomyces ludwigii (HANSEN, 1904), Candida mycoderma (REESS).

Fentiek közül a *Tokaj 22* nagy alkoholtűrő magyar borélesztő. A *Saccharomyces carlsbergensis* WÜRDIG (1970) vizsgálata szerint, az erjedés alatt kénessavat termel. A *Candida mycodermát* 900 mg/l kénessavat tartalmazó mustból izoláltuk, ahol bő üledéket képezett. A *Saccharomyces bailii* félédes, édes borainkban fellépő zavarosodás okozója.

A vizsgált többi élesztő külföldi származású, élettevékenységüket a következőkben jellemezhetjük.

Saccharomyces oviformis (OSTERWALDER, 1924) alkoholtűrő élesztőgomba. Nagy alkoholtartalmú borokban is jól szaporodik. Az egyik hazai változata — méréseink szerint — 19,5 tf %-ra erjesztett ki egy tokaji aszút. A maradék cukrot tartalmazó borokban elszaporodik, az erjedést is megindíthatja.

Saccharomyces cerevisiae (HANSEN, 1883). Alacsony alkoholtartalmú, maradék cukrot tartalmazó palackozott borokban szaporodik. Hőre érzékeny.

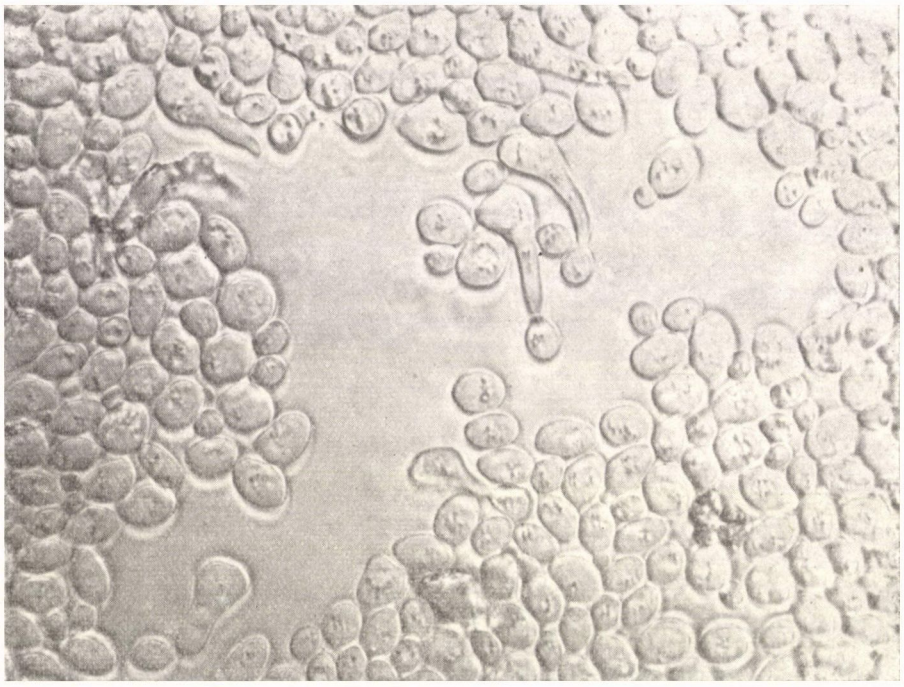
Saccharomyces acidifaciens (NICKERSON; LODDER és KREGER VAN RIJ, 1952). Kénessavtűrő, fruktofil, erjedéskor ecetsavat termel. PEYNAUD (1957) a sauternesi borokban is megtalálta. Elég gyakori, nagy pincészeteket fertőző élesztőgomba.

Saccharomycodes ludwigii (HANSEN, 1904). A nagy kénessavtartalmú borokban jól szaporodik, zavarosodást idéz elő. A francia félédes, erősen kénezett borokban gyakori (PEYNAUD, 1957).

Brettanomyces. A borok, pezsgők zavarosodását előidéző leggyakoribb élesztő. SCHANDERL (1950) német, AGOSTINI (1950) sherry, VERONA és FLORENZANO (1947) olasz mustok és borokban való előfordulását írták le. Pezsgőkből először SCHANDERL és DRACZYNSKY (1952) mutatták ki. VAN ZYL (1962) 200 zavaros bort megvizsgálva, a Brettanomyces-élesztőket találta a zavarosság egyik fő okozójaként. Megállapítása szerint a borban anaerob körülmények között lassan, levegő jelenlétében gyorsan szaporodnak. Alkoholtűrők, 14 tf % alkoholtartalom mellett még szaporodnak, sőt 15,3 tf % alkoholtartalmú borból is kimutatta. 30 mg/l szabad SO_2 fejlődésüket már gátolja. Pasztörizálással biztonságosan védekezhetünk ellenük.

Saccharomyces bailii Lindner

A nagyobb borászati üzemeink megzavarosodott palackos boraiban majdnem minden alkalommal megnyúlt, ovális alakú, kopuláló sejteket is képező élesztőgombát találtunk (1. ábra). Morfológiai bélyegek hasonlósága alapján feltételezhető volt, hogy a zavarosodást azonos élesztőgomba idézi elő, amely TURI GIZELLA meghatározása szerint Saccharomyces bailii-nek bizonyult (1. táblázat).



1. ábra. Saccharomyces bailii mikroszkópos képe. Nagyítás: 1000×. Foto: TURI

A Sabouraud-féle glükózos agaron vastagfalú, ovális, vagy Lindner-szerinti amöboid vegetatív sejtet képez. Ezek együtt fordulnak elő a kopuláló haploid és a spórázó diploid sejtekkel (2. ábra). Kopulációja heterogám (3. ábra), kopulációs tömlőkkel. Pseudomicéliuma nem karakteres, inkább sarjmicéliumnak nevezhető. A spórázó sejtek 1—2—4 gömb alakú spórát tartalmaznak.

Nitrátot nem, cukrok közül csak a glükózt és a fruktózt asszimilálja. Etanolasszimiláció negatív. Csak a glükózt és a fruktózt erjeszti.

Ozmofil élesztő. Sűrített muston kívül mézben, szörpökben, 80—90% cukortartalmú dzsemeken is megél. LOCHHEAD és HERON (1929) által ajánlott



2. ábra. Saccharomyces bailii sejtformái. Nagyítás: 2000×. Foto: TURI

1. táblázat

Saccharomyces bailii Lindner

Syn. Zygosaccharomyces bailii (LINDNER) GUILLIERMOND (1912)
Nitrátasszimiláció: negatív
Cukorasszimiláció:

D.	G.	S.	M.	R.	L.	F.
+	—	—	—	—	—	+

Etanolasszimiláció: negatív
Cukorerjesztés:

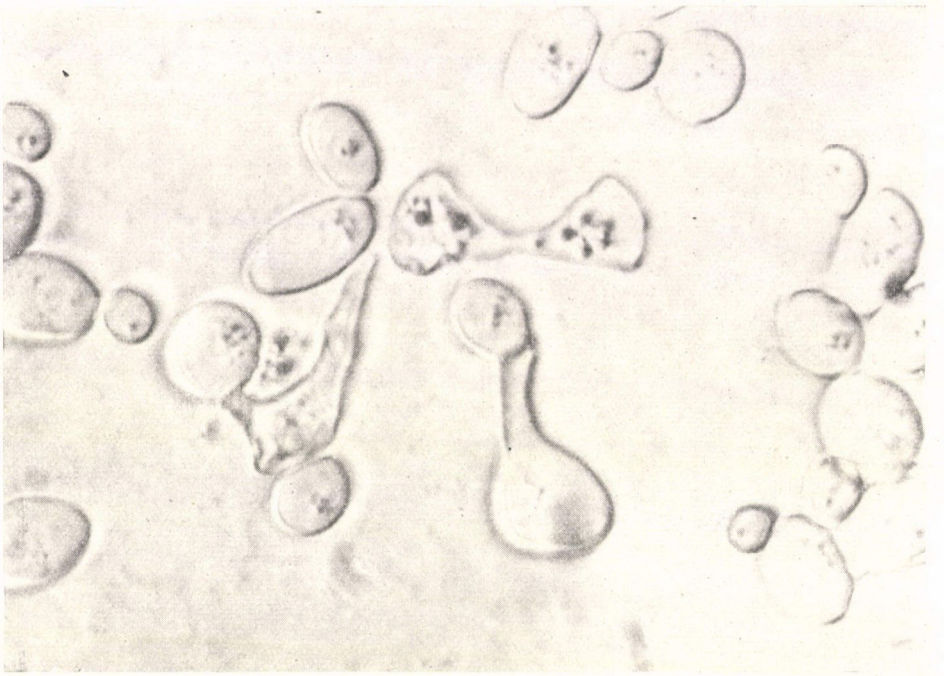
d.	g.	s.	m.	r.	l.	f.
+	—	—	—	—	—	+

Arbutinhatás: negatív

Rendszertani helye:

Rend:	Endomycetales
Család:	Saccharomycetaceae
Alcsalád:	Saccharomycetoideae
Nemzetség:	Saccharomyces
Csoport:	bailii

1. J. LODDER és N. J. W. KREGER VAN RIJ
2. NOVÁK és ZSOLT



3. ábra. Saccharomyces bailii heterogám kopulációja. Nagyítás: 2000×. Foto: TURI

50—70% glükóz vagy invertcukor-tartalmú táptalajban könnyen elkülöníthető; 15% kálium-kloridot tartalmazó malátás agaron is jól fejlődik. Ozmofil tulajdonságát még alacsony 5%-os cukortartalmú oldatokban sem veszti el, noha benne lassabban szaporodik.

Szőlőről, mustból, borból ez ideig a következő változatait írták le: Zygosaccharomyces vini (NAGANISHI, 1928, vörösborból), Zygosaccharomyces ameboides (KRUMBHOLZ, 1931), Zygosaccharomyces variabilis (KRUMBHOLZ, 1931, 45—50%-os mustsűrítményből), Zygosaccharomyces gracilis (KARABOLOFF et KRUMBHOLZ, 1931, fehérborból), Zygosaccharomyces gracilis var. italicus (SACCHETTI, 1932), Zygosaccharomyces felsineus (SACCHETTI, 1932, erjedő sűrített mustból).

KUDRJAVZEV (1960) szerint a borban, kedvező esetekben, de még nem teljesen kiderített feltételek között hibás erjedést és a bor megromlását idézheti elő.

Saccharomyces bailii — vizsgálataink szerint — sűrített musttal került a borba, benne elszaporodva zavarosodást idézett elő. Hőre érzékeny, melegtöltéskor, vagy pasztőrözéskor egyaránt elpusztul. A piroszénsavas dietilészter iránti érzékenysége az élesztőszámtól és az alkoholtartalomtól függően változik. Mustban 100—500, borban 50—100 mg/l PDE szükséges elpusztításához.

A sűrített mustok steril tárolásával, vagy sűrítményből készített koncentrátumok, illetve az édesített bor pasztőrözésével a Saccharomyces bailii-t elpusztíthatjuk és kártételét kiküszöbölhetjük.

A további vizsgálataink az élesztők hőtűrésének megállapítására és a piroszénsavas dietilészteres kezelésre irányultak. Vizsgálatainkhoz Kecskeméti Ezerjó bort használtunk fel, melynek alkoholtartalmát 10 tf %-ra, invertcukortartalmát glükóz hozzáadásával 22,1 g/l értékre állítottuk be. A bor titrálható savtartalma 6,9 g/l, összes SO_2 250 mg/l, szabad SO_2 8 mg/l, pH 3,14.

Az élesztők hőtűrése

A borok biológiai állóképességét hőkezeléssel biztosíthatjuk. A pasztőrözés és a melegtöltés gyakorlatban egyaránt bevált eljárás. Pasztőrözéskor a bort 72—75 °C-ra melegítik fel, 1 percig ezen a hőmérsékleten tartják, majd gyorsan lehűtik. Melegtöltéskor a bort kb 50 °C-ra felmelegítve töltik a palackba és legalább 30 percig ezen a hőmérsékleten tartják.

Tisztázni kívántuk a vizsgált élesztők hőtűrését, ezért alkohol hozzáadásával a Kecskeméti Ezerjó alkoholtartalmát 10—12—14 tf %-ra állítottuk be, membránszűrőn megszűrve aszeptikusan 10 ml-enként steril kémcsövekbe adagoltuk, majd vízfürdőbe állítottuk. Néhány perc alatt a bor hőmérséklete elérte a 75 C fokot, ekkor a vizsgált élesztőből mikrofecskendővel hozzáadtunk 0,1 ml-t, hogy az élesztőszám 10^2—10^3—10^4 db legyen ml-enként. Egy perc elteltével kivettük a kémcsöveket a vízfürdőből és azonnal lehűtöttük. Lemezöntéses módszerrel azonnal, membránszűrős módszerrel 24 óra elteltével meghatároztuk az életben maradt élesztősejtek számát. Az 50 °C-on történő vizsgálatsorozatnál a kémcsöveket 30 percig tartottuk a vízfürdőben, majd a fentiek szerint jártunk el. A vizsgálatok eredményeit a 2. táblázat tartalmazza.

A Saccharomyces oviformis, Saccharomyces bailii, Brettanomyces sp, Brettanomyces schanderlii, Brettanomyces vini élesztők sejtjei a hőkezelések hatására mind elpusztultak.

A Saccharomyces acidifaciens viszonylag hőtűrőnek bizonyult, majd minden kezelésben maradt néhány (1—7) élesztősejt életben. Előfordulásakor a hőkezelést körültekintően, esetleg magasabb hőmérsékleten kell végrehajtani.

A pasztőrözés hatékonysága az alkoholtartalomtól is függ. 12% alkoholtartalom teljes védettséget biztosított, míg ugyanekkor 10 tf % alkoholtartalom esetében több élesztőnél maradt élesztősejt életben. A 30 percig tartó 50 °C-os hőkezelés ugyancsak eléggé hatásosnak bizonyult.

2. táblázat

Zavarosodást előidéző 8 élesztőgomba hőtűrése pasztőrözéskor (75 °C, 1 percig) és melegkezeléskor (50 °C, 30 percig)

Hőfok °C	Alkohol tf %	Élesztőszám db/ml	Élesztőszám (db/ml) hő kezelés után*			
			Saccharomyces acidifaciens	Brett. schanderlii	Saccharo-mycodes ludwigii	Tokaj 22
75	10	10^2	2	—	30	—
		10^3	1	—	—	2
		10^4	—	—	—	1
	12	10^2	1	—	—	—
		10^3	—	—	—	—
		10^4	—	—	—	—
	14	10^2	—	—	—	—
		10^3	1	—	—	—
		10^4	1	—	—	—
50	10	10^2	—	—	—	—
		10^3	3	—	—	—
		10^4	1	—	—	—
	12	10^2	1	—	—	—
		10^3	—	—	—	—
		10^4	—	—	1	—
	14	10^2	2	—	—	—
		10^3	—	6	1	—
		10^4	7	—	1	—

* Saccharomyces oviformis, S. bailii, Brettanomyces sp, Brett. schanderlii, Brett. vini élesztősejtjei a hőkezelések hatására mind elpusztultak.

Piroszénsavas dietilészteres kezelés

A piroszénsavas dietilésztert — kereskedelmi nevén Baycovin — több országban használják a palackos borok csírátlanítására, a biológiai állóképesség biztosítására. Fungicid-hatású szer, mely a borban 2 óra alatt alkoholra és széndioxidra bomlik. Csíraölő hatása élesztőnként változik, hatékonysága nagymértékben függ az élesztősejtek számától. Üzemi körülmények között — a biztonságos tartósítóhatás elérése érdekében — az élő élesztősejtek száma nem haladhatja meg az 500 db-ot ml-enként. Fertőzésmentes üzemmenet mellett literenként 100 mg Baycovin adagolásával biztos tartósítóhatás érhető el.

Az irodalmi adatok kiegészítésére, illetve ellenőrzésére, meghatároztuk a vizsgált élesztők elpusztításához szükséges PDE koncentrációt, mustban és borban egyaránt.

Steril 18 cukorfokos mustot kémcsövekbe adagolva beoltottuk 10^2—10^3—10^4 db/ml élesztővel, majd mikrofecskendővel 0—50—100—150—200—300—400—500 mg/l PDE-vel kezeltük, háromszoros ismétlésben. A kémcsöveket Kiss—Szeberényi-féle homogenizálóval jól elkeverve megfigyeltük, hogy az erjedés hányadik napon indul meg. Az eredményeket a 3. táblázat szemlélteti. A feltüntetett élesztők egy része: a Saccharomyces carlsbergensis, a Candida mycoderma, a Saccharomyces oviformis, a Tokaj 22 és a Brettanomyces claussenii PDE-re igen érzékenyek, míg a többi viszonylagos rezisztenciát mutatott. Feltűnő, hogy a Brettanomyces nemzetségbe tartozó élesztők PDE tűrése mennyire eltér egymástól. Míg a Brettanomyces claussenii ellen 50 mg PDE adagolás elegendőnek bizonyult, addig a Brettanomyces vini még 10^2 élesztősejtszám mellett is jól erjedt az 500 mg/l-rel kezelt mintákban. A Brettanomyces schanderlii kettőjük között helyezkedik el.

Ugyanezt a kísérletsorozatot beállítottuk 10 tf % alkoholtartalmú borral is. A piroszénsavas dietilészter csíraölő hatását mustban és borban a vizs-

3. táblázat

Az erjedés megindulása Baycovinnal tartósított mustokban

Sejtszám db/ml	Baycovin mg/l	Sacch. carlsbergensis	Candida mycoderma	Sacch. oviformis	Tokaj 22	Brett. claussenii	Brett. schanderlii	Brett. vini	Saccharomycodes ludwigii	Sacch. bailii	Sacch. acidifaciens
10^2	0	3	2	2	2	3	8	7	3	3	2
	50		15	5	7	6	7	7	4	3	6
	100						22	9	7	6	7
	150							10	7		8
	200							10	8		9
	300							9			9
	400							9			11*
	500							10			
10^3	0	2	2	2	2	3	4	5	2	3	2
	50		8	4	4	4	11	6	3	3	4
	100		15	7	6		12	7	9	4	6
	150						22	8	8	5	7
	200						16*	9	9	6	8
	300							9			9
	400							9			9*
	500							10			
10^4	0	2	2	2	2	2	4	5	2	2	2
	50		7		3	3	11	6	2	3	4
	100		11		5		11	7	4	4	6
	150		16				12	9	6	5	6
	200						26*	9	7	6	7
	300							9	8	8	11
	400							9	6*	8	11
	500							9		12*	14*

* Az erjedés csak egyes esetekben indult meg.

4. táblázat

Piroszénsavas dietilészter (PDE) csíraölő hatása élesztőgombákra

Élesztőgomba	Hatékony PDE mg/l	Irodalmi hivatkozás	Vizsgálatainkban a hatékony PDE mg/l	
			mustban	borban
Sacch. cerevisiae	30—100	GENT, OUGH, INGRAHAM		
S. cerevisiae var. ellipsoideus strain Tokaj 22			50—100	100
S. oviformis	50	VAN ZYL	50—100	100
S. acidifaciens	200	VAN ZYL	400—500	400
S. bailii			100—500	50—100
S. carlsbergensis			<50	<50
Saccharomycodes ludwigii	50	VAN ZYL	200—400	50
Brettanomyces sp.	50	GENTH, VAN ZYL		
Brett. claussenii			50	
Brett. schanderlii			100—200	50
Brett. vini			>500	50—200
Candida mycoderma	200	BEECH	50—150	

gált élesztőkre a 4. táblázat tünteti fel. Vizsgálataink hasznos adatokat szolgáltattak a zavarosodást előidéző élesztőgombák elpusztításához szükséges PDE adagra vonatkozóan és kiegészítik az eddigi külföldi vizsgálatok eredményeit is. Több élesztőnél ezek az értékek eltérőek és felülmúlják az eddigi közölt határértékeket.

Valódi borélesztők ellen az eddig ajánlott és adagolt 100 mg/l PDE mennyisége elegendő, de üzemi fertőzések fellépésekor nem elégséges, ezért kisebb üzemzavar esetén is, több helyen, a PDE-t két-háromszoros túladagolásban használják. Ezt a túladagolást elkerülhetjük és igen biztonságos üzemmenetet valósíthatunk meg akkor, ha a palackozásra kerülő borból, letöltése előtt 3 nappal próbatartósítást végzünk, majd membránszűrős módszerrel meghatározzuk a tartósítás hatásosságát.

Gyakorlati szempontból legnagyobb veszélyt a tartályok, csővezetékek, töltőgépsor fertőzöttsége jelenti. Itt alakulnak ki azok a fertőzési gócok, amelyek a palackozott borok megzavarosodásához vezetnek. A higiéniai előírások messzemenő betartása mellett elegendhetetlen a tartályok, csővezetékek és gépsorok dezinficiáló szerekkel való rendszeres kezelésének bevezetése.

Következtetések

A borok biológiai eredetű megzavarosodása, a technikai és technológiai hiányosságokon kívül néhány élesztőgomba tevékenységére vezethető vissza.

Meghatároztuk édes boraink zavarosodásának legfőbb okozóját. Előidézője a Saccharomyces bailii, mely sűrített musttal jut a borba. A javasolt technológiai eljárásokkal kártétele megszüntethető.

Meghatároztuk mustban és borban a piroszénsavas dietilészter csíraölő hatását a vizsgált élesztőgombákra. Az irodalmi adatokkal ellentétben — a kezdeti csíraszámtól függően — a Brettanomyces vini ellen 50—200; Saccharomyces acidifaciens esetében 400 mg adagolandó literenként.

A borok biológiai állóképességének biztosítására 100 mg/l PDE adagolása általában elegendő. Laboratóriumi elővizsgálattal a kezelés hatékonysága ellenőrizhető, így elkerülhető a jelenleg még gyakori túladagolás.

A zavarosodást előidéző élesztőgombák adaptálódnak az üzemi körülményekhez, fertőzési gócok alakulnak ki, ezért be kell vezetni a tartályok, csővezetékek és gépek rendszeres dezinficiálását.

Az édeskés borok forgalomba hozatala, a borok korai palackozása és majd teljes egészében palackban való forgalmazása csak új üzemszervezet kialakításával, laboratóriumok létesítésével és üzemeltetésével oldható meg. A biztonságosabb és korszerűbb borkezelés érdekében ezért minden üzemben létre kell hozni a mikrobiológiai munkára is alkalmas laboratóriumot és be kell vezetni a borkezelés, de elsősorban a palackozás és a palackozott borok mikrobiológiai ellenőrzését.

Összefoglalás

Borokban gyakori a biológiai instabilitás következtében fellépő zavarosodás. Vizsgálták a zavarosodást előidéző 11 különböző, a Brettanomyces, Saccharomyces és Candida nemzetségbe tartozó élesztőgombának a hőkezelés és a piroszénsavas dietilészterrel (PDE) szembeni viselkedését mustban és borban. A zavarosodás megakadályozására a melegkezelés (30 perc, 50 °C) és a pasztőrözés egyaránt hatékonynak bizonyult. A mikrobák szaporodását 100 mg/l PDE általában gátolja, de az eddigi adatokkal ellentétben, Brettanomyces vini ellen 50—200, Saccharomyces acidifaciens ellen 400 mg/l szükséges. A kezelés hatékonysága laboratóriumi vizsgálattal ellenőrizhető. Izolálták és leírták a zavarosodás egyik előidézőjét, a S. bailii L. ozmofil élesztőgombát.

Summary

Turbidity occurs often as a result of biological instability in wine. Behaviour of 11 yeasts belonging to the Genus of Brettanomyces, Saccharomyces and Candida was investigated, against heat-treatment and diethyl pyrocarbonate (DPC) in must and wine. For inhibition of turbidity the heat-treatment (30 min. 50 °C) and pasteurisation proved to be both effective. Development of microbes was in general prevented by 100 mg/l DPC, but in contrary of the data published till now, there is necessary to apply 50—200 mg/l against Brettanomyces vini and 400 mg/l against Sacharomyces acidifaciens. The efficiency of treatments can be controlled by laboratory analyses. One of the osmaphyl yeasts, causing turbidity; S. bailii L. was isolated and described.

IRODALOM

AGOSTINI, O.: Polimorfismo esogeno ed endogeno nei lieviti del Genere Brettanomyces. L. Agricultura Italiana, 1950

ÁSVÁNY Á.: A palackozás mikrobiológiai ellenőrézse. Borgazdaság **16,** 119—124 (1968)

ÁSVÁNY Á.: A borászat mikrobiológiai ellenőrzése. Borgazdaság **17,** 5—13 (1969)

BEECH, L.: személyes közlés. (In Baycovin, Zusammenfassung der bis Mitte 1967 erschienen Veröffentlichungen. Bayer)

GENTH, H.: Microbial inhibitors in food. Almquist u. Wiksell. Stockholm 1964, p. 77—85

KUDRJAWZEW, W. J.: Die Systematik der Hefen. Akademie Vlg. Berlin 1960 p. 162—171

LODDER, J., KREGER VAN RIJ, N. J. W.: The yeasts, a taxonomic study. North-Holland Publ. Co. Amsterdam 1952, p. 159—161

LOCHHEAD, A. G., HERON, D. A.: Microbiological studies of honey. I. Honey fermentation and its cause. II. Infection of honey by sugartolerant yeasts. Canad. Dept. Agr. Techn. Bull. Neue Serie. 116 (1929)

MINARIK, E.: Zum Vorkommen von kontaminierenden Hefen und hefeartigen Mikroorganismen im Wein bei der Abfüllung. Die Wein-Wissenschaft **22,** 67—74 (1967)

OUGH, C. S., INGRAHAM, J. L.: The diethylester of pyrocarbonic acid as a bottled-wine sterilizing agent. Amer. J. Enology and Viticult. **12,** 149—151 (1961)

PEYNAUD, E.: Charakterisierung der verschiedenen Species Weinhefe. Klosterneuburg Mitteilungen **1.** 1—15 (1957)

PEYNAUD, E., DOMERCQ, S.: Sur les Brettanomyces isoles de raisins et de vins. Arch. f. Mikrobiol. **24.** 266—280 (1956)

SCHANDERL, H., DRACZYNSKI, M.: Brettanomyces eine lästige Hefegattung im flaschenvergorenen Schaumwein. Deutsche Weinzeitung. **20,** 462—464 (1952)

VERONA, O., FLORENZANO, G.: Su di una nuova specie di Brettanomyces isolata da uva. Rend. Acc. Naz. Lincei **3,** (1952)

WÜRDIG, G., SCHLOTTER, H. A.: SO_2-Bildung durch Sulfatreduktion während der Gärung. Die Wein-Wissenschaft **25,** 283—297 (1970)

VAN ZYL, J. A.: The microbiology of South African wine-making. II. The preservation of musts and wines with pyrocarbonic acid diethyl ester. South African J. of Agr. Sci. **5.** (2) 293—304 (1961)

VAN ZYL, J. A.: Turbidity in South African dry wines caused by the development of the Brettanomyces yeasts. Science Bull. No. 381. Dep. Agric. Techn. Service, Pretoria. 1962, p. 1—42

Kémiai Közlemények 36. kötet 1971 p. 161—166

VÁGÓÁLLATOK IZOMSZÖVETÉBEN JELENLEVŐ TRANSZAMINÁZ IZOZIMOK BIOKÉMIAI ÉS ÉLELMISZERANALITIKAI JELENTŐSÉGE*

KÖRMENDY LÁSZLÓ, REINER HAMM**, GANTNER GYULA

(Országos Húsipari Kutatóintézet, Budapest;

*** Bundesanstalt für Fleischforschung, Kulmbach)*

Érkezett 1970. november 15-én

A sertés és a marha izomszövetéből sikerült megfelelő homogenizálás után két glutaminsav-oxálecetsav-transzamináz (a továbbiakban GOT) izozimot elkülöníteni (GANTNER és HAMM, 1964). A GOT meghatározása a következőképpen történt. Az

$$\text{aszpartát} + \alpha\text{-ketoglutarát} \rightleftarrows \text{glutamát} + \text{oxálacetát}$$

reverzibilis reakciónál a keletkező oxálacetátot malátdehidrogénáz (MDH) enzim jelenlétében NADH-val reagáltattuk:

$$\text{oxálacetát} + \text{NADH} + \text{H}^+ \xrightarrow{\text{MDH}} \text{malát} + \text{NAD}^+.$$

Az NADH fogyása az oxálacetát mennyiségével arányos, melyet spektrofotométeren, a 366 nm-nél mért extinkció-csökkenéssel követtünk.

A glutaminsav piroszőlősav tarnszamináz (továbbiakban GPT) esetében az

$$\text{alanin} + \alpha\text{-ketoglutarát} \rightleftarrows \text{glutamát} + \text{piruvát}$$

reakciót laktátdehidrogéngázzal (LDH) szintén NADH jelenlétében követtük nyomon:

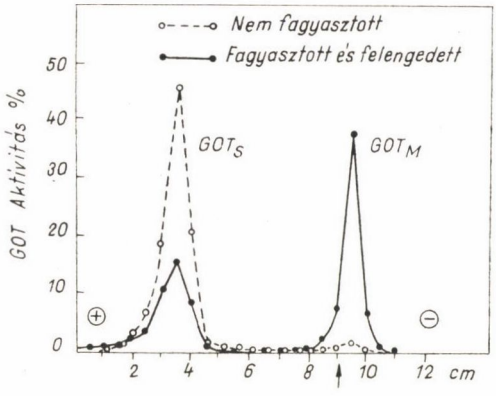
$$\text{piruvát} + \text{NADH} + \text{H}^+ \xrightarrow{\text{LDH}} \text{laktát} + \text{NAD}^+.$$

Az izomszövet előzetes homogenizálása után a szubcelluláris részecskéket differenciálcentrifugálással választottuk széjjel (KÖRMENDY és mtársai, 1965). Sikerült ily módon megállapítani, hogy a katód irányában a kisebb vándorlási sebességgel mozgó izozim a szarkoplazmában van jelen (a továbbiakban GOT_S), a gyorsabban vándorló izozim pedig a mitokondriumokban (a továbbiakban GOT_M).

A GPT enzimet elektroforézissel szétválasztani nem sikerült. Differenciálcentrifugálással azonban itt is két izozim jelenlétét tudtuk kimutatni (GPT_M és GPT_S). A szarkoplazmatikus GOT (GOT_S) jelenlétét úgy lehetett megbíz-

* Az MTA 1970. évi tudományos ülésszaka keretében, november 11-én elhangzott előadás.

hatóan igazolni, hogy a nem felaprított izomszövetből préslevet állítottunk elő, melyet 50 000 x g-nél centrifugáltunk. Ily módon biztosítottuk azt, hogy a szubcelluláris részecskék károsodása révén — amely homogenizálásnál mindenképpen bekövetkezik — ne kerüljön mitokondriális transzamináz a szarkoplazmafrakcióba. Az így előállított préslé elektroforézisénél csak egy komponens, a GOT_S volt kimutatható. (A GOT_M csak nyomokban volt jelen.) A differenciálcentrifugálással tisztított mitokondriumfrakció külön szintén csak egy komponenst, a GOT_M-et mutatta elektroforézisnél. Ha a húsból fagyasztás és felengedtetés után állítottunk elő préslevet, a mitokondriummembránok sérülése következtében a GOT_M is megjelent elektroforézis után (1. ábra).

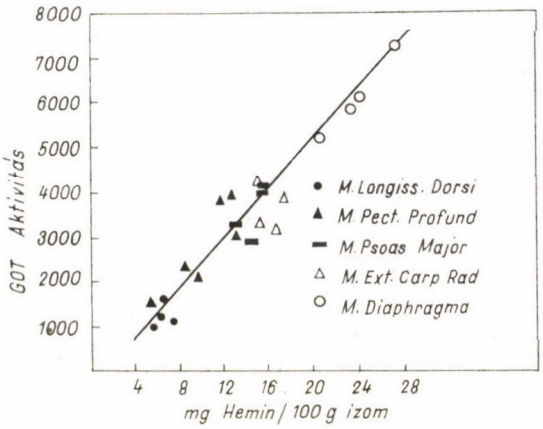


1. ábra. Fagyasztott és hűtött sertésizom (psoas) kis feszültségű elektroforézise. Fagyasztás: —20 °C-on, 20 nap

A GOT és GPT vizsgálataink szerint mind a marha, mind a sertés izomszövetében jelen van. A GPT össz-aktivitása mindkét állatfajtánál a GOT össz-aktivitásának durván egytized része. A szarvasmarha longissimus dorsijának össz-GOT aktivitása 1860 és 2450 Bücher egység között ingadozott ($\bar{X} = 2004$, $s = 301$, $n = 10$). A sertésnél ugyanez az izomcsoport 930 és 2737 Bücher-egység közötti értékeket mutatott ($\bar{X} = 1536$, $s = 618$, $n = 10$.) (Hamm és mtársai 1969).

A GPT aktivitás ugyanezen izmoknál 55 és 140 Bücher egység között volt. A GOT_S és GOT_M aktivitásának aránya a marha és sertés longissimus dorsi és semitendineus izmában közel 1 : 1. Meg kell jegyeznünk azt is, hogy egyes szerzők (Cordoba és mtársai., 1963; Martinez és Tiemeier 1967; Decker és Rau, 1963) a sertés szívizomban és a patkány harántcsíkolt izmában kettőnél több GOT izozimot találtak. Saját vizsgálataink során azonban cellulóz-acetát membránfólián történő elektroforézissel és DEAE-Sephadexes kromatográfiával csak két GOT izozimot tudtunk kimutatni (Gantner és mtársai, 1968).

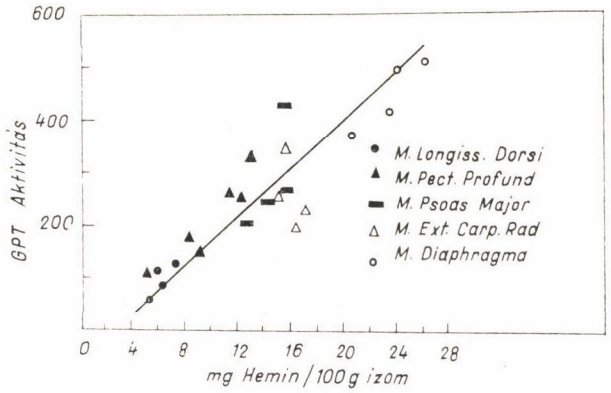
A GOT össz-aktivitása a hús hűtőtárolása (0—4 °C) folyamán 7 napig csak jelentéktelen csökkenést mutatott. A mitokondriális GOT aktivitás (GOT_M) sem növekszik kimutathatóan a lecentrifugált préslében sem a marha, sem a sertéshúsnál. —2 °C-on történő tárolás során még négy hét múlva sem kaptunk a préslében GOT_M növekedést. Ha ellenben a húst szobahőmérsékleten, 20—22 °C körül tároljuk, akkor már két nap után is nagymennyiségű GOT_M mutatható ki a préslében, de a hús már az előrehaladott romlás jeleit mutatja. Nyilvánvaló, hogy az utóbbi esetben a szöveti és bakteriális eredetű enzimek a mitokondriumokat már nagymértékben károsították (HAMM és KÖRMENDY, 1969).



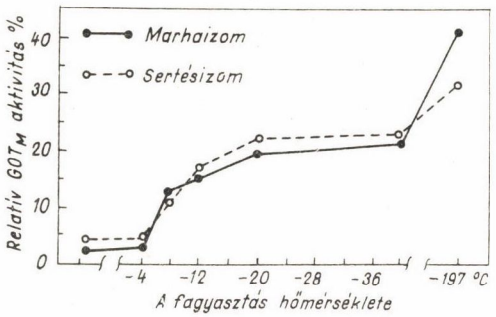
2. ábra. Az össz-GOT aktivitás és összpigmenttartalom közötti összefüggés a sertés különböző izmainál

Érdekes összefüggéseket adott a transzaminász aktivitás és az izom összpigmenttartalma közötti vizsgálat (HAMM, 1969). Ismeretes, hogy funkcionális szempontból az izomrostok két csoportra oszthatók: „tónikus", vagy vörös rostokra és „tetanikus", vagy világos rostokra. A 2. ábrán az összpigmenttartalom és össz-GOT aktivitás, a 3. ábrán az összpigmenttartalom és össz-GPT aktivitás közötti összefüggést szemléltetjük. Öt különböző izmot tüntettünk fel, négy különböző állatból származót (longissimus dorsi, pectoralis profundus, psoas major, extensor carpi radialis és diafragma). Mint az ábrákon is látható, a transzaminász aktivitás és az összpigmenttartalom között szoros összefüggés van. Érdekes tapasztalat az is, hogy a GOT_M—GOT_S aktivitás aránya sertéshúsnál meglehetősen állandó (1 : 1) és az összaktivitástól, ill. az összpigmenttartalomtól független. Az össz-GOT és össz-GPT aktivitás között is szoros az összefüggés ($r = 0{,}89$). A legkisebb pigmenttartalmú longissimus dorsi, mely túlnyomórészben világos rostokat tartalmaz, a legkisebb GOT, ill. GPT aktivitással rendelkezik. A túlnyomórészt „vörös" rostokat tartalmazó, nagyobb

pigmenttartalmú diafragma pedig a legnagyobb transzamináz aktivitású. Ily módon megállapítható, hogy nagyobb GOT és GPT aktivitás jellemző a nagyszámú mitokondriumot tartalmazó és nagyrészt aerob metabolizmusú „vörös" izomszövetre, míg a viszonylag kisszámú mitokondriumot tartalmazó anaerob metabolizmusú „világos" izomszövetek transzamináz aktivitása is kisebb.



3. ábra. Az össz-GPT aktivitás és az összpigmenttartalom közötti összefüggés a sertés külön böző izmainál



4. ábra. A fagyasztás hőmérséklete és a relatív GOT_M aktivítás közötti összefüggés a sertés és marha izomszövetében (long. dorsi, 1 cm vastag husdarabok. A fagyasztás időtartama 24 óra)

A transzaminázok, PETTE (1966) szerint, a KREBSZ-féle ciklushoz kapcsolódnak, annak kisegítő enzimjei. Ez magyarázhatja a fent ismertetett összefüggést is.

Mint már arról szó volt, a hús fagyasztásánál, a mitokondriumok károsodása folytán, a szarkoplazma mitokondriális GOT aktivitása (GOT_M) növekszik. Ez a növekedés a fagyasztás hőmérsékletének függvénye. A 4. ábrán a GOT_M aktivitás az összaktivitás százalékában van feltüntetve. Amint látható, a GOT_M aktivitás növekedése a préslében —8 °C-on észlelhető először,

majd a hőmérséklet csökkenésével a GOT_M százalékos aránya tovább növekszik. Miután ez a növekedés a nem fagyasztott nyershús hűtőtárolásánál nem következik be (legalábbis addig, amíg kifejezett romlási jelenségek nem lépnek fel), a hús préslevének elektroforézise révén mód nyílik annak megállapítására, hogy a hús előzetesen fagyasztva volt-e vagy nem. Fagyasztott hús esetén ui. két intenzív GOT sáv (GOT_S és GOT_M) mutatható ki a cellulózacetát membránfólián, nem fagyasztott nyershús esetén csak egy. (Az ipari fagyasztás általában −8 °C alatti hőmérsékleten történik.)

Ismeretes, hogy a fagyasztás a szubcelluláris részecskéket: mitokondriumokat, riboszómákat, lizozómákat, sejtmagokat és az endoplazma retikulumot károsíthatja. Régebbi felfogás szerint lassú fagyasztásnál általában nagy jégkristályok képződnek, melyek mechanikai roncsoló hatása nagyobb. A gyorsfagyasztásnál nagyszámú kisebb jégkristály jön létre és a szövetek mechanikai károsodása kisebb. Love és Haraldsson (1961) vizsgálatai azonban bebizonyították, hogy ez nem teljesen így van. Szerintük a szarkolemma nem károsodik, ha a fagyasztás gyorsasága (értve alatt a a 0°-ról −5° eléréséhez szükséges időtartamot,) 5 percnél kisebb. Bebizonyították azt is, hogy 5 percnél nagyobb fagyasztási sebességnél a szarkolemma károsodása maximumokon és minimumokon halad keresztül a különböző jégkristály képződési módoknak megfelelően. Ha a fagyasztás gyorsasága 75 percnél kisebb, a szarkolemma károsodása is kismérvű és az izom felengedtetése után a víz a fehérjék által reinkorporálódik. Az ipari gyakorlatban jelenleg alkalmazott fagyasztási eljárások általában túl lassúak ahhoz, hogy intracelluláris jégképződést hozzanak létre. Ilyenkor a jégkristályok az izomsejteken kívül képződnek, miután az extracelluláris ozmótikus nyomás kisebb, mint az izomsejt belsejében.

Vizsgálataink szerint a GOT_M „szabaddá válása" gyorsfagyasztásnál nagyobb, mint lassú fagyasztásnál, ez a 4. ábra alapján nyilvánvaló. Nem végeztünk azonban még kísérleteket a fagyasztás sebessége és a GOT_M „szabaddá válása" közötti összefüggések módszeres vizsgálatára. Irodalmi adatok alapján is fel kell azonban tételeznünk, hogy a GOT_M eredetileg a mitokondrium-membránokhoz van kötve (Fennema, 1966). A membránokhoz való kötődés megszűnése fagyasztás hatására az ionális koncentráció növekedése és a proteinek dehidratációja révén jön feltehetően létre. További vizsgálatoknak kell majd tisztázniuk e feltevés helyességét. Célszerű lesz e vizsgálatokat olyan enzimek viselkedésével kiegészíteni, melyek eredetileg a mitokondrium mátrixában oldott állapotban vannak jelen (pl. glutamátdehidrogenáz). Valószínű, hogy ezek az enzimek másként viselkednek a hűtőtárolás alatt és fogyasztás hatására, mint a feltehetően membránhoz kötött GOT_M.

E rövid beszámoló is felhívja a figyelmet arra, hogy a szubcelluláris részecskék enzimjeinek vizsgálatával a fagyasztás szövetkárosító hatása jól tanulmányozható.

Összefoglalás

A sertés és marha izomszövetében elektroforézissel és DEAE-Sephadexen történő kromatográfiával két aszpartát aminotransferáz (GOT) izozimot sikerült kimutatnunk. Az egyik izozim a szarkoplazmában (GOT_S), a másik a mitokondriumban van jelen (GOT_M). Differenciálcentrifugálással hasonlóképpen két alanin aminotranszferáz (GPT) izozimot sikerült lokalizálni (GPT_S és GPT_M). A hús fagyasztása és felengedtetése során a GOT_M is megjelenik a szarkoplazma frakcióban a mitokondrium membránok sérülése következtében. Miután ugyanez a jelenség a hús 0° és 4 °C közötti hűtőtárolása folyamán nem következik be, a hús préslevének elektroforézise révén mód nyílik annak megállapítására, hogy egy hús előzetesen fagyasztva volt-e vagy sem. A GOT_M „szabaddá válása" a fagyasztási hőmérséklet függvénye. A transzaminász aktivitás (GOT és GPT) és az izom összpigmenttartalma között szoros összefüggés adódott. A nagyszámú mitokondriumot tartalmazó, nagyobbrészt aerob metebolizmusú, „vörös" izmok nagyobb transzaminász aktivitást is mutatnak.

Summary

In porcine and bovine muscle tissue two aspartate aminotransferase (GOT) isozymes were determined by electrophoresis and chromatography on DEAE-Sephadex. One of the isozymes was present in the sarcoplasm (GOT_S), the other in the mitochondrium (GOT_M). By centrifuging likewise two alanine aminotransferase (GPT) isozymes were separated (GPT_S and GPT_M). In the course of freezing and thawing of meat GOT_M also appears in the sarcoplasmic fraction in consequence of the rupture of mitochondrium membranes. Since the same phenomenon fails to occur during cold-storage of meat between 0° and 4 °C, it is possible to establish by the electrophoresis of muscle press juice whether a meat has been previously refigerated or not. The release of GOT_M depends on the freezing temperature. A close correlation existed between transaminase activity (GOT and GPT) and the total amount of muscle pigments. The red fibers — mainly of aerobic metabolism — which contain a great number of mitochondria have also greater transaminase activities.

IRODALOM

CORDOBA, F., PEREZ, A., ESTRADA, S.: Immunochemical characterization of izoenzymes. Gac. Med. Mex. **43,** 857 (1963)

DECKER, L. E., RAU, E. M.: Multiple forms of GOT in tissues, Proc. Soc. Experim. Biol. Med. **116,** 144 (1963)

FENNEMA, O.: An over-all view of low temperature food preservation. Cryobiology **3,** 197 (1966)

GANTNER, GY., HAMM, R.: Transaminasen des Fleisches I. Z. Lebensm. Unt. Forschung **126,** 1 (1964)

HAMM, R.: Transaminases of skeletal muscle 2. J. Food Science **34,** 449 (1969)

GANTNER, GY., LOSONCZY S.-né, MIHÁLYI GY.-né és KÖRMENDY L.: Transzaminász izozimok szétválasztása DEAE-Sephadexen. Élelmiszertudomány **2,** 29 (1968)

HAMM, R., KÖRMENDY, L., GANTNER, GY.: Transaminases of skeletal muscle, I. J. Food Science **34,** 446 (1969)

HAMM, R., KÖRMENDY, L.: Transaminases of skeletal muscle, II. J. Food Science **34,** 452 (1969)

KÖRMENDY, L., GANTNER, GY., HAMM, R.: Isozyme der GOT im Skeletmuskel von Schwein und Rind. Biochem. Zeitschr. **342,** 39 (1969)

LOVE, R. N., HARALDSONS, S. B.: The freezing of fish. J. Sci. Food Agric. **12,** 442 (1961)

MARTINEZ, CARRION, M., TIEMEIER, D.: Mitochondrial GOT. I. Biochem. **6,** 1715 (1967)

PETTE, D.: Mitochondrial enzyme activities. In Regulation of Metabolic Processes in Mitochondria. Elsevier Publish. Co., Amsterdam 1966

Kémiai Közlemények 36. kötet 1971 p. 167—183

AUTOKATALÍZIS — AUTOINHIBÍCIÓ, SAJÁTKATALÍZIS — SAJÁTINHIBÍCIÓ: A REAKCIÓTERMÉKEK ÉS A REAKTÁNSOK SPECIFIKUS KINETIKAI HATÁSAI*

BAZSA GYÖRGY

BECK MIHÁLY, a kémiai tudományok doktora

(Kossuth Lajos Tudományegyetem Fizikai-Kémiai Tanszéke, Debrecen)

Érkezett 1970. december 10-én

A homogén és heterogén reakciók katalízisével és inhibíciójával kapcsolatban rendkívül sok érdekes és fontos jelenséget figyeltek meg. Talán éppen a katalitikus jelenségek változatossága okozza, hogy a katalízis, illetve a katalizátor definícióját illetően nem alakult ki egységes álláspont. E definíció kérdésével ezúttal nem foglalkozunk, a problémát illetően Ashmore könyvére utalunk [1]. Egyébként Ashmore definícióját: „a catalyst is a substance which speeds the approach to equilibrium of a given chemical change with only a slight modification of the free energy change of this process" igen helyesnek és célszerűnek tartjuk, mely lényegében azokra a jelenségekre is érvényes, melyeket e dolgozatunkban tárgyalunk.

Tekintsük a következő homogén reakciót:

$$A + B \xrightarrow{k_0'} P + Q \tag{1}$$

melyben A és B a kiindulási anyagokat, P és Q a termékeket jelöli. Legyen a reakció meg nem fordítható, mind A-ra, mind pedig B-re nézve elsőrendű, a reakció játszódjék le izoterm körülmények között. A folyamat sebességi egyenlete

$$\frac{dp}{dt} = k_0' \cdot a \cdot b \tag{2}$$

A kis a, b, p és q az A, B, P és Q anyag koncentrációit jelölik, a zérus alsó index a kezdeti — $t = 0$ időponthoz rendelhető — koncentrációt jelzi, dp/dt itt és a további egyenletekben is a reakció w sebességének egyértelmű mértéke.

A továbbiakban mindig olyan eseteket tárgyalunk, melyekben B koncentrációja sokkal nagyobb A koncentrációjánál, azaz a reakció B-re nézve pszeudo- elsőrendű, tehát b bevihető a sebességi állandóba:

$$\frac{dp}{dt} = k_0 \cdot a \tag{3}$$

* Az MTA Reakciókinetikai és Katalízis Munkabizottságának 1970. május 15-én Debrecenben tartott ülésén elhangzott előadás.

Ilyen feltételek mellett a kiindulási anyag, illetve a végtermék koncentrációjának időbeli változását a következő egyenletekkel adhatjuk meg:

$$\begin{aligned} a &= a_0 \cdot \exp(-k_0 \cdot t) \\ p &= a_0(1 - \exp(-k_0 \cdot)) \quad (p_0 = 0) \end{aligned} \tag{4}$$

Bármely reakciót célszerűen a következő három diagrammal jellemezhetünk:

1. a p—t diagram, azaz a termék koncentrációjának időbeli növekedése;
2. a $\mathrm{d}p/\mathrm{d}t$—t diagram, azaz a reakció sebességének időbeli változása;
3. a $\log(a_0 - p)$ — t görbe, amely közvetlenül mutatja, hogy a reakció elsőrendű-e A-ra nézve (az összes többi reaktáns koncentrációját nagy feleslegben tartva).

Ezek a diagramok a kísérleti adatok alapján megszerkeszthetők és belőlük a reakció mechanizmusára következtethetünk. A továbbiakban tárgyalt modellszámítások során a görbéket elektronikus számítógéppel, a Runge—Kutta-féle numerikus eljárással számítottuk.

Az elsőrendű reakcióra vonatkozóan az 1. ábra *(A, B, C)* mutatja be a három jellemző, jól ismert görbetípust. E reakciótípus esetében a_0 változtatása nem módosít a görbék jellegén, k_0 növelése pedig meredekebbé teszi a görbéket.*

Abban az esetben, ha a rendszerbe valamilyen C katalizátort viszünk be, az (1) reakció mellett a következő folyamattal is számolni kell

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} + \mathrm{C} \xrightarrow{k_c} \mathrm{P} + \mathrm{Q} + \mathrm{C} \tag{5}$$

melynek sebessége, ha a katalizált reakció elsőrendű a katalizátorra nézve

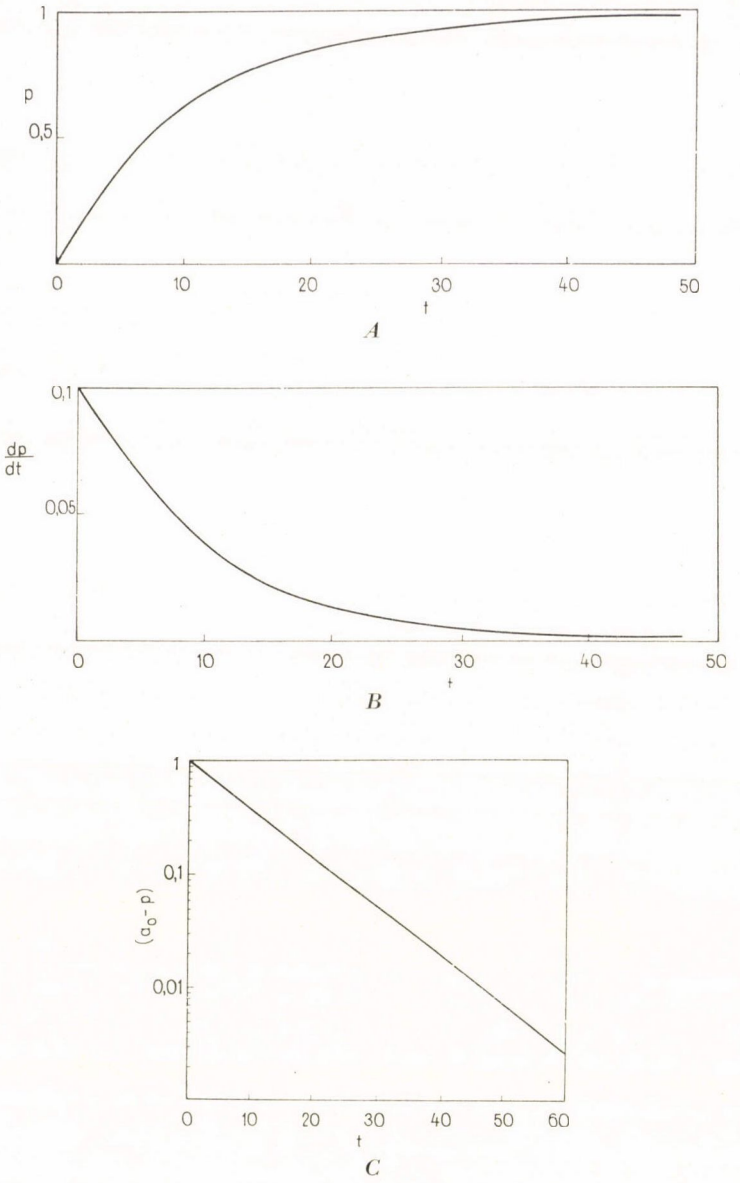
$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = k_c \cdot a \cdot c \tag{6}$$

ezért (3) és (4) helyett a következő összefüggések lesznek érvényesek:

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} = k_0 \cdot a + k_c \cdot a \cdot c \tag{7}$$

$$\begin{aligned} a &= a_0 \cdot \exp(-k_0 t - k_c \cdot c \cdot t) \\ p &= a_0(1 - \exp(-k_0 t - k_c \cdot c \cdot t)) \end{aligned} \tag{8}$$

* A számításokban és az ábrákon az a, p és q egysége valamely tetszőleges koncentrációegység, pl. mól/liter; az időé ugyancsak tetszőleges időegység, pl. min; a k sebességi állandók dimenziója a mindenkori reakciósebességi egyenletből, egysége pedig az alkalmazott koncentráció és idő egységekből következik. (Az $a_0 = 1$ minden tárgyalt esetben.)



1. ábra. Elsőrendű reakció kinetikai jellemzése. ($k_0 = 0{,}1$)

Az egyenletek összehasonlításából kitűnik, hogy a jelzett típusú katalízis esetén a látszólagos sebességi állandó

$$k = k_0 + k_c \cdot c. \tag{9}$$

Megjegyzendő, hogy fenti összefüggések csak akkor érvényesek, ha c értéke nem változik a reakció során, azaz nem kell a katalizátort emésztő mellékreakcióval számolni.

A továbbiak során kizárólag olyan rendszereket tárgyalunk, melyekbe nem viszünk be valamely „külső" katalizátort, hanem a reaktánsok egymás közötti vagy a termékekkel történő kölcsönhatása folytán a folyamat nem írható le a (3) és (4) egyenletekkel. Azokat a jelenségeket, melyek a *termékek*nek a reaktánsokkal való kölcsönhatása révén jelentkeznek *autokatalízis*nek, (autocatalysis), illetve *autoinhibíció*nak (auto-inhibition), azokat a jelenségeket pedig, amelyek a *reaktánsok* egymással való kölcsönhatása folytán lépnek fel *sajátkatalízis*nek (self-catalysis), illetve *sajátinhibíció*nak (self-inhibition) nevezzük. (Az irodalom az auto és saját jelzőket szinonímákként használja (pl. autocatalysis és selfcatalysis-en általában ugyanazt a jelenséget értik), ezért a javasolt elnevezés talán félreértésre adhat okot.**

Autokatalízis

A tárgyalandó jelenségek közül a legrégebben felismert és a legalaposabban tanulmányozott valamely reakcióterméknek (esetleg termékeknek) a katalitikus hatása az alapreakcióra: az autokatalízis [2]. Az észterek hidrolízisekor a keletkező sav, illetve a hidroxónium ion [3], a permanganát-oxalát reakcióban pedig a permanganát redukciójának terméke, a mangán(II) fejt ki katalitikus hatást [4]. Ugyancsak az autokatalitikus reakciók típusához sorolhatók az ún. Landolt-reakciók is [5].

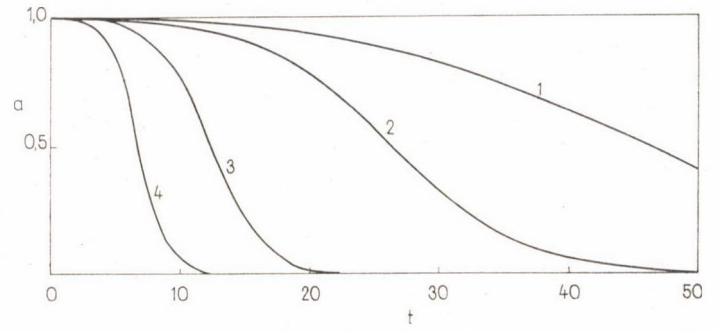
Autokatalízissel akkor kell számolni, ha az (1) reakció mellett az

$$A + B + Q \xrightarrow{k_{ak}} P + 2Q \qquad (10)$$

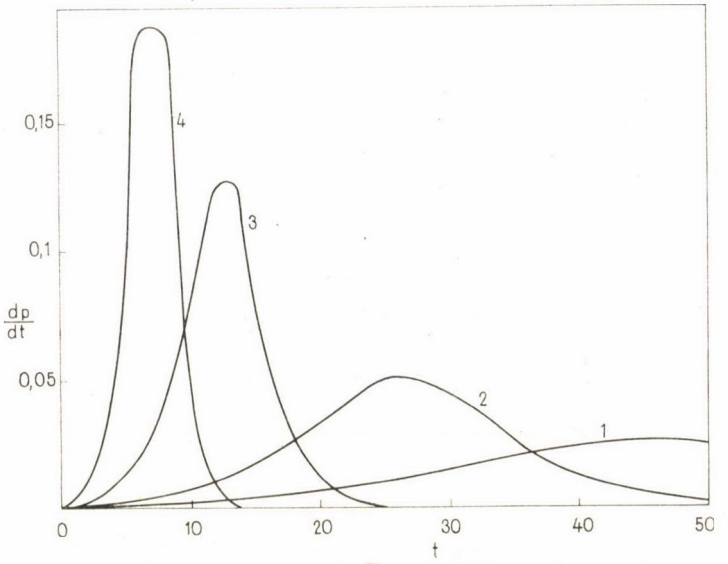
folyamat is lejátszódik. Az alapreakció és az autokatalitikus reakció sebességi állandóinak (k_0 és k_{ak}) viszonyára semmiféle kikötést sem kell tennünk, de nyilvánvaló, hogy a jellegzetes autokatalitikus sajátságok akkor jelentkeznek, ha $k_{ak} \gg k_0$. Elképzelhető az az eset is, hogy $k_0 = 0$, de ebben az esetben Q anyagot bizonyos koncentrációban (q_0) eleve tartalmaznia kell a rendszernek. (Ez egyébként egyes esetekben szükségképpen így kell legyen. Pl. az észterek hidrolízisekor a közegben mindig van véges koncentrációban hidroxóniumion; a permanganát oldatában a víz oxidációja folytán mangán(II).) A két lehetőséget egyaránt magábafoglaló sebességi egyenlet:

$$\frac{dp}{dt} = -\frac{da}{dt} = k_0 \cdot a + k_{ak} \cdot a \cdot q \qquad (q(0) = q_0) \qquad (11)$$

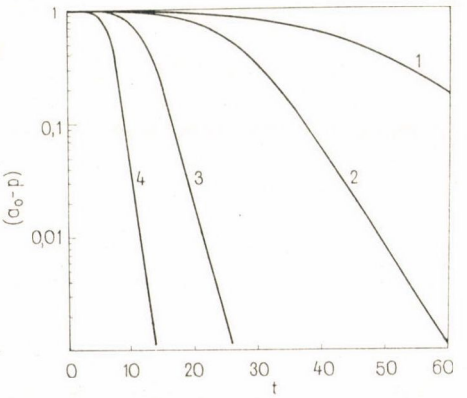
** Egy másik elnevezés lehetőségére dr. DURHAM mutatott rá: autokatalízis, illetve autoinhibíció a termékekkel, ill. a reaktánsokkal; autocatalysis by products, autocatalysis by reactants; autoinhibition by products, autoinhibition by reactants.



A



B



C

2. ábra. Autokatalitikus reakció kinetikai jellemzése — állandó $k_0 = (0{,}001)$ és $q_0 = 0$ feltétel esetén — különböző k_{ak} értékek mellett. 1. $k_{ak} = 0{,}1$ 2. $k_{ak} = 0{,}2$ 3. $k_{ak} = 0{,}5$ 4. $k_{ak} = 1$

melyben esetleg vagy $k_0 = 0$, vagy $q_0 = 0$, de mindkettő egyszerre nem lehet zérus. Az integrálásra alkalmas alak a reakció sztöhiometriájának megfelelően:

$$\frac{dp}{dt} = k_0 \cdot (a_0 - p) + k_{ak} \cdot (p + q_0) \cdot (a_0 - p) \tag{12}$$

A korábban jelzett görbetípusok közül az autokatalitikus reakciókra különösen jellemző a $dp/dt - t$ görbe: a sebességnek bizonyos ($t \neq 0$) időpillanatban maximuma van; ez természetesen annak a következménye, hogy az $a - t$ illetve $p - t$ görbéknek inflexiós pontja van. Az autokatalitikus reakciók esetében tehát indukciós periódust lehet a reakció lejátszódásakor megfigyelni. Az autokatalitikus jelleget egyértelműen ki lehet mutatni úgy, hogy a Q-t rendre növekvő kezdeti koncentrációban eleve hozzáadjuk a rendszerhez. Ekkor az indukciós periódus csökken, sőt ha q_0 értéke elegendően nagy, az indukciós periódus el is marad: ebben az esetben a görbék autokatalitikus jellege megszűnik. Ilyen görbesorozatot mutat részben modellszámítások, részben pedig a permanganát-oxalát reakcióval végzett kísérletek alapján a 3. ábra.

Autoinhibíció

A javasolt konvenciónak megfelelően akkor beszélünk autoinhibícióról, ha az egyik (esetleg több) reakciótermék csökkenti a reakció sebességét. Ez a hatás — ha eltekintünk a láncreakciókkal kapcsolatos jelenségektől — annak a következménye, hogy a termék a kiindulási anyaggal valamilyen komplexet képez:

$$A + Q \rightleftharpoons AQ \tag{13}$$

ami viszont a partnerrel lassabban vagy egyáltalán nem reagál:

$$AQ + B \xrightarrow{k_{ai}} P + 2\,Q \tag{14}$$

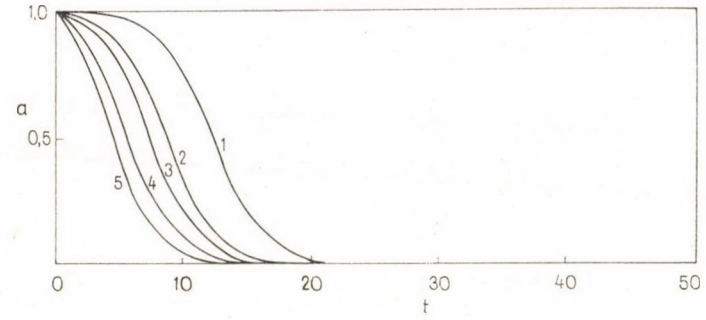
A (14) reverzibilis egyensúlyi reakciót a (15) reakció előegyensúlyaként kezelhetjük:

$$K = \frac{aq}{a \cdot q}, \tag{15}$$

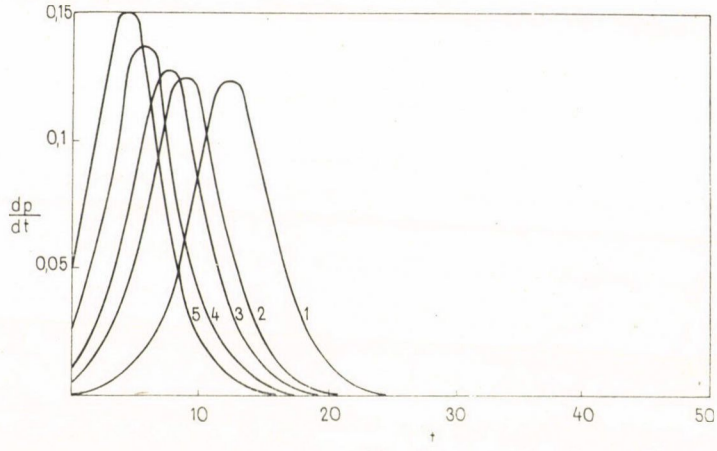
ahol aq-val az AQ komponens koncentrációját jelöljük. Mivel a reakció sztöchiometriájából következik, hogy

$$a_0 = a + p + aq \tag{16}$$

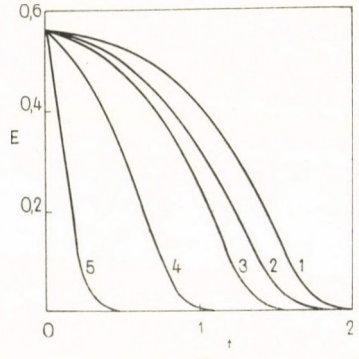
az egyensúlyi állandó így írható fel:



A



B



C

3. ábra. A és *B.* Autokatalitikus reakció kinetikája — állandó k_0 (= 0,001) és k_{ak} (= 0,5), de változó q_0 értékek mellett. 1. $q_0 = 0{,}2$. $q_0 = 0{,}01$ 3. $q_0 = 0{,}02$ 4. $q_0 = 0{,}04$ 5. $q_0 = 0{,}1$. *C.* Permanganát—oxalát reakció kinetikája, 25 °C-on, 525 nm-en spektrofotometriásan mérve. $a_0 = (MnO_4^-) = 5 \cdot 10^{-4}$ M, $b_0(= ox) = 0{,}1$ M, 0,7 M H_2SO_4-ban. $Q = Mn^{++}$ 1. $q_0 = 0$ 2. $q_0 = 10^{-7}$ 3. $q_0 = 10^{-6}$ 4. $q_0 = 10^{-5}$ 5. $q_0 = 10^{-3}$ M (az autokatalitikus jelleg megszűnt)

$$K = \frac{aq}{(a_0 - p - aq) \cdot (p - aq)} \tag{17}$$

A reakció sebességi egyenlete két tag összegeként adódik:

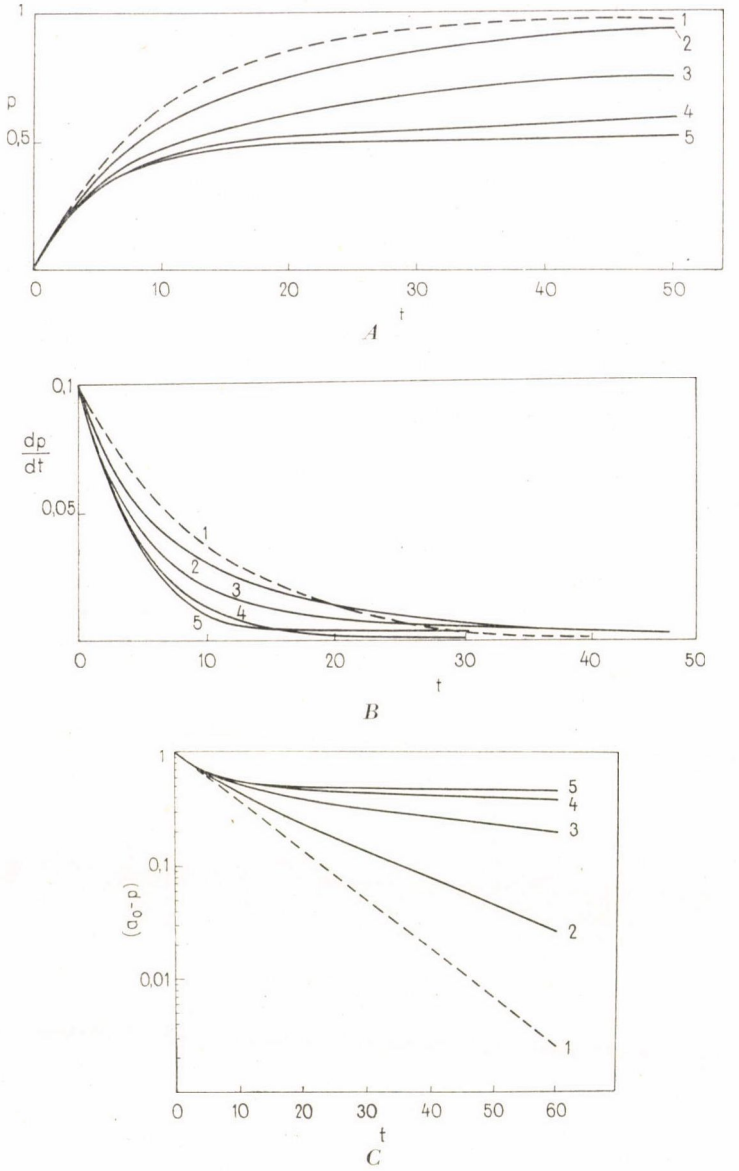
$$\frac{dp}{dt} = k_0 \cdot a + k_{ai} \cdot aq - k_0(a_0 - p - aq) + k_{ai} \cdot aq \tag{18}$$

Autoinhibíció nyilván akkor jelentkezik, ha $k_0 > k_{ai} > 0$. Mivel aq-ra nézve másodfokú egyenletünk van, a rendkívül körülményes analitikus integrálás helyett a számításokat elektronikus számítógéppel végeztük és a 4. ábrán foglaljuk össze az autoinhibíciós reakciók kinetikáját jellemző diagramokat.

Az autoinhibíció kinetikai sajátságait leolvashatjuk az ábrákról: egy azonos kezdeti sebességgel induló, de autoinhibíciót nem mutató reakcióhoz képest a sebesség nagyobb mértékben csökken és a csökkenés mértékét K értéke szabja meg. Extrém nagy K értékek esetén a reakció — a jelzett sztöchiometria esetében — közel 50% konverzióig megy végbe a k_0 értékének megfelelő sebességgel, azon túl a k_{ai} értéke lesz a sebességmeghatározó; ha $k_{ai} = 0$, a reakció gyakorlatilag leáll 50%-os konverzió után. Ennek következtében a reakció időben tovább tart, azaz a $dp/dt - t$ görbe metszi a gyorsabban lejátszódó (1) reakció megfelelő görbéjét. Növekvő K hatására egyre jobban elhúzódik a reakció és így minden nagyobb K-hoz tartozó görbe metszi a kisebb K-hoz rendelhető sebességi görbét.

Megjegyezzük, hogy a k_0 és k_{ai} aránya, és a K értéke mellett természetesen az a_0 nagysága is befolyásolja az autoinhibíciós jelleg (és a további típusok) hatásának mértékét, de belátható, hogy ezeknél a modellszámításoknál K megfelelő megválasztásával ugyanaz a hatás érhető el, mint az a_0 változtatásával. (E számításoknál a K változtatásával szemléletesebb a hatások összehasonlítása, bár a gyakorlatban a_0 változtatásával kell dolgozni.) Minél kisebb K, és minél közelebb van a k_{ai} értéke a k_0-hoz, annál inkább elmosódik az autoinhibíciós jelleg a görbéken, bár a jelenség természetesen akkor is fennáll. Autoinhibíciós hatást ugyancsak úgy lehet kimutatni, hogy a Q terméket eleve hozzáadjuk a reakcióelegyhez és mérjük ennek sebességcsökkentő hatását.

Az autoinhibíció jelenségével elvileg igen sokszor találkozunk, de az esetek többségében vagy azért, mert K értéke nem nagyon nagy, vagy pedig azért mert k_{ai} nem sokkal kisebb mint k_0, a folyamatok autoinhibíciós jellege nem szembetűnő. Elvileg minden olyan folyamatban, melyben jóddal oxidálunk, illetve, amelyben a jodidot valamilyen oxidánssal jóddá oxidáljuk, autoinhibícióval kell számolnunk, mert a trijód egyensúly következtében I_3^- keletkezik (6). A trijódion pedig lassabban oxidál, mint a jód, és lassabban oxidálható mint a jodidion. Várható, hogy azokban az oldószerekben, melyekben a



4. ábra. Autoinhibíció kinetikai sajátságai. $k_0 = 0{,}1$ és $k_{ai} = 0{,}001$ minden esetben. 1. $K = 0$ (nincs autoinhibíció), 2. $K = 1$, 3. $K = 10$, 4. $K = 100$, 5. $K = 1000$

$$K = \frac{[I_3^-]}{[I_2] \cdot [I^-]}$$

egyensúlyi állandó értéke nagyobb, a megfelelő redoxi folyamatok esetében az autoinhibíciós effektus kifejezettebb lesz.

Az autoinhibícióval találkozunk akkor is, ha a termék valamely külső katalizátorral reagál akár reverzibilis egyensúlyi, akár irreverzibilis reakcióban, és e folyamat eredményeképpen katalitikusan kevésbé aktív vagy éppenséggel inaktív anyag képződik. Különösen jelentősek az ezzel kapcsolatos enzimkinetikai hatások, pl. az allosztéria jelensége, mellyel azonban itt nem foglalkozunk.

Nyilvánvaló egyébként, hogy az autokatalízis jelensége is tárgyalható oly módon, hogy előegyensúlyt veszünk fel a termék és a reaktáns között. Ebben az esetben (18) egyenlettel leírható az autokatalitikus folyamat is, de ekkor $k_{ak} > k_0$.

Sajátkatalízis és sajátinhibíció

E két kinetikai jelenség közös sajátsága, hogy azok valamilyen reaktáns (esetleg két különböző reaktáns) gyors reverzibilis asszociációja következményeképpen jelentkeznek. Az alapreakció (1) mellett tehát a legegyszerűbb esetben az

$$A + A \rightleftharpoons A_2 \tag{19}$$

előegyensúlyt és az

$$A_2 + B \xrightarrow{k_s} P + Q + A \tag{20}$$

reakciót kell figyelembe venni.
A sebességi egyenlet felírásához az

$$a_0 = a + p + 2a_2 \tag{21}$$

anyagmérleggel és a dimerizációs folyamat

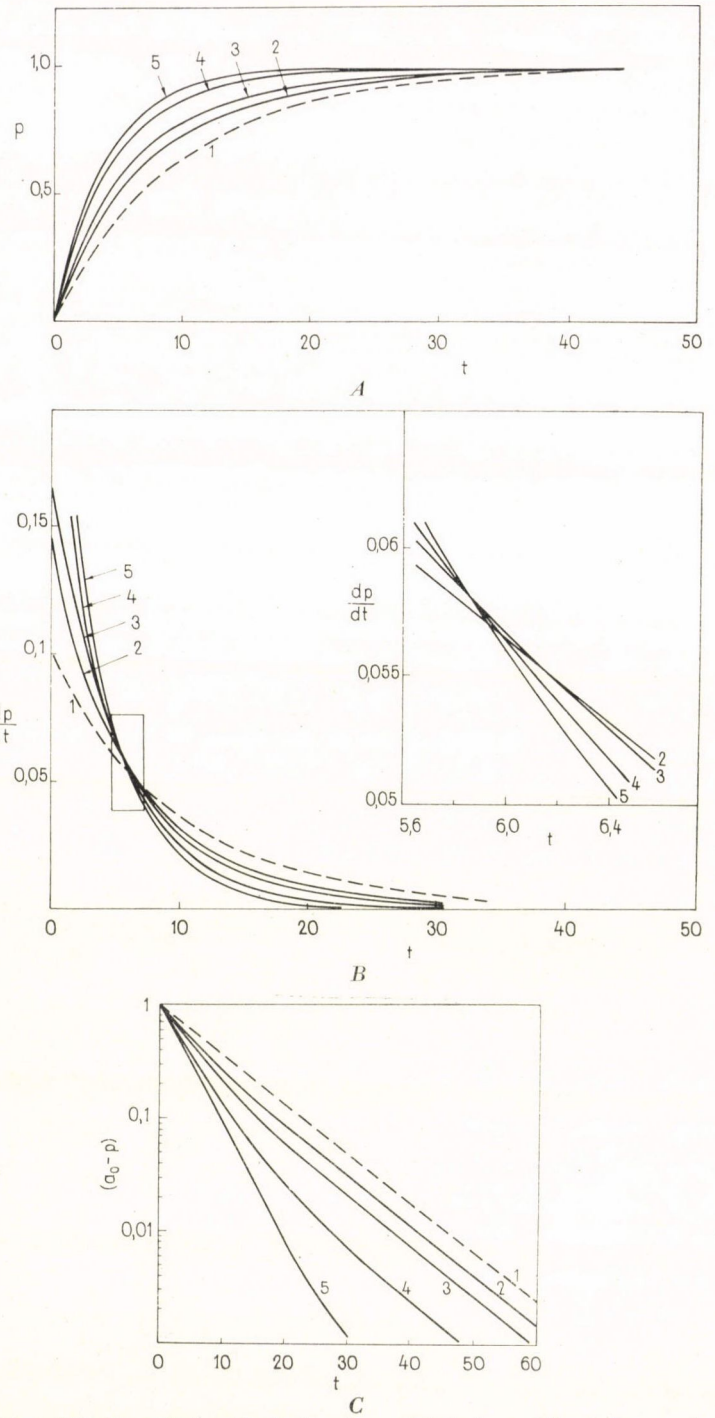
$$K = \frac{a_0 - a - p}{2a^2} \tag{22}$$

egyensúlyi állandójával kell számolnunk. Így a

$$\frac{dp}{dt} = k_0 \cdot a + k_s \cdot a_2 = \frac{1}{4 \cdot K} \cdot \left(k_0 - \frac{k_s}{2}\right) \cdot \left(\sqrt{1 + 8 \cdot K(a_0 - p)} - 1\right) + \frac{k_s}{2} \cdot (a_0 - p) \tag{23}$$

sebességi egyenletet numerikusan megoldhatjuk.

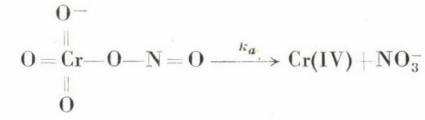
Sajátkatalízist észlelünk akkor, ha $k_s > k_0$, míg sajátinhibíciót akkor, ha $k_0 > k_s \geq 0$. Mindkét jelenség esetében adott K érték mellett a hatás A koncentrációjától függ és a reakció előrehaladtával, azaz A_2 relatív és abszolút koncentrációjának csökkenésével sebességmódosító szerepe fokozatosan csök-



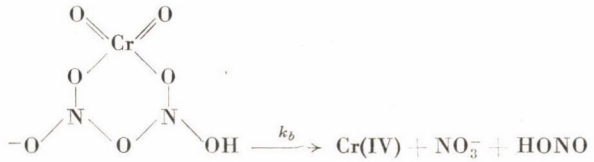
5. ábra. Sajátkatalízis kinetikai sajátságai — $k_0 = 0{,}1$ és $k_s = 0{,}5$ minden esetben. 1. $K = 0$ (nincs sajátkatalízis), 2. $K = 0{,}3$ 3. $K = 1$ 4. $K = 10$ 5. $K = 1000$. A *B.* ábrán kinagyított részlet azt igazolja, hogy a görbék nem egyazon pontban metszik egymást, nincs szinguláris pontjuk

ken és egy bizonyos konverzió elérése után a reakció az alapreakciónak megfelelő kinetika szerint, csak az időben előbb vagy bizonyos késéssel folytatódik illetve fejeződik be (lásd az $5B$ és $6B$. ábrán a gyakorlatilag párhuzamos egyeneseket). A sajátkatalízis, illetve sajátinhibíció kimutatható azáltal, hogy a különböző a_0 koncentrációk esetén mért kezdeti sebességek a tiszta elsőrend szerint számított görbékhez képest pozitív, illetve negatív elhajlást mutatnak.

A sajátkatalízis szép példáját találjuk a homogén jódkicserélődési reakciókban [7]. Szerves oldószerekben az elemi jód és az 1-fenil-2,3-dimetil-4-jódpirazolon közötti jódkicserélődési reakciójában a kinetikai vizsgálatok egyértelműen bizonyították, hogy az I_4 — a jódmolekula dimerje — hatásosabb partner, mint az I_2. A sajátkatalízis jelensége általános a jódozási reakciók körében. Kőrös az ilyen típusú reakciókat „asszociációs sajátkatalízisnek" nevezi. Úgy tűnik, hogy ez az elnevezés részben túlhatározottságot, részben pedig alulhatározottságot jelent. Túlhatározás abban az értelemben, hogy a sajátkatalízis csak valamilyen asszociációs előegyensúly révén képzelhető el, tehát „nem-asszociációs sajátkatalízis" nem ismeretes; alulhatározott viszont azért, mert megkülönböztethetünk homo- és heteroasszociációt, aszerint, hogy A_2 vagy AB típusú képződmény kialakulása vezet a kinetikai jelenséghez. A szóbanforgó jódkicserélődési és jódozási reakciók esetében homoasszociációs sajátkatalízisről beszélhetünk. Ugyancsak homoasszociációs sajátkatalitikus mechanizmust találunk a permanganát — nitrit reakcióban [8], aholis 2 illetve 3 atom N(III)-at tartalmazó asszociátumok (melyek kondenzációs reakció termékeiként keletkeznek) bizonyultak hatásos partnereknek. A heteroasszociációs sajátkatalízis példájaként a kromát — nitritreakciót említhetjük [9]. A

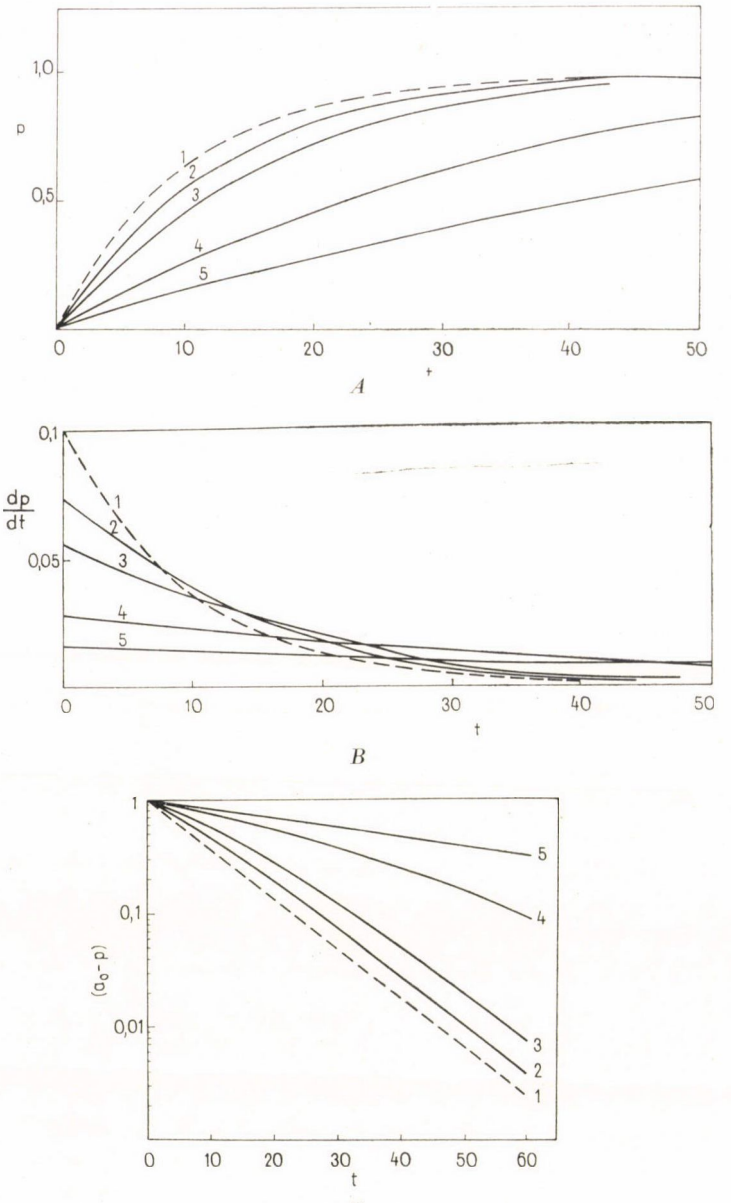


folyamatban $k_a \ll 2{,}76 \cdot 10^{-3}$ sec^{-1}, míg a



folyamatban, amelyben a heteroasszociátum alakul át, $k_b = 4{,}7 \cdot 10^{-3}$ sec^{-1}.

Sajátinhibíciós jelenséget írtak le (az elnevezés, sőt a fogalom bevezetése nélkül) pl. a piridin és a szubsztituált piridin származékok p-nitrofenil-foszfáttal való reakciójában [10] — (homoasszociációs sajátinhibíció: a piridin dimerizálódik), az anilin és a 2,4-dinitro-kloro-benzol reakciójában [11], aholis a két reaktáns heteroasszociációja inhibiálja a folyamatot; a mangán(III)



6. ábra. Sajátinhibíció kinetikai sajátságai — $k_0 = 0{,}1$ és $k_S = 0{,}02$ minden esetben. 1. $K = 0$ (nincs sajátinhibíció) 2. $K = 0{,}3$ 3. $K = 1$, 4. $K = 10$ 5. $K = 1000$

ion és az oxalát közötti reakcióban különösen kifejezett a heteroasszociációs sajátinhibíció, amennyiben TAUBE a reakció kinetikai vizsgálatából a következő sebességi állandókat találta a mono-, bisz- és trisz-oxalátó-mangán(III) komplex bomlására vonatkozóan [12]:

$$Mn(C_2O_4)^{+} \xrightarrow{k_1} Mn^{2+} + C_2O_4^{-} \qquad k_1 = 11{,}8\ min^{-1}$$

$$Mn(C_2O_4)_2^{-} \xrightarrow{k_2} Mn^{2+} + C_2O_4^{-} + C_2O_4^{--} \qquad k_2 = 0{,}046\ min^{-1}$$

$$Mn(C_2O_4)_3^{3-} \xrightarrow{k_3} Mn^{2+} + C_2O_4^{-} + 2C_2O_4^{--} \qquad k_3 = 0{,}021\ min^{-1}$$

Várható, hogy kifejezett homoasszociációt észlelhetünk a di- és polimerképzésre hajlamos festékmolekulák, mint pl. a metilénkék redoxreakciói esetében. Tájékozódó kísérleteink szerint aszkorbinsavval a metilénkék dimerje lassabban reagál mint a monomer.

Az egyes effektusok összehasonlítása

A négy jelenség összehasonlítását a következő, alkalmasan megválasztott paraméterek segítségével számított ábrák teszik lehetővé (7. ábra).
Az *autokatalízis* a termék kezdeti lassú, majd egyre gyorsuló, s egy *maximum* után újból lassúbb keletkezését, végeredményben gyors és teljes konverziót eredményez, mindenképpen gyorsítja az (1) reakció lefutását. A *sajátkatalízis* kezdetben feltűnően gyors, majd az asszociált reaktáns koncentrációjának csökkenése miatt hirtelen csökkenő sebességet mutat, s az (1) reakcióhoz képest ugyancsak lerövidíti a teljes konverzióhoz szükséges időt. Az *autoinhibíció* az alapreakció kezdeti sebességével indulva egyre erősödő mértékben csökkenti a reakciósebességet, és ennek következtében a teljes konverzió eléréséhez szükséges időt nagyon meghosszabbíthatja. S végül a *sajátinhibíció* a kezdeti sebességet csökkenti (s bár bizonyos konverzió után sebessége látszólag az (1) alapreakcióénál nagyobb lesz), összességében meghosszabbítja a teljes konverzió elérésének idejét. Az autokatalízis és autoinhibíció kimutatására a hatást kifejtő termék reakcióelegybe történő előzetes bevitele ad lehetőséget, a sajátkatalízisre és sajátinhibícióra a kezdeti sebességek koncentrációtól való függéséből lehet következtetni.

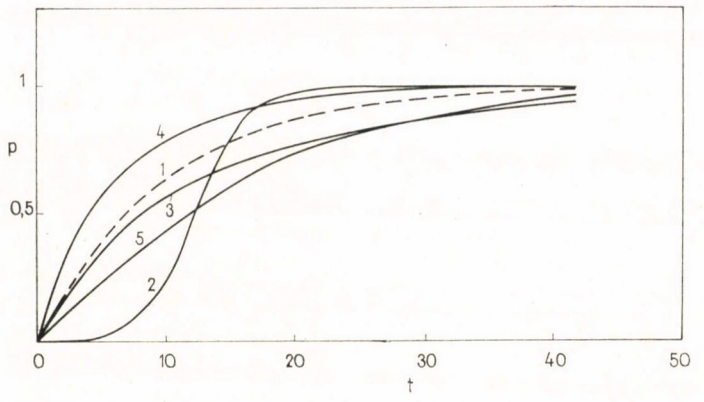
A sajátkatalízis és sajátinhibíció között lényeges különbség van azért is, mert míg a sajátkatalízis kellően (esetleg extrém) nagy k_s/k_0 viszony esetén még aránylag kis K érték mellett is jól észlelhető, addig jól kimutatható sajátinhibíció jelentkezésének bármily kicsiny k_s/k_0 arány esetén is igen nagy K érték a feltétele. Így sem az autokatalízis, sem a sajátkatalízis értelmezéséhez nem szükséges feltételezni nagy K értéket, míg a két inhibíciós jelenség (még igen kis k_{ai} és k_{si} értékek esetén is) csak nagy K értékekkel magyarázható.

Az előzőekben alkalmazott kezelési módnak természetesen előfeltétele, hogy az

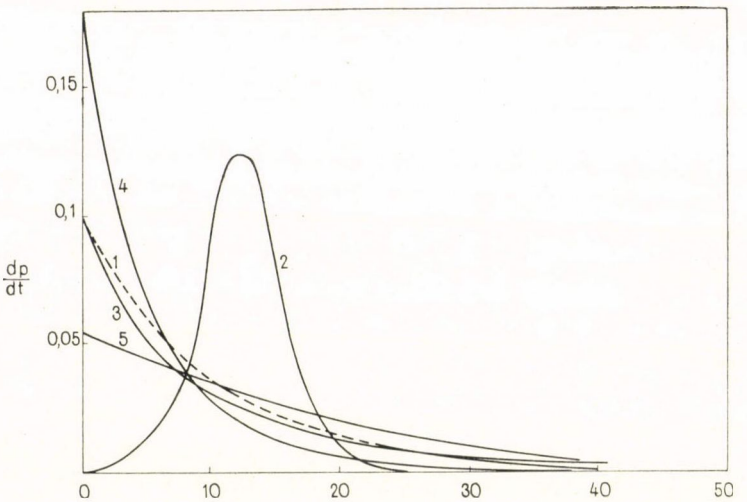
$$A + Q \rightarrow AQ$$

$$A + A \rightarrow A_2$$

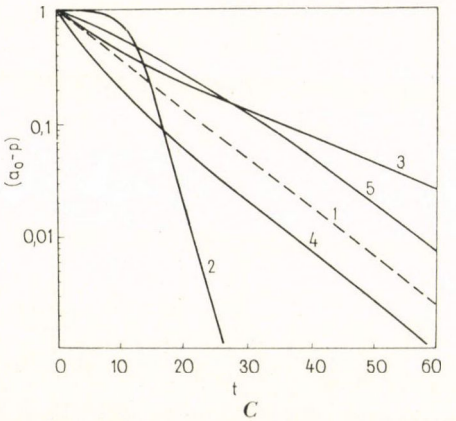
$$A + B \rightarrow AB$$



A



B



C

7. *ábra.* Autokatalízis—autoinhibíció, sajátkatalízis—sajátinhibíció kinetikai sajátságainak összehasonlítása — $a_0 = 1$ minden esetben. 1. Egyszerű elsőrendő reakció, $k_0 = 0{,}1$. 2. Autokatalízis, $k_0 = 0{,}001$, $k_{ak} = 0{,}5$. 3. Autoinhibíció, $k_0 = 0{,}1$ $k_{ai} = 0{,}02$, $K = 1$. 4. Sajátkatalízis, $k_0 = 0{,}1$, $k_s = 0{,}5$, $K = 1$. 5. Sajátinhibíció, $k_0 = 0{,}1$ $k_s = 0{,}02$, $K = 1$

stb. asszociációs folyamatok sebessége lényegesen nagyobb legyen, mint a termékek képződéséhez vezető reakcióké. Csak ekkor tekinthetjük ugyanis ezeket a folyamatokat előegyensúlyoknak. Ezzel kapcsolatban megemlítünk egy olyan rendszert, amely a bruttó folyamatok egészét, valamint a részfolyamatokat tekintve is a sajátinhibíciós reakciók osztályába lenne sorolható, ha a részfolyamatok sebességviszonyai ezt nem zárnák ki.

A króm(III)ionok etilén-diamin-tetraecetsavval (H_4Y) meglehetősen lassan reagálnak [13]. A pH növelésével a sebesség nő, ami a monohidroxokróm(III)ionok nagyobb reakcióképességével magyarázható. Ha a pH beállítása után azonban a króm(III)-oldatot huzamosabb ideig állni hagyjuk és az EDTA-t csak ezután adjuk a reakcióelegybe — a sebesség csökken, mert az "öregítés" folyamán lényegesen kevésbé reaktív $Cr_2(OH)_2^{4+}$-ionok keletkeznek. A dimer képződése lassabb, mint az EDTA-val való reakciója, ezért a dimerizáció nem tekinthető előegyensúlynak, a Cr(III)—EDTA rendszer nem mutatja a sajátinhibíciós kinetikai viselkedést:

$$CrOH^{2+} + Y^{4-} \xrightarrow{k_1} CrY^- + OH^-$$

$$2\ CrOH^{2+} \xrightarrow{k_2} Cr_2(OH)_2^{4+}$$

$$Cr_2(OH)_2^{4+} + 2\ Y^{4-} \xrightarrow{k_3} 2\ CrY^- + 4\ OH^-$$

ahol $k_2 < k_1,\ k_3$.

Az előzőekben a négy kinetikai effektust a lehető legegyszerűbb feltételek bevezetésével tárgyaltuk. Nyilvánvaló, hogy a valóságos folyamatok ennél lényegesen bonyolultabbak is lehetnek, de ez a lényegen nem változtat. Különösen arra kell felhívni a figyelmet, hogy a jelzett homo- és heteroasszociációs folyamatok egyidejűleg, egymás mellett is lejátszódhatnak, továbbá, hogy a reaktánsok asszociáltságának fokával nem változik szükségképpen monoton módon a reakciókészség. Ez lényegében azt jelenti, hogy a sajátkatalízis és sajátinhibíció jelensége — illetve annak eredője — ugyanabban a rendszerben is jelentkezhet. Hasonlóképpen lehetséges az autokatalízis és autoinhibíció összekapcsolódása, valamint az asszociált reaktánsok és termékek közötti kölcsönhatás is. Úgy véljük, hogy ezek a kombinációk nem csupán spekulatív jelentőségűek, hanem szerepet játszhatnak a biokémiai regulációs folyamatokban. Ezzel kapcsolatos számításaink és kísérleteink folyamatban vannak.

A számítások készséges elvégzéséért JÉKEL PÁL tudományos munkatársnak, a KLTE Számítóközpontja vezetőjének tartozunk köszönettel.

Összefoglalás

A dolgozatban a reakciótermékek és reaktánsok specifikus kinetikai hatásait tárgyaljuk szisztematikusan, egyszerű reakciókban. Katalitikus és inhibíciós jelenséget olyankor is észlelhetünk, ha sem külső katalizátort, sem külső inhibitort nem alkalmazunk. Ha ilyen kinetikai effektust a termékek és reaktánsok kölcsönhatása eredményez, akkor az autokatalízis ill. autoinhibíció elnevezés használatát javasoljuk, míg a sajátkatalízis ill. sajátinhibíció kifejezések a reaktánsok közötti kölcsönhatások következtében fellépő jelenségek elnevezésére szolgálnak.

Tárgyaljuk ezen effektusok jellemző vonásait modellszámítások segítségével és mindegyik esetben példákat is sorolunk fel. A különböző hatások összehasonlítása segít a reakció típusának felismerésében. Végül utalunk arra, hogy a különböző hatások együttesen is előfordulhatnak és ezek összefüggésbe hozhatók bizonyos biokémiai regulációs folyamatokkal.

Summary

In the paper the specific kinetic effects of the reactants and products in apparently simple reactions are systematically treated. Catalytic and inhibition phenomena may occur even when no external catalyst or inhibitor is applied. When these phenomena occur as a consequence of the interaction of the products and reactants the terms autocatalysis and autoinhibition are suggested, while selfcatalysis and selfinhibition seem appropriate to describe the phenomena resulting from the interaction between reactants themselves.

The characteristic features of each of these effects are given by means of model calculations and examples are given for each type of the reactions. A comparison of the different effects helps to identify the type of the reaction. It is also concluded that the different effects may occur simultaneously and may be responsible for certain biochemical regulation processes.

IRODALOM

1. Ashmore, P. G.,: Catalysis and Inhibition of Chemical Reactions Butterworths, London 1963, p. 10
2. Walles, W. E., Platt, A. E., Ind. Eng. Chem. **59**, 41 (1967)
   Kelen, T., Tüdős F., Galambos Gy., Magy. Kém. Folyóirat **75**, 260 (1969)
3. Ostwald, W., J. prakt. Chem. **30**, 39 (1884)
4. Harcourt, A. V., Esson, W., Phil. Trans. Roy. Soc. (London, **156**, 193 (1866)
   Feigl, F., J. Chem. Educ. **20**, 137 (1943)
5. Landolt, H., Chem. Ber. **18**, 249 (1885); Chem. Ber. **19**, 1317 (1886)
   Skrabal, L., Z. anorg. Chem. **42**, 1 (1904)
   Eggert, J., Helv. Chim. Acta **32**, 692 (1949); **36**, 855 (1953)
6. Johnson, C. E., Jr., Winstein, S., J. Am. Chem. Soc. **73**, 2601 (1951)
   Grovenstein, E., Jr., Aprahamian, N. S., J. Am. Chem. Soc. **84**, 212 (1962)
7. Kőrös E. Kém. Közl. **34**, 211 (1970)
   Kőrös E., Pataki L., Ladányi L., Orbán M., Magy. Kém. Folyóirat **72**, 130 (1966)
8. Dózsa L., Beck M., Magy. Kém. Folyóirat, sajtó alatt
   Dózsa, L., Beck, M. T., Inorg. Chim. Acta. **4**, 297 (1970)
9. Durham, D. A., Dózsa, L., Beck. M., Magy. Kém. Folyóirat, közlésre beküldve
   Durham, D. A., Dózsa, L., Beck, M. T., J. Inorg. Nucl. Chem. 33 (1971)
10. Kirby, A. J., Jencks, W. P., J. Am. Chem. Soc. **87**, 3209 (1965)
11. Ross, S. D., Kuntz, I., J. Am. Chem. Soc. **76**, 3000 (1954)
12. Taube, H. J., J. Am. Chem. Soc. **70**, 1218 (1948)
    Duke, F. R., J. Am. Chem. Soc. **69**, 2885 (1947)
13. Géherné, Glücklich J., Beck M., Magy. Kém. Folyóirat **76**, 156 (1970)
    Géher ,Glücklich J., Beck, M. T., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., sajtó alatt

Kémiai Közlemények 36. kötet 1971 p. 185—196

OXIDFELÜLETEK JELLEMZÉSE*

G. D. PARFITT

(British Titan Products Company Limited Billingham, Teesside, Anglia)

Érkezett 1971. január 7-én

A technológiailag jelentős, finom szemcsés oxidok felhasználása nagymértékben függ felületi tulajdonságaiktól. Így pl. oxid katalizátorok hatékonysága kapcsolatban van a felület savas vagy bázikus jellegével, oxid-pigmentek bedörzsölhetősége a festék kötőanyagba függ a felület nedvesíthetőségétől és adszorbeáló képességétől, azaz a folyékony közeggel való intermolekuláris kölcsönhatásaitól. Az oxid-pigmentek felületi jellemzése magában foglalja a felület fizikai tulajdonságainak (a fajlagos felület nagyságának, esetleges porozitásának) és kémiai viselkedésének (a felület aktív helyeinek típusa és száma, szennyezések hatása stb.) megadását. Az előbbi célra főként gázadszorpciós és elektronmikroszkópiás módszert, az utóbbira IR-spektroszkópiát, gáz, ill. oldatszorpciót és elektroforézist használnak. A jelen összefoglalásban szilícium-dioxid, alumínium-oxid és titán-dioxid felületek fenti módszerekkel való jellemzését tekintjük át.

Infravörös spektroszkópia

Igen nehéz feladat már egy tiszta oxid-felület kémiai jellemzése is, bár e téren az utóbbi évtizedben jelentős előrehaladás történt. Kevert oxidok esetében a felület kémiai természetéről jóval kevesebbet tudunk. Közönséges körülmények között az oxid-felületek hidroxil-csoportokon kívül adszorbeált vizet, szén-dioxidot, valamint az előállítás során a felületre adszorbeálódott anionokat, pl. kloridokat és szulfátokat tartalmaznak. Az IR-spektroszkópia segítségével tanulmányozhatjuk az adszorbeált idegen anyagok viselkedését, a tiszta oxid-felülettel való kölcsönhatásukat és ennek megváltozását külső körülmények, pl. hőkezelés, vízgőz stb. hatására. Bizonyos adszorbeált anyagok felvilágosítást adhatnak az aktív helyek természetéről, pl. aminok a felületi csoportok aciditásáról.

Igen sok irodalmi adat áll rendelkezésre szilícium-dioxid, alumínium-oxid és keverékeik IR-spektroszkópiás vizsgálatára nézve, amit ezeknek az

* Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetében 1970. június 10-én tartott előadás fordítása.

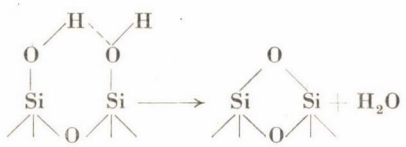
anyagoknak a heterogén katalízisben játszott nagy szerepe magyaráz [1, 2]. A titán-dioxidra vonatkozó munkák száma is egyre növekszik és az utóbbi évtizedben a kutatás intenzitása megközelítette a szilícium-dioxidra vonatkozóét.

Az IR-spektroszkópiás felületi szerkezetvizsgálat azon alapszik, hogy az abszorpciós sávokat összehasonlítják a kérdéses molekulák (folyadék vagy szilárd) tömbfázisokban nyert sávjaival, feltételezve, hogy az adszorbeált molekulafajta is hasonló fizikai állapotban van. Erre számos példa található LITTLE könyvében [2] és valóban sok esetben igen jó az egyezés a megfigyelt spektrum és a feltételezett adszorbeált fajták között.

Szilícium-dioxid

Az idevágó IR-vizsgálatok, kiegészítve termogravimetriás adatokkal lehetővé tették, hogy kielégítően leírhassuk a felületi hidroxid-csoportok koncentrációját, elhelyezkedését és sztereokémiáját.

A szilícium-dioxid gélekre és porokra vonatkozó irodalmi adatok szerint a spektrumoknak a hidroxidcsoportokra jellemző tartományában (3000—3800 cm^{-1}) két sáv jelenik meg, amelyeknek relatív nagysága a minta előkezelésétől függ. A 3740 $\pm$ 10 cm^{-1}-nél fellépő éles sáv különálló hidroxidcsoportoknak felel meg, s ezek túlsúlyban vannak akkor, ha a mintát 500 °C-nál nagyobb hőmérsékleten vákuumban hevítjük. A mintegy 3500 cm^{-1}-hez tartozó szélesebb sáv viszont hidrogénkötésű OH-csoportokra mutat. Ezek vákuumban való hevítéssel fokozatosan, majd 500 °C körül teljesen eltűnnek az alábbi reakció szerint:



A felületi hidroxidcsoportok koncentrációjára vonatkozó termogravimetriás, spektroszkopikus és kémiai módszerek eredményei alapján egyaránt arra lehet következtetni, hogy a fiziszorbeált víz 150—200 °C-on evakuálással való eltávolítása után mintegy 4,5—5 OH-csoport marad 100 $Å^2$ felületen, tehát 1 Si-atomra 1 OH-csoport jut [2]. Vitatott, hogy ez a felületi OH-koncentráció teljesen „hidroxidozott" felületet jelent-e, miután ehhez ismerni kell, hogy a felületen milyen típusú kristálylapok vannak túlsúlyban. A β-tridimit romboéderes lapja pl. 4,6 Si-atomot tartalmaz 100 $Å^2$-önként, míg a β-krisztobalit 1 0 0 lapja csak akkor tekinthető teljesen hidroxidozottnak, ha Si-atomonként 2—2 OH-csoportot tartalmaz, ez esetben pedig a felületi koncentráció elméleti maximuma 7,9 OH/100 $Å^2$. Azok a legújabb munkák [3], amelyek $Si(CH_3)_2Cl_2$, $TiCl_4$ és BCl_3-nak szilícium-dioxid felületi OH-csoportjaival való reakcióit sztöchiometriájára vonatkoznak, azt igazolják,

hogy a teljesen hidroxidozott felület két különböző típusú OH-helyet tartalmaz: egyedi, különálló csoportokat, amelyek koncentrációja 1,4 ± 0,1 és hidrogénkötéssel kapcsolt párokat, amelyek koncentrációja 1,6 ± 0,1 100 Å²-önként. Ebből az OH-borítottságra 4,6/100 Å² adódik. A hidrogénkötésű páros csoportok vákuumban 500 °C-ig való hevítéssel eltávolíthatók, míg az egyediek koncentrációja 600 ± 50 °C-ig közel állandó. Magasabb hőmérsékleten tovább csökken az OH-koncentráció, ennek részletei azonban nem ismeretesek. Megjegyzendő, hogy a fenti koncentrációk értelmezéséhez tekintetbe kell vennünk azt, hogy a felület különböző kristálylapokat tartalmaz valamilyen elrendeződésben és ennek milyenségétől függ, hogy a felületi csoportok elég közel juthatnak-e egymáshoz, tehát kialakulhat-e hidrogénhíd.

IR-adatokból felvilágosítást kaphatunk rehidratációs és rehidroxidozási folyamatokra is, bár a spektrumok értelmezése nem mentes problémáktól. A termogravimetriás és IR-adatok alapján az alábbi kép alkotható. 800 °C-nál nagyobb hőmérsékleten evakuált felületet szobahőmérsékletű telített vízgőzzel érintkeztetve, számottevő felületi rehidroxidozás nem következik be, noha alacsonyabb aktiválási hőmérsékleteken a hidroxidozás bizonyos mértékben reverzibilis [4]. A tényleges viselkedés azonban igen nagy mértékben függ az egyedi minta előéletétől is.

Savas helyek létezése oxidos felületeken a katalízisből jól ismert. Két típusuk van: Lewis-sav jellegű helyek, amelyek adszorbeált molekulákra nézve elektronakceptorok és Brönsted-sav jellegű centrumok, amelyek protont adnak le adszorbeált molekuláknak. E két típusú savas jellegű helyet adszorbeált aminok IR-spektrumai alapján tanulmányozhatjuk úgy, hogy változtatva az amin erősségét, meghatározhatjuk a centrumok viszonylagos savasságát. Így pl. piridin ($pK_B \approx 9$) gyenge Lewis-bázis lévén csak az aktívabb (nagyobb aciditású) helyekkel reagál, ennélfogva felületi reakcióiban sokkal szelektívebb, mint az ammónia ($pK_B = 5$). IR-spektrum alapján könnyen meg lehet különböztetni a felületi Lewis-sav típusú helyeken kötött piridint a Brönsted-sav jellegű helyekkel kölcsönhatásban képződő piridiniumiontól. A piridin csak hidrogénkötésbe lép a felülettel, a kétféle típusú savas helyekkel nem lép fel kölcsönhatás, amit az bizonyít, hogy a spektrumok hasonlóak a piridin kloroformos oldatában nyertekhez [5]. Hasonlóképpen, az ammóniával végzett vizsgálatok eredményei azt mutatják, hogy tiszta szilícium-dioxid felületen nincsenek Lewis- vagy Brönsted-jellegű savas centrumok [6].

Alumínium-oxid

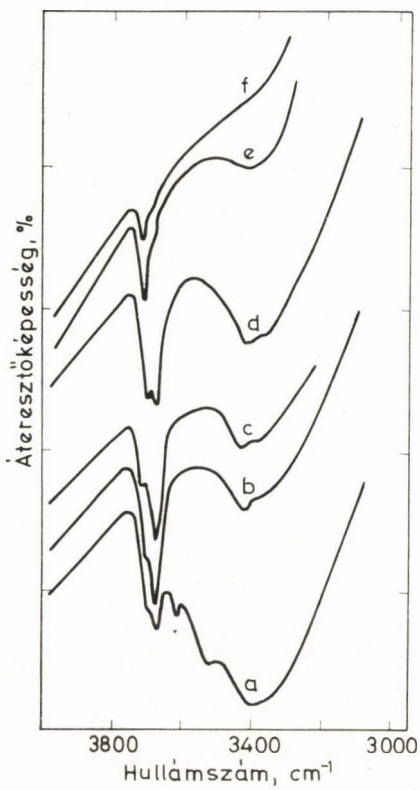
A spektrumok OH-ra jellegzetes tartománya ebben az esetben jóval bonyolultabb. Peri [7] öt különálló sávról számol be (3810 és 3680 cm^{-1} között), magas hőmérsékleten gáztalanítva a felületet. Monte Carlo statisztikát használva [8] kimutatta, hogy valóban öt különböző OH-elhelyez-

kedés lehetséges aszerint, hogy az OH-csoport hány (0 és 4 közötti) felületi oxigénionhoz kapcsolódik. Ezek az izolált hidroxidcsoportok (ill. a megfelelő sávok) csak azután jelentkeznek, miután valamennyi hidrogénkötésű OH-csoport eltávozott a hőkezelés során. A Monte Carlo módszert szilícium-dioxidra is alkalmazták [9], használhatósága természetesen attól függ, mennyire volt reális a modell.

Az alumínium-oxidon adszorbeált piridin spektrumai [5] hasonlóak a piridin—bór-hidrid komplex oldatban nyert spektrumaihoz. Feltételezhető ennek alapján, hogy az adszorbeált piridin Lewis-sav típusú felületi helyekhez kapcsolódik. Arra azonban eddig nincs bizonyíték, hogy tiszta alumínium-oxid felületen nincsenek Brönsted-sav helyek.

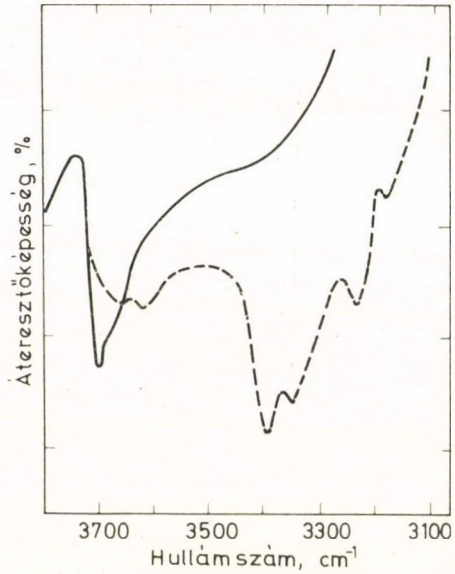
Titán-dioxid

Erre a felületre nézve kevesebb IR-adat áll rendelkezésre, mint az előzőkre. Ezek arra mutatnak, hogy mind a rutil, mind az anatáz felületen kétféle típusú izolált OH-csoport létezik. A spektrumok [10] az 1. ábrán



1. ábra. Rutil infravörös spektrumai különböző hőmérsékleten való evakuálás után: *a)* szobahőmérséklet, *b)* 100 °C, *c)* 150 °C, *d)* 200 °C, *e)* 300 °C és *f)* 400 °C

láthatók. Az éles sávok (3700 és 3670 cm^{-1}-nél) két, különböző sztereokémiai környezetű izolált OH-csoportnak felelnek meg, míg a 3400 cm^{-1} környékén mutatkozó széles sáv hidrogénkötésű felületi OH-csoportoknak, ill. felületi víznek tulajdonítható. Világosan látszik a spektrumból, hogy a hőmérséklet növekedésével az OH-csoportokra jellemző sávok fokozatosan eltűnnek, és 400 °C-nál már alig észlelhetők. Ha azonban a hőkezelt felületeket telített vízgőz hatásának tesszük ki, az OH-csoportok újra képződnek. Megjegyzendő, hogy az előállítás során visszamaradó klorid- és szulfátszennyezések nagy-

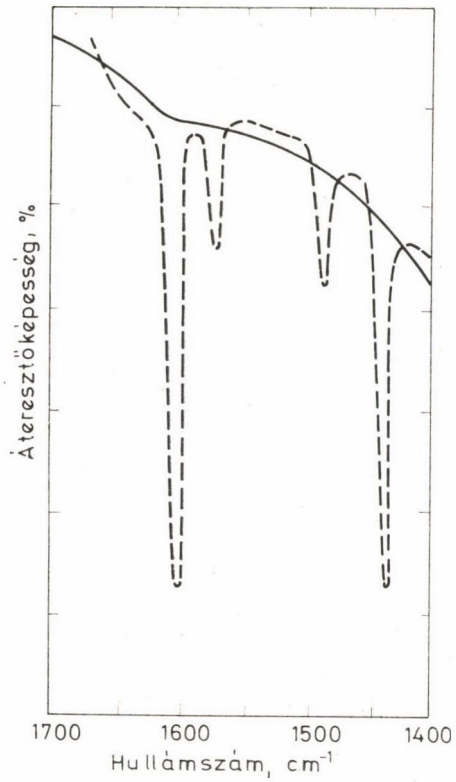


2. ábra. Rutilon adszorbeált ammónia infravörös spektruma. Folytonos vonal: adszorpció előtt; szaggatott vonal: adszorpció után

mértékben befolyásolják a spektrumok jellegét [10], ami ezeknek az anionoknak az OH-csoportokkal való kicserélhetőségére mutat. Emiatt ezek a szennyezések nagy szerepet játszanak a dehidroxidozási folyamatban. Az még nincsen tisztázva, hogy ilyen hatások egyéb oxidok esetén is fellépnek-e.

Különösen érdekes ammónia és piridin kölcsönhatása tiszta rutil-felülettel. Az erősebben bázikus ammónia esetén nyert spektrumok [11] szerint az ammónia két különböző kationos jellegű helyhez kapcsolódik, ui. a 3100—3500 cm^{-1} tartományban négy sáv figyelhető meg (l. 2. ábra), az adszorbeált ammónia esetén várható kettő helyett [2]. Semmi sem mutat ammóniumion jelenlétére, ami akkor volna várható, ha Brönsted-típusú aciditásnak szerepe volna. Az ammóniával nyert eredmények arra mutatnak, hogy a hidroxidcsoportok esetén fentebb tárgyalt kétféle Lewis-sav jellegű helyről van szó.

A piridin adszorpciója esetén az 1400—1650 cm^{-1} tartományban lép fel egyetlen sorozatban négy éles sáv (l. 3. ábra). Ez arra mutat, hogy a fenti helyek közül csak az egyik képes a gyengébben bázikus piridinnel való kapcsolódásra, azaz a piridin igen szelektíven adszorbeálódik.

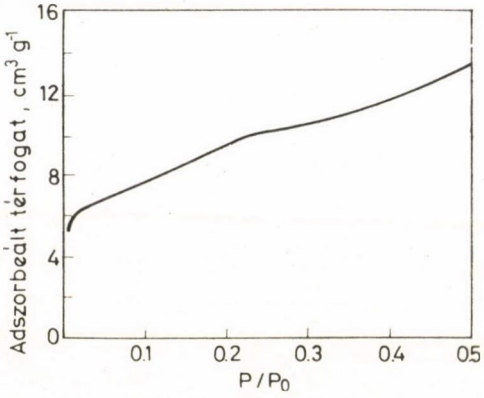


3. ábra. Rutilon adszorbeált piridin infravörös spektruma. Folytonos vonal: adszorpció előtt; szaggatott vonal: adszorpció után

Gőzadszorpció

Elsősorban a nitrogénadszorpciót alkalmazzák a fajlagos felület és a porozitás meghatározására. A módszer alapjai jól ismertek, de megjegyzendő, hogy jelenleg is folyik a BET-elmélet és a Kelvin-egyenlet porokra való alkalmazhatóságára vonatkozó vita, vö. [13]. A legnagyobb figyelmet a közönséges molekulák nagyságrendjébe eső mikropórusok kérdése váltja ki. Ezekben a pórusokban a nitrogén rendszerint igen kis parciális nyomáson adszorbeálódik, s a Kelvin-elmélet nem alkalmazható. Ilyenkor nagy nehézségbe ütközik a felület mikropórusos jellegének szabatos elemzése, miután nincs lehetőség arra,

hogy megkülönböztessük az adszorpciónak a nagy energiájú (aktivitású) felületi helyek, ill. az esetleges mikropórusok jelenlétéből származó részeit. Első közelítésben eljárhatunk úgy, hogy a kérdéses felületre nyert adatokat összehasonlítjuk hasonló kémiai jellegű, de nem pórusos felületre vonatkozó értékekkel. Gyakorlatilag azonban nincs olyan módszer, amely teljesen megbízhatóan igazolná, hogy a vonatkoztatási felület valóban nempórusos. Aránylag a legjobb összehasonlítás tehető a LIPPENS és DE BOER [14] által körvonalazott ún. *t*-módszerrel vagy ennek egy változatával (az α_s-módszerrel), amelyet SING [15] írt le. Mindkét módszer nem-pórusos felületre vonatkozó standardadatok felhasználásán alapszik. Ezek olyan felületre kell, hogy vonatkozzanak, amelyek a monomolekuláris adszorpció tartományában a vizsgált



4. ábra. Vízgőz adszorpciója rutilon

felülethez energetikailag is hasonlók, azaz a BET-egyenletben szereplő C-állandójuk is ugyanakkora, hiszen az eltérésekből csak ilyen feltételek mellett lehet egyértelműen a pórusszerkezetre következtetni.

Laboratóriumunkban kísérleteket végeztünk tiszta rutil felületének a fenti módszerrel, valamint vízgőzadszorpcióval való jellemezhetőségére [16]. Az IR-adatok szerint legalább 200 °C-ra való hevítés szükséges a molekulárisan kötött víz eltávolításához [17]. A BET-felületek a hőmérséklet növelésével mintegy 200 °C-ig növekednek, majd további hevítésre (450 °C-ig) állandó értéket vesznek fel. Ebből arra következtettünk, hogy a molekulárisan kötött víz a felület egy részét blokkolja és ez csak a víz eltávolítása után válik szabaddá a nitrogén adszorpció számára. Szobahőmérséklettől 470 °C-ig terjedő tartományban előzetesen kihevített mintákon vízgőzadszorpciós izotermákat vettünk fel 25 °C-on. Ezek az izotermák párhuzamosak, és ugyanolyan menetűek; ilyen menetet mutat a 4. ábra. Minden esetben igen kis nyomáson nagy az adszorpció, az izoterma gyakorlatilag lineáris mintegy 0,03 relatív nyomásig. Ezt csökkent meredekségű, de ugyancsak lineáris tartomány követi

1. táblázat

Fajlagos felület változása a preadszorbeált víz mennyiségével

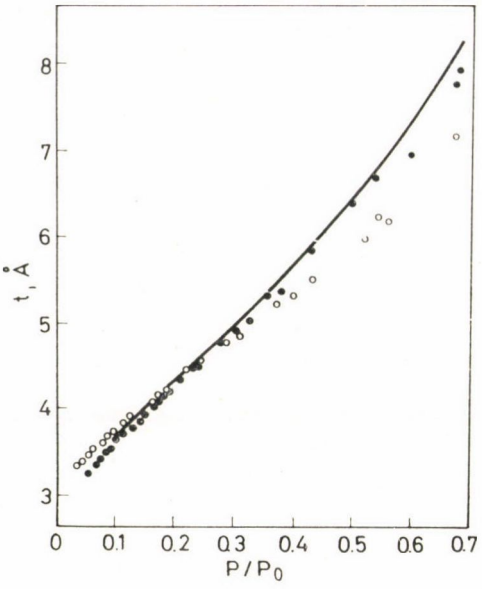
Preadszorbeált víz térfogata normál $cm^3 \cdot g^{-1}$	Preadszorbeált víz egyensúlyi relatív nyomása, P/P_s	BET-felület $m^2 \cdot g^{-1}$	C
0	—	28,0	320
1,85	0,00	25,7	166
2,74	0,00	23,6	214
5,37	0,00	22,6	134
7,94	0,11	21,9	132
11,83	0,37	22,8	118

mintegy 0,22 relatív nyomásig, e fölött pedig normális (II. típusú) több rétegű izotermákra jellemző menet adódik. 200 °C feletti előkezelési hőmérsékletek esetén a vízgőzadszorpció állandó. Úgy tűnik, hogy az adszorpció reverzibilis, bár ezeknek a kísérleteknek az alapján nem állapítható meg egyértelműen, hogy történik-e rehidroxileződés vagy sem.

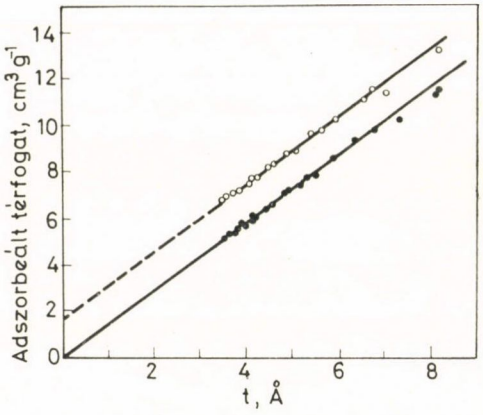
A BET-módszer alapján meghatároztuk preadszorbeált vizet tartalmazó minták fajlagos felületét is (1. táblázat). Látható, hogy az igen erős vízgőzadszorpció tartományában (az izoterma első hajláspontja előtti szakaszban) a fajlagos felület jelentős mértékben csökken, az első és második hajláspont közti szakaszon pedig gyakorlatilag állandó marad. Ez igazolja a fenti feltételezés jogosultságát, hogy ti. a felületet a kezdeti, igen kis nyomáson erősen adszorbeálódó víz blokkolja.

További felvilágosítást nyertünk a második hajláspont fölötti szakaszban mért nitrogénadszorpciós adatokból, a *t*-módszer felhasználásával. Az izotermákat 450 °C-on kihevített mintákon a $0{,}02 < P/P_0 < 0{,}6$ relatív nyomástartományban határoztuk meg. Hasonlóan előkezelt, de különböző mennyiségű preadszorbeált vizet tartalmazó mintákon is felvettük a nitrogénadszorpciós izotermákat. Abban a nyomástartományban, ahol az utóbbiak a víz-izotermákra szuperponálhatók, párhuzamosan futnak a száraz felületre vonatkozóakkal, és az állandó különbség 7,0 m^2/g fajlagos felületű sík felületnek felel meg.

A BET-izotermák elemzése szokatlan viselkedésre mutat, amennyiben a vízmentes felületre nézve nem adódott korreláció a *B*-pont és a szokásos lineáris ábrázolásból nyert monomolekulás kapacitás között. A de Boer-féle *t*-módszer lehetőséget nyújt a mikropórusok kimutatására és annak megbecsülésére, hogy a teljes felület kialakításában milyen súllyal vesznek részt a mikropórusok. Az adszorpciós réteg statisztikus vastagságát kifejező *t*-értékeket adszorpciós adatokból számítottuk ki a $t = 15{,}47\ (V_a/S)$ Å egyenlet alapján; itt V_a az adszorbeált nitrogén térfogata (normál cm^3/g), S pedig a BET-fajlagos felület (m^2/g). Az 5. ábrán a $t - P/P_0$ görbék láthatók, a DE BOER által javasolt [19] viszonyítási *t*-görbével együtt, a 6. ábrán pedig az ezekre



5. ábra. Nitrogén rutilon való adszorpciójára vonatkozó kísérleti t-értékek. ○: száraz felület; ●: preadszorbeált vízgőzt tartalmazó felület; a folytonos vonal a *de Boer*-féle értékelő görbe



6. ábra. Rurilon való nitrogén adszorpció *t*-grafikonjai. ○: száraz felület; ●: preadszorbeált vizgőzt tartalmazó felület

az adatokra vonatkozó ún. *t*-görbék, azaz az adszorbeált térfogata de BOER-féle *t*-érték [20] függvényeként. A preadszorbeált vizet tartalmazó mintákra vonatkozó kísérleti pontok a kezdőponton átmenő egyenesre esnek, ami DE BOER szerint [14] nem pórusos felületen végbemenő normális többrétegű adszorpcióra mutat. Az egyenes hajlatából az $S_t = 15{,}47\ (V_a/t)$ összefüggés alapján S_t-re 22,6 m²/g fajlagos felület adódik, igen jó egyezésben a BET-

felülettel. A *t*-ábrázolással nyert egyenesek a száraz és a preadszorbeált vizet tartalmazó felületekre nézve párhuzamosak; tehát ugyanakkora fajlagos felületet adnak. A tengelymetszet értéke 1,6 normál cm^3/g, ennyi a vízmentes felületen 0,05 relatív nyomásnál kisebb nyomásokon adszorbeált nitrogén mennyisége.

A *t*-ábrázolás világosan jelzi a vizsgált rutilfelület mikropórusos jellegét. A mikropórusok teljes térfogata megtelik a kis nyomásokon adszorbeált nitrogénnel és vízzel, és az előbbi többrétegű adszorpciója már csak a külső (22,6 m^2/g nagyságú) felületen mehet végbe. A 450 °C-on kihevített felületekre vonatkozó *t*-görbék lineárisak maradnak addig a legkisebb relatív nyomás értékig (0,08), amelyre *t* még ismert [20]. Ez arra mutat, hogy a maximális pórusátmérő 7 Å, és a minimális teljes fajlagos felület 29,6 m^2/g. A preadszorbeált vizet tartalmazó minták esetén a *t*-módszerrel nyert fajlagos felület kitűnően egyezik az 1. táblázatban megadott legkisebb BET-értékekkel. A BET-ábrázolás a 0,05—0,30 relatív nyomástartományban lineárist ad, és a V_m érték jól egyezik a nitrogén-izoterma *B*-pontjával. Az a tény, hogy a kísérleti adatok alacsonyabb relatív nyomástartomány fölött írhatók le a BET-egyenlettel, arra mutat, hogy a BET-elmélet alkalmazása hibás következtetéshez vezet. A *t*-módszerrel ez kiküszöbölhető.

A vízgőzadszorpciós adatok elemzéséből megállapítható, hogy ha tekintetbe vesszük a mikropórusokat kitöltő víz mennyiségét, akkor az erősen kötött adszorbeált víz (0,03 rel. nyomás alatt) aránya a gyengén kötötthöz (0,03 és 0,22 rel. nyomás között) a második hajláspontnál 1 : 1. Ezt annak tulajdonítjuk, hogy a felület 50%-a erősen hidrofil és gyakorlatilag csak OH-csoportokat tartalmaz, míg a másik 50%-a nem hidroxilezett. Szénhidrogénekkel és alkoholokkal végzett adszorpciós kísérletek [21] eredményei ezt az elképzelést megerősítették.

A rutil-felületet ilymódon IR- és adszorpciós mérések alapján jellemezhetjük. További vizsgálatok szükségesek azonban ahhoz, hogy a kétféle típusú hidroxidcsoportot kvantitatív módon is megkülönböztethessük és megállapíthassuk a felületen való elhelyezkedésüket.

Elektroforézis

Az elektroforetikus módszert régóta sikerrel alkalmazzák kolloid diszperziók jellemzésére, legújabban pedig a részecskefelület savas-bázikus jellegének meghatározására. A módszer oxidok esetében különösen alkalmas, hiszen a felületi hidroxidcsoportok jellegétől függ az, hogy az elektroforetikus mozgékonyság miképpen változik a pH-val. Bármely oxidra nézve jellemző az a pH-érték, amelynél a mozgékonyság zérus [22, 23]. A mozgékonyság ezen ún. zéruspontjánál nagyobb pH-értékeknél a részecske negatív töltésű,

kisebbeknél pedig pozitív. Ennek oka a felületi hidroxidcsoportoknak az alábbi mechanizmus szerinti disszociációja:

$$M - OH_2^+ \rightleftarrows M - OH \rightleftarrows MO^- + H^+$$

növekvő pH ← → csökkenő pH

A mozgékonyság zéruspontja (vagy a zeta-potenciál zéruspontja, *z.z.p.*) nem tévesztendő össze a felületi töltés zéruspontjával, amelyet titrálásos kísérletekből lehet meghatározni [24]. A *z.z.p.* értékek tiszta szilícium-dioxidra pH 1—2 között, tiszta titán-dioxidra pH 4,5—5,5 között, tiszta alumínium-oxidra pedig pH 8—9 között várhatók. Valamely tiszta vagy kevert oxid mért *z.z.p.* értékéből tehát felvilágosítást kaphatunk a „felületi" hidroxidcsoportok jellegére.

Következtetések

Az IR-spektroszkópia felhasználható titán-dioxid pigmentek felületének szabatos jellemzésére. A dehidratációs kísérletekből a felületi hidroxidcsoportok jellegére és hőstabilitására következtethetünk. A piridin adszorpciója során képződött adszorbeátumok elemzése alapján a jelenlevő (Brönsted- és Lewis-típusú) savas helyek meghatározhatók. A szilárd—gáz határfelületi adszorpció adatai alapján a fajlagos felület és a porozitás is meghatározható, noha a mikropórusos felületek szabatos jellemzése nehézségekkel jár. Elektroforézises mérésekből hasznos adatok nyerhetők az oxidfelületek aciditására vonatkozóan. Az elmúlt 10 évben tett haladás ellenére sem állíthatjuk azonban, hogy a felületek jellemzésére bármelyik módszer önmagában abszolút lenne. A legnagyobb nehézséget a felület tisztasága és reprodukálhatósága okozza, amely ugyanarra a mintára nézve is szinte országonként különböző. Talán csak a grafitizált aktív szenek esetében állíthatjuk, hogy a különböző laboratóriumokban nyert eredmények reprodukálhatók.

Összefoglalás

A dolgozat újabb irodalmi adatok és saját kísérleti eredmények alapján áttekintést nyújt szilícium-dioxid, alumínium-oxid és rutil típusú titán-dioxid porok felületének főként infravörös spektroszkópiás, valamint gőzadszorpciós módszerrel való jellemezhetőségéről. Az IR-módszer, különösen termogravimetriás és elektroforetikus vizsgálatokkal kiegészítve a felület kémiai tulajdonságainak (aktív csoportok minőségének és mennyiségének) meghatározására alkalmas, a gőzadszorpció eredményeiből pedig a fajlagos felületre és porozitásra lehet következtetni.

Summary

A survey of recent literature data and some own experimental results has been given on the possibility of characterizing silica, alumina and rutile surfaces by IR spectroscopy and vapour adsorption. The IR method, particularly when combined with thermogravimetry and electrophoresis is suitable for detecting chemical characteristics (nature and distribution on the surface of active centres, e.g. of hydroxyl groups), while the adsorption method gives information both on specific surface area and porosity.

IRODALOM

1. Hair, M. L.: Infra-red Spectroscopy in Surface Chemistry. Marcel Dekker, New York 1967
2. Little, L. H.: Infra-red Spectra of Adsorbed Species. Academic Press, London 1966
3. Armistead, C. G., Tyler, A. J., Hambleton, F. H., Mitchell, S. A., Hockey, J. A., J. Phys. Chem. **73,** 3947 (1969)
4. Young, G. J., J. Colloid Sci. **13,** 67 (1958)
5. Parry, E. P., J. Catalysis **2,** 371 (1963)
6. Cant, N. V., Little, L. H., Can. J. Chem. **43,** 1252 (1965)
7. Peri, J. B., J. Phys. Chem. **69,** 211 (1965)
8. Peri, J. B., J. Phys. Chem. **69,** 220 (1965)
9. Peri, J. B., Hensley, A. L., J. Phys. Chem. **72,** 2926 (1968)
10. Jackson, P., Parfitt, G. D., Trans. Faraday Soc. **67,** 000 (1971)
11. Parfitt, G. D., Ramsbotham, J., Rochester, C. H., Trans. Faraday Soc. **67,** 000 (1971)
12. Parfitt, G. D., Ramsbotham, J., Rochester, C. H., Trans Faraday Soc. **67,** 000 (1971)
13. Gregg, S. J., Sing, K. S. W.: Adsorption, Suface Area and Porosity. Academic Press, London 1967
14. Lippens, B. C., de Boer, J. H., J. Catalysis **4,** 319 (1965)
15. Sing, K. S. W., Chem. and Ind. **1968,** 1520
16. Day, R. E., Parfitt, G. D., Trans. Faraday Soc. **63,** 708 (1967)
17. Lewis, K. E., Parfitt, G. D., Trans. Faraday Soc. **62,** 204 (1966)
18. Day, R. E., Parfitt, G. D., Powder Tech. **1,** 3 (1967)
19. De Boer, J. H., Lippens, B. C., Linsen, B. G., Broekhoff, J. C. P., van den Heuvel, A., Osinga, Th. J., J. Colloid Interface Sci. **21,** 405 (1966)
20. Lippens, B. C., Linsen, B. G., de Boer, J. H., J. Catalysis **3,** 32 (1964)
21. Day, R. E., Parfitt, G. D., Trans. Faraday Soc. **64,** 815 (1968)
22. Parks, G. S., Chem. Rev. **65,** 177 (1965)
23. Parks, G. S., Adv. in Chem. Series **67,** 121 (1967)
24. Smith, A. L.: Dispersions of Powders in Liquids. Chap. 2., Ed. Parfitt, G. D. Elsevier, London 1969

Fordította:
Wolfram Ervin

Kémiai Közlemények 36. kötet 1971 p. 197—213

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉS

VEGYES KOMPLEXEK ANALITIKAI KÉMIAI JELENTŐSÉGE*

BURGER KÁLMÁN
a kémiai tudományok doktora

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

Érkezett 1970. december 23-án

Bevezetés

Fémsók minden olyan oldatában, melyek egynél több ligandumként számításba jövő molekulát (Lewis bázist) tartalmaznak, lehetőség van vegyes komplex, vagy vegyes komplexek képződésére. Így azoknak az oldatoknak a többségében, melyekkel az analitikai eljárások során találkozunk, képződnek vegyes ligandum komplexek, legfeljebb a gyakorlat nem minden esetben kívánja meg, hogy ezt az analitikai feladat megoldása szempontjából mellékes reakciót figyelembe is vegyük. Pufferoldatokban a szerves reagensekkel végrehajtott komplexképződési reakciók pl. átmeneti termékként, esetenként végtermékként is, a puffer valamelyik komponensét tartalmazó vegyes komplexek képződéséhez vezethetnek. Minden lúgos kémhatású vizes oldatban lehetőség van hidroxid vegyes komplexek képződésére stb. A vegyes komplexek kialakulása természetesen megváltoztatja a rendszer fizikai-kémiai tulajdonságait, amit az analitikus kémikus ki is használ, még ha nem is utal ezek okaira.

A komplexkémia az elmúlt két évtizedben mutatott szinte forradalminak tekinthető fejlődése mind több és több értékes adattal járult hozzá egyrészt a vegyes komplexek képződése általános törvényszerűségeinek feltárásához [1—5], másrészt egyes adott vegyes komplex rendszerek megismeréséhez [6]. Ezek az eredmények rendkívül hasznosaknak bizonyultak az analitikus kémikusok számára is [7—8, 16].

Jelen közleményben a vegyes komplexek analitikai jelentőségét bemutató fontosabb új eredményeket kívántuk összefoglalni a koordinációs kémiai és analitikai kutatások összefüggéseinek és egymásra gyakorolt kölcsönös hatásának dokumentálására.

* Az MTA Analitikai Kémiai Bizottságának 1970. dec. 14-i ülésén elhangzott előadás alapjául szolgáló összefoglaló közlemény.

A vegyes-komplex-képződés analitikai szelektivitása

Analitikai kémiai szempontból a koordinációs szféra kibővítésével járó vegyes-komplex-képződési reakciók a leginkább jelentősek.

Számos olyan telítetlen koordinációs szférájú kelátkomplex, amely sztérikus okok miatt több kelátképző ligandumot nem köthet meg, képes kisebb térigényű monofunkciós ligandumok koordinációjára. Planáris szimmetriájú törzskomplexek pl. nagyon sok esetben koordinálnak z tengelyük mentén monofunkciós ligandumokat. A diacetil-biszbenzoil-hidrazon nikkelkomplexe benzolos oldatban különböző heterociklusos bázisok megkötésére képes [9]. Analóg jelenség figyelhető meg a réz-diketonát-komplexek különböző heterociklusos bázisokat tartalmazó nemvizes oldataiban is [10]. Egyes kivételes esetekben tetraéderes szimmetriájú komplexek is koordinálhatnak újabb ligandumokat [11]. Ilyen esetben a reakció terméke oktaéderes szimmetriát vesz fel.

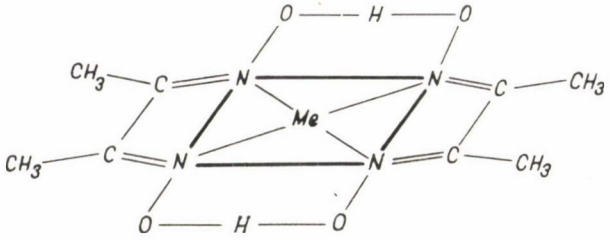
A vegyes komplex kialakulása a sztereokémiai tényezők mellett a fémionnak a különböző ligandumokhoz való affinitásától és a ligandumok koncentrációjának arányától függ. Fontos szerepe van a vegyes komplex képződésében a központi atom elektronszerkezetének és ionrádiuszának, a ligandumok bázikusságának és térigényének. Az egyfogú ligandum csak akkor koordinálódhat, ha a központi atom elektronhéjában hely van szabad elektronpárja számára, és a központi atom rádiusza elég nagy ahhoz, hogy az egyfogú ligandum hozzáférjen, de nincs hely a következő kelátképző ligandum bekötésére. E feltételek mellett a központi atom és a ligandumok kölcsönös polarizálhatósága, a ligandum π-akceptorképessége, a központi atom és a ligandumok elektronpályáinak szimmetriaviszonyai is meghatározzák a vegyes komplex képződését

Az előzőekben tárgyaltakból könnyen érthető, hogy egy adott kelátképző ligandum számos fémkomplexe közül miért csak egyesek képesek monofunkciós ligandumok koordinálására, azaz miért rendelkeznek egyes vegyes komplex-képződési reakciók nagyobb analitikai szelektivitással, mint a törzskomplexek képződési reakciói.

A vegyes-komplex-képződés analitikai szelektivitásának okai jól bemutathatók a bisz(dimetil-glioximato)-dijodo-kobaltát(II) komplex példáján [12]. A kobalt(II) ion négyes vagy hatos koordinációs számú komplexeket képez. Négyes koordinációs számú komplexei számára a tetraéderes, hatos koordinációs számú komplexei számára az oktaéderes ill. torzult oktaéderes szimmetria a kedvező. A kobalt-dimetil-glioxim-komplex két dimetilglioxim ligandumát erős hidrogénhidak egy síkban tartják, ilyen módon megakadályozva a donoratomok tetraéderes elhelyezkedését (1. ábra). A komplex tehát a dimetilglioximra nézve négyzetes planáris szerkezetű. Ez a hidrogénhidas szerkezet megakadályozza a harmadik kelátképző ligandum koordinációját is, amely

a kobaltkomplex számára kedvező oktaéderes szimmetria kialakulását eredményezné. Így a négyzetes planáris komplex z tengelye mentén két monofunkciós ligandumot koordinálva [13] van csak lehetőség a torzult oktaéderes szimmetriájú komplex kialakulására.

A kobaltion mellett a többi $3d^5$—$3d^{10}$ átmenetifém kétértékű ionjai is képeznek négyzetes planáris dimetil-glioxim-komplexeket. Ezek közül a kis spinszámú nikkelkomplex számára a négyzetes planáris szimmetria a legmegfelelőbb. Ezért e komplex a legkevésbé hajlamos monofunkciós ligandumok koordinálására. A többi dimetil-glioxim-komplex koordinálja a viszonylag kis térigényű erősen bázisos és ezzel a központi atomhoz nagy affinitással rendel-



1. ábra. A kobalt-dimetil-glioxim szerkezeti képlete

kező hidroxilionokat [14]. A jelentősen kevésbé bázisos és nagyobb térigényű jodidionokat (0,5 m-nál nem nagyobb jodidkoncentráció mellett) már csak a kobaltkomplex köti meg. Ezért a bisz(dimetil-glioximato)-dijodo-kobaltát(II) vegyes komplex képződése a kobaltra specifikus analitikai reakció. A komplex 435 nm hullámhossznál jelentkező abszorpciós sávja alkalmas a kobalt szelektív meghatározására.

A vegyes komplexek analitikai szelektivitása a mindkét ligandummal külön-külön képezett törzskomplexek egymástól eltérő fizikai-kémiai tulajdonságait kihasználva is növelhető. Jól látható ez is az előzőekben tárgyalt kobalt vegyes komplex példáján. Miután a vegyes komplex vízben jól oldódik, mindazoktól a kationoktól elválasztható, amelyek a jodid vagy a dimetil-glioxim ligandumokkal csapadékot képeznek. Így a kobalt ezzel a módszerrel meghatározható a palládium-, nikkel-, ezüst- stb. ionok jelenlétében is. A vegyes komplex kb. pH $\approx$ 6 kémhatású oldatban képződik mennyiségileg. A fémionok egy része ebben az oldatban hidrolizál. A vízben oldódó vegyes komplex a hidrolízis során keletkező, vízben oldhatatlan bázisos sók mellől is kvantitatíve kioldható. Természetszerűleg nem zavarják a mérést azok a fémionok sem, amelyek a dimetil-glioximot és jodidionokat tartalmazó oldatban nem képeznek a kobalt vegyes komplex abszorpciós maximuma helyén fényt elnyelő részecskéket (1. táblázat).

1. táblázat

A kobalt meghatározása különböző fémek jelenlétében

Kísérő fém	Kísérő fém mennyisége μg/ml	Co		Hiba	Hiba rel. %
		lemért μg/ml	talált μg/ml		
Cu	127	0,884	0,885	0,001	+0,1
Ni	117	0,589	0,594	0,005	+0,8
Fe	1120	2,950	2,905	0,045	−1,5
Bi	289	2,950	2,850	0,100	−3,4
Zn	654	1,475	1,490	0,015	+1,0
Hg	1000	2,950	2,825	0,125	−4,2
Mn	634	2,950	2,920	0,030	−1,0
Ag	500	1,475	1,480	0,011	+0,7
Pb	1000	2,950	3,070	0,120	+4,0

A vegyes komplex képződése megváltoztatja a központi atom elektronszerkezetét, a komplexmolekula szimmetriáját és töltését. Ennek eredményeképpen a vegyes komplex fizikai-kémiai tulajdonságai mások lesznek, mint a törzskomplexeké voltak. Analitikai szempontból a legfontosabb a vegyes komplex képződésének *az oldékonyságra, a komplex fényelnyelésre, a komplexképződés kinetikájára* és *sebességére* gyakorolt hatása.

Vegyes-komplex-képződés hatása az oldékonyságra

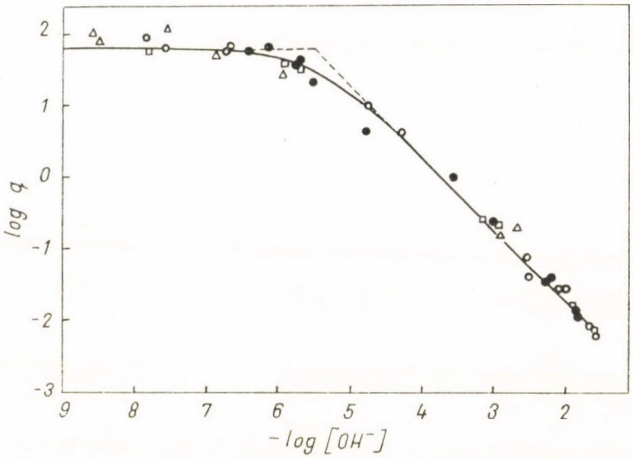
Mint a fenti példából látható, a koordinatíve telítetlen elektromosan semleges törzskomplex negatív töltésű ligandumok koordinációjával vízben jól oldódó komplex anionná alakítható, míg az eredeti törzskomplex vízoldékonysága igen kicsi volt.

A koordinatíve telítetlen komplexek oldékonysága azonban nemcsak azáltal növelhető, hogy idegen ligandumok kapcsolódnak a központi atomhoz. A vízmolekulák — mint ligandumok — szintén viszonylag nagy koordinálódó képességűek. A lezáratlan koordinációs szférájú komplexek vízben már azért is jobban oldódnak a lezárt koordinációs szférájú komplexeknél, mert a vízben oldáskor szabad koordinációs helyeikre vízmolekulákat képesek megkötni. Ilyen módon megnő a komplex hidrofil jellege és ezzel vízoldékonysága.

A vegyes ligandum komplexek képződésének oldékonyságnövelő hatására kiváló példa a palládium-dimetil-glioxim esete. Ez a kompex savanyú vagy semleges közegben vízben gyakorlatilag oldhatatlan, bázisos kémhatású oldatban azonban a palládium központi atom, mint a 2. ábrán bemutatott megoszlási görbéből jól látható, egy hidroxiliont képes koordinálni [15]. Az ilyen módon egy negatív töltésűvé vált komplexanion vízben jól oldódik. Az analóg nikkelkomplex hidroxilionok koordinációjára még erősen lúgos közegben sem képes, ezért tudjuk a nikkel- és palládiumionokat dimetil-

glioximmal elválasztani, ill. ezért specifikus a dimetil-glioxim a palládium(II)-ionra.

A $3d^5$—$3d^{10}$ átmenetifémek dimetil-glioxim-komplexeinek eltérő vízoldékonysága is a központi atom koordinációs szférájának telítetlenségével magyarázható. E komplexek közül egyedül a nikkelkomplex nem koordinál egyfogú ligandumokat (vízmolekulákat, hidroxilionokat, halogenidionokat stb.). Ez az oka annak, hogy a nikkel-dimetil-glioxim vízben igen rosszul oldódik. A többi komplex egyfogú ligandumok távollétében vízmolekulákat, lúgos közegben hidroxilionokat köt meg, ez magyarázza nagyobb vízoldékonyságukat semleges, ill. lúgos közegben.

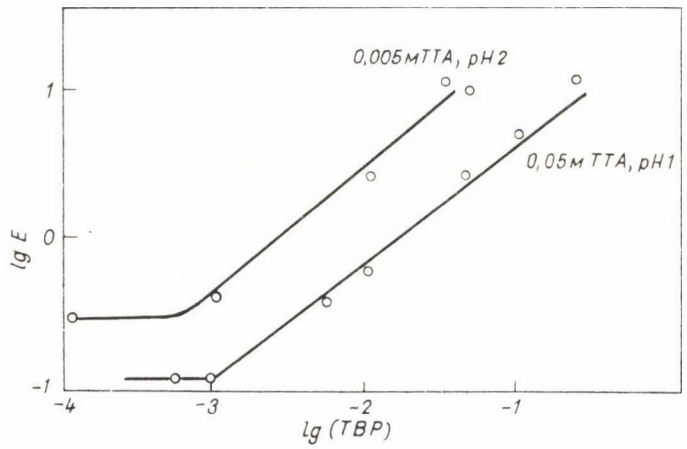


2. ábra. A palládium-dimetil-glioxim megoszlási görbéje kloroform—víz oldószerelegyben

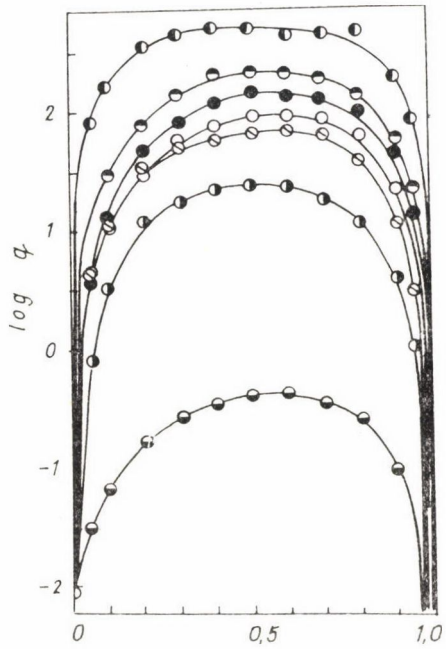
Szinergizmus és antagonizmus az oldószerextrakcióban

Különösen nagy jelentősége van a vegyes komplex képződés által okozott oldékonyságváltozásnak az oldószerextrakciós analitikai eljárások területén [16—17, 21]. A vegyes-ligandum-komplex képződésének eredményeképpen a központi atom extrahálhatósága nagyobb vagy kisebb lehet, mint megfelelő törzskomplexei alakjában volt. Előbbi esetben vegyes komplex képződésen alapuló *szinergikus*, utóbbi esetben *antagonikus* hatásról beszélünk.

Elektromosan semleges, de koordinatíve telítetlen fémkomplexek szerves oldószerekben történő oldékonyságát elektromosan semleges donormolekulák koordinációja növeli, ezzel azok szerves oldószerben történő extrakciójára szinergikus hatást [18] gyakorol. A tributil-foszfátnak a szkandium 2-tenoil-trifluoracetonnal történő extrakciójára [19] gyakorolt szinergikus hatását pl. jól mutatja a 3. ábra.



3. ábra. A szkandium 2-tenoil-trifluoracetonnal történő extrakciója a tributil-foszfát koncentráció függvényében ábrázolva

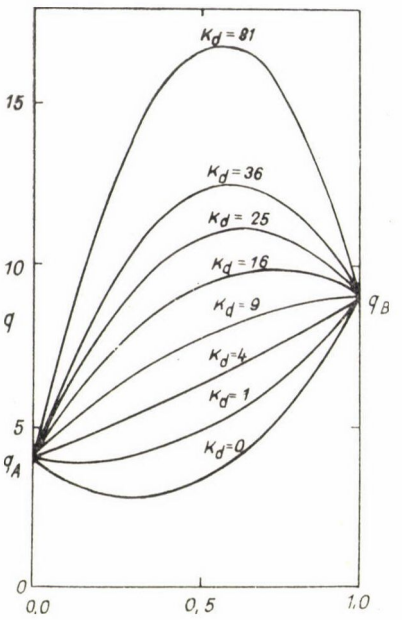


4. ábra. A kobalt tenoil-trifluoraceton (TTA) és különböző heterociklusos bázisok (Q) keverékével történő extrakciója a Q móltörtje függvényében ábrázolva. A görbék Q csökkenő megoszlási hányados (log q) sorrendjében: az izokinolin, 3-metil-piridin, 4-metil-piridin, piridin, 3-klór-piridin, kinolin és 2-metil-piridin szinergikus hatását mutatják

A szinergizmus mértékére a semleges donormolekulák saját szolvatálódó képessége is hatást gyakorol. A különböző heterociklusos bázisoknak a kobalt tenoil-trifluoroacetonnal történő extrakciójára gyakorolt különböző mértékű szinergizmusát tükrözi a 4. ábra [20, 21].

Bár az analitikai kémiában a szinergizmus jelenségét az okok megállapítása nélkül is sikerrel alkalmazták, igen sok rendszer egzakt egyensúlyi vizsgálata alapján bizonyítást nyert, hogy a szinergikus hatás szinte minden esetben jól definiált sztöchiometrikus összetételű vegyes komplexek képződésére vezethető vissza [21—25].

Egyes esetekben a törzskomplex két különböző donor molekulát is koordinál és a háromféle ligandumot tartalmazó vegyes komplex képződése jelentkezik a szinergikus hatásban [26]. Az 5. ábra a kobalt tenoil-trifluoro-



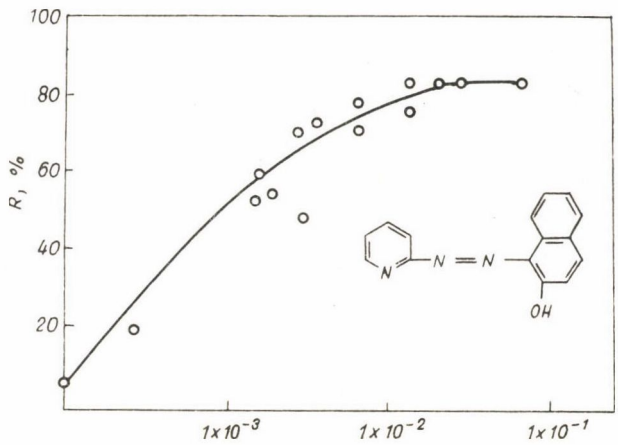
5. ábra. Az ML_2 komplex kétféle bázis (A és B) jelenlétében történő extrakciójának számított megoszlási görbéi. (q_A és q_B az ML_2A_2 és ML_2B_2 komplexek megoszlási állandói és K_d az $ML_2A_2 + ML_2B_2 = 2ML_2AB$ diszproporcionálódási egyensúly állandója)

acetonnal képezett biszkomplexének kétféle bázis keverékével történő extrakciójának számított megoszlási görbéit mutatja be [21]. A K_d értékek az ML_2A_2 és ML_2B_2 komplexek diszproporcionálódási állandói. Látható, hogy a szinergikus hatás annál kifejezettebb, minél nagyobb a valószínűsége a kétféle egyfogú ligandumot tartalmazó vegyes komplex képződésének.

Elektromosan semleges koordinatíve telítetlen komplexek megfelelő anionok koordinálására is képesek lehetnek, ami viszont vízoldékonyságukat növeli és ezzel szerves oldószerben történő extrakciójukra antagonikus hatást gyakorol. Koordinatíve telítetlen komplex kationok viszont anionok koordinálása útján válhatnak semleges és ezzel apoláros oldószerben jól oldódó

komplexekké. Így ilyen rendszerekben az anionok mutatnak szinergikus hatást. Pl. szerves savak sói (tartarát, citrát stb.) szinergikus hatást gyakorolhatnak a nióbium, vagy tantál 2-piridilazo-rezorcinol(PAR)- vagy 5-(2-piridilazo)-2-monoetilamino-p-krezol-komplexeinek oldószerextrakciójára [27, 28]. Hasonló hatása van az acetátionnak az indium 1-(2-piridilazo)-naftol komplexének extrakciójára [29], mint az a 6. ábrából látható.

Lényegében analóg módon értelmezhetők a diantipirinil-metánnal [30] rodanidionok jelenlétében történő extrakción alapuló módszerek, melyeknél a rodanidion koordinációja eredményeképpen semleges, a szerves oldószerben

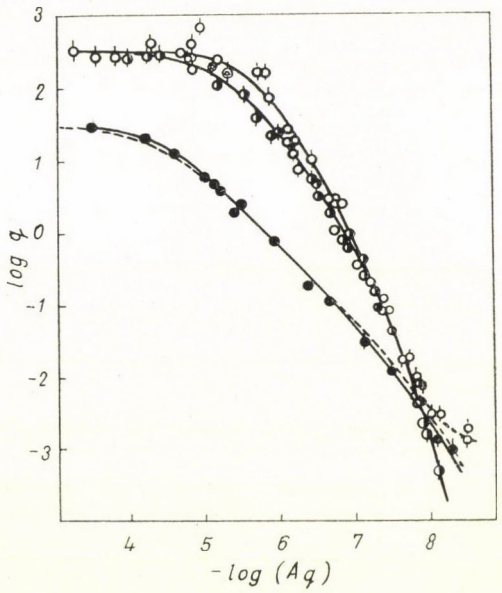


6. ábra. Az indium PAN-nal történő extrakciója az acetátion koncentráció függvényében ábrázolva

jól oldható vegyes komplexek képződnek. Ezek alakjában számos fémion, mint pl. vas-, kobalt-, réz-, cink-, molibdén-, vanádium-, ón-, titán-, cirkonium-, hafniumion stb. extrahálható. Egyes fémeknél a rodanid- helyett klorid-, más esetekben nitrátionok szolgálhatnak ligandumként a megfelelő vegyes komplex kialakításához.

Megjegyzendő, hogy ez utóbbi típusú szinergikus hatás nem feltétlenül vegyes komplex képződés eredménye. Komplex kationok megfelelő anionokkal az apoláros oldószerbe extrahálható ionpárokat is képezhetnek. Így az ionpárképződés, mely külső szféra típusú komplex képződésnek tekinthető, szinergikus hatást fejthet ki. Pozitív töltésű kelátok segítségével pl. több szerves sav anionja extrahálható apoláros oldószerrel [31]. Színes kation-komplexek segítségével színtelen anionokat extrahálva ez utóbbiak spektrofotometriásan meghatározhatók. Pl. a $[CdI_4]^{2-}$ komplexanion vas(II)-fenantrolinnal extrahálható és spektrofotometriásan mérhető [32].

Nem szokás szinergikus vagy antagonikus hatásról beszélni olyan esetekben, amikor egy adott fémkomplex valamely oldószerrel extrahálva nagyobb vagy kisebb megoszlási hányadossal oszlik meg, a jelenség sok esetben mégis analóg. A 7. ábrából látható pl., hogy a tórium-acetil-acetonát megoszlási hányadosa kloroform—víz és benzol—víz oldószer elegyekben gyakorlatilag megegyezik, izobutil-metil-keton—víz elegyben viszont az előbbinél alacsonyabb [33]. A jelenséget egyszerűen azzal lehetne magyarázni, hogy az



7. ábra. A torium(IV) megoszlása az acetil-aceton-koncentráció függvényében kloroform—víz(○), benzol—víz(◑) és izobutil-metilketon—víz(●) rendszerekben [33]

izobutil-metil-keton kevésbé oldja a fémkomplexet, mint az előbbi két szerves oldószer. Ha azonban a különböző oldószerekben kapott megoszlási görbékből a komplex stabilitási állandóját kiszámítjuk, kitűnik, hogy míg a kloroformos és benzolos megoszlási adatokból a kísérleti hibahatáron belül megegyező egyensúlyi állandót nyerünk, az izobutil-metil-keton tartalmú rendszerben jelentősen kisebbnek adódik a stabilitási állandó. Ez a jelenség azt mutatja, hogy ez utóbbi rendszerben a tórium-acetil-acetonát oldószermolekulákat koordinálva vegyes komplexet képez. A kisebb megoszlási állandó tehát ebben az esetben vegyes komplex képződésen alapuló antagonikus hatás eredménye.

A vegyes-komplex-képződés hatása a komplexek fényelnyelésére

Az átmenetifém-komplexek elektrongerjesztési színképében háromféle abszorpciós sávval találkozunk: 1. a központi atomnak a látható színképtartományban megjelenő kis intenzitású *d-d elektronátmenet okozta* sávjai, 2. a ligandumhoz tartozó pályáról a központi atomhoz (vagy főképpen a központi atomhoz) tartozó pályára és a központi atomhoz tartozó pályákról a ligandum pályáira való gerjesztéstől származó *töltésátviteli sáv*ok és 3. *a ligandumon belüli elektronátmenetek*hez tartozó sávok.

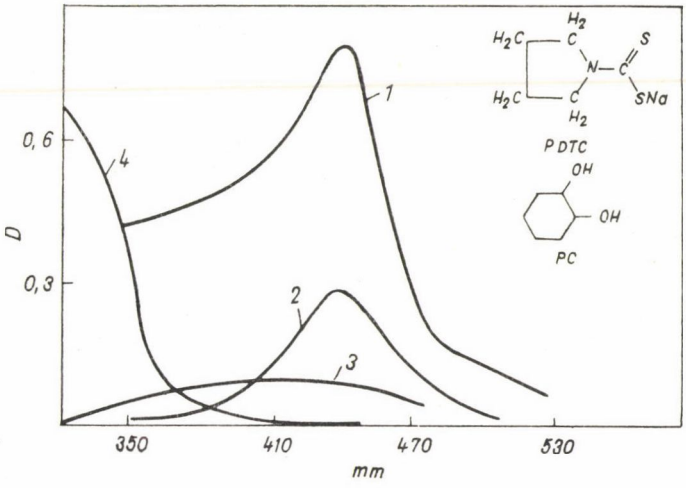
A vegyes ligandum komplex képződése mindhárom típusú abszorpciós sáv helyét megváltoztatja. A vegyes komplexben sok esetben nagyobb a térerősség, mint a törzskomplexekben. Ennek megfelelően nagyobb a ligandumtér-felhasadás értéke. Ezért a megfelelő d-d sáv az ultraibolya színképtartomány irányába tolódik el. A vegyes komplexnek a törzskomplextől eltérő szimmetriája a sáv intenzitásának (extinkciós koefficiensének) megváltozását is eredményezi.

A vegyes komplexben a központi atomhoz kötődő újabb ligandum újabb töltésátviteli sávok megjelenését teszi lehetővé. Ezek egyik-másikának intenzitása rendkívül nagy lehet, ami igen érzékeny analitikai eljárások kidolgozását szolgálhatja. ALIMARIN és munkatársai [34] pl. kimutatták, hogy a nióbium-pirolidin-ditiokarbamát fényabszorpciója pirokatechin koordinációjának a hatására ugrásszerűen megnő (8. ábra), amit e fém mikromeghatározására alkalmaztak. Hasonló extinkciónövelő hatása van e rendszerben a tiocianátion koordinációjának is. A nióbium-pirolidin-ditiokarbamát tiocianát-vegyes-komplexének [35] moláris extinkciós koefficiense 36 000.

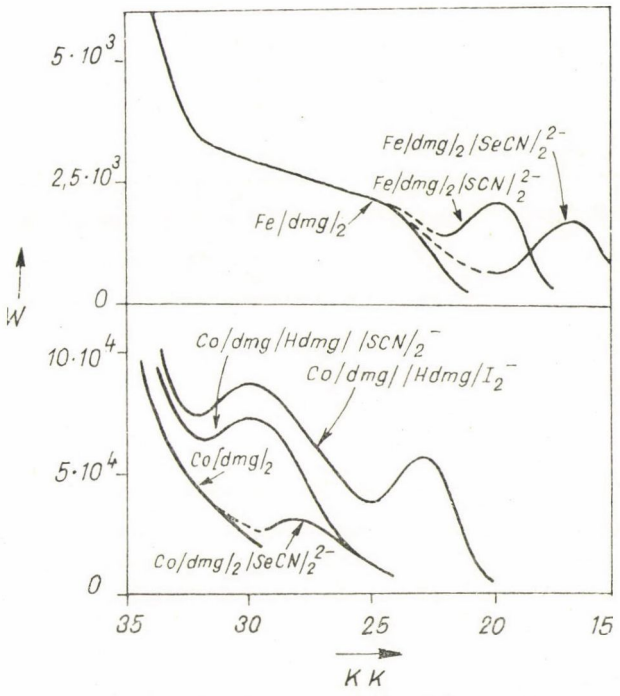
A nikkel-ditizonát is képes különböző bázisok koordinációjára. Az *o*-fenantrolinnak a planáris nikkel-ditizonáthoz kötődése új jellemző nagy intenzitású töltésátviteli sáv megjelenését eredményezi [36, 37], mely az egyik legérzékenyebb spektrofotometriás nikkel meghatározási eljárás alapjául szolgál. Hasonló töltésátviteli sáv a bisz(dimetil-glioximato)-dijodo-kobaltát(II) vegyes komplexnek a kobalt spektrofotometriás meghatározására hasznosított abszorpciós sávja is.

A 9. ábrán néhány $M(dmg)_2X_2$ összetételű vas(II) és kobalt(II) vegyes komplex abszorpciós spektrumát vetjük össze a dimetil-glioxim törzskomplexek spektrumával. Látható, hogy az egyfogú ligandumok koordinációja minden esetben legalább egy új abszorpciós sáv megjelenését eredményezte.

A vegyes komplexben egyes ligandumok rendszerint nem ugyanolyan erősen kötődnek a központi atomhoz, mint a szabályos törzskomplexben. A második ligandum bekötése az első ligandum kötésének erősségét növelheti, vagy csökkentheti. Ennek megfelelően megváltoznak a ligandum elektronpályáinak energiái, ami a ligandumon belüli elektronátmenetek sávjainak megváltozását is eredményezi.



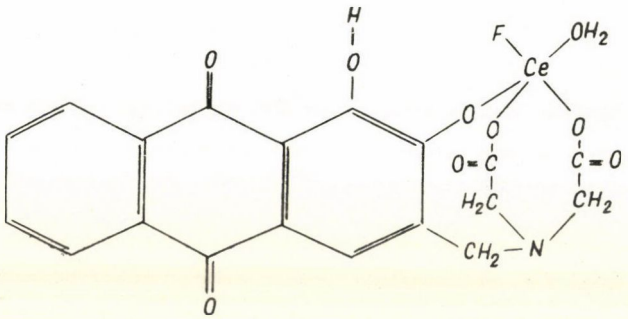
8. ábra. A Nb-PDTC-PC vegyes komplex (1), a Nb-PDTC komplex (2) a Nb-PC komplex (3) és a reagens keverék (PDTC + PC) abszorpciós spektruma [34]



9. ábra. Néhány $M(dmg)_2X_2$ összetételű vas(II) és kobalt(II) vegyes komplex és a megfelelő dimetil-glioxim törzskomplexek abszorpciós színképei [38]

A vegyes-komplex-képződés egyes esetekben extinkciócsökkenést eredményezhet, amely szintén alkalmas lehet analitikai feladatok megoldására. Így pl. a fluorid-, cianid-, foszfát- és arzenátionok különböző indikátor rendszerekkel (pl. vas(III)-rodaniddal vagy titán-peroxiddal) reagálva azok abszorpciós spektrumát vegyes komplex képződés közben megváltoztatják, ami az indikátorrendszerre jellemző abszorpciós maximum helyén az extinkció csökkenését eredményezi [39].

A vegyes komplex képződésnek a komplex fényelnyelésére gyakorolt hatása nemcsak a központi atom pontosabb vagy érzékenyebb meghatározására hasznosítható, hanem alkalmas lehet valamelyik ligandum szelektív



10. ábra. A cérium(III) 3(di-karboximetil-aminometil-1,2-dihidroxi-antrakinonnal és fluoriddal képezett vegyes komplexének szerkezeti képlete

meghatározására. Így pl. BELCHER [40] a cérium(III)-alizarinkék fluoridionnal történő kölcsönhatása során keletkező vegyes komplexet alkalmazta a fluorid szelektív meghatározására (10. ábra). Hasonló elven alapul BABKO [41] fluorid meghatározási módszere is. Ő a vas-xilenol-narancs fluoriddal képezett vegyes komplexét használja a fluorid spektrofotometriás mérésére.

A vegyes-komplex-képződés okozta elektronszerkezeti változások a komplexek fluoreszcenciájára is hatást gyakorolnak.

A ritkaföldfémek 1,10-fenantrolinnal képezett komplexei közül pl. csak az európium- és szamáriumkomplex koordinál dibenzoilmetánt. Az így keletkező vegyes komplex 365 nm hullámhosszú sugárzással gerjesztve fluoreszkál. A törzskomplexek ilyen körülmények között egyáltalán nem fluoreszkálnak. A két fémkomplex fluoreszcencia-spektruma pedig annyira különböző, hogy azok egymás mellett is meghatározhatók. A többi ritkaföldfém viszont az európium és szamárium e meghatározását egyáltalán nem zavarja [42].

Az ilyen típusú vegyes komplexekben a szerves ligandumok által abszorbeált energia használódik fel a központi atom gerjesztésére. Így a koordinációs szféra megfelelő kialakításával a fluoreszcencia intenzitása és a fluoreszcencia spektrum jellege befolyásolható [43].

A vegyes-komplex-képződés hatása a komplexképződés sebességére

A vegyes komplex képződésének sebessége lényegesen eltérhet a megfelelő törzskomplexekétől, ami sok esetben analitikai szempontból hasznosítható. A ditizont pl. általában nem tartják alkalmasnak a nikkel meghatározására, mivel a nikkel-ditizonát komplex képződése viszonylag kis sebességgel megy végbe. FREISER és munkatársai [44] kimutatták, hogy piridin vagy egyéb nitrogén-bázisok jelenlétében szinte pillanatszerű sebességgel képződik egy ditizon tartalmú nikkel vegyes komplex. A bázis koordinációja tehát növeli a nikkel és a ditizon közötti kompexképződési reakció sebességét. A jelenséget azzal magyarázzák, hogy a bázis koordinációja elősegíti a nikkel koordinációs szférájában kötött vízmolekulák helyettesítését ditizonnal.

Az acetát koordinációja is befolyásolja a ditizonátkomplexek képződési sebességét. FREISER és munkatársai [45] az acetátion koordinációjának a cink-ditizonát képződésére gyakorolt gyorsító hatását a cink és nikkel elválasztására használták fel. Az acetátionok ugyanis sokkal nagyobb mértékben növelik a cink-ditizonát képződésének sebességét, mint a nikkel-ditizonátét. Így a cink ecetsav tartalmú oldatból ditizonnal a nikkel mellől kvantitatíve extrahálható.

Többen is vizsgálták, hogy különböző ligandumok milyen hatást gyakorolnak koordinált vízmolekuláknak más lingandumokkal történő cseréjére. MARGERUM [46] pl. kimutatta, hogy a $CuOH^+$-ion sokkal gyorsabban reagál EDTA-val, mint a réz-akvoion. Az acetát koordinációja a rézhez viszont csökkenti a réz és EDTA közötti reakció sebességét. HAMMES [47] kimutatta, hogy az 1 : 1 nikkel-glicin-komplex tizenháromszor gyorsabban enged el egy koordinált vízmolekulát, mint a $Ni(H_2O)_6^{2+}$ ion. A jelenséget a szerzők úgy értelmezték, hogy a víznél nagyobb donorerősségű ligandum jelenlétében a központi atom nettó pozitív töltése csökken, ami azt eredményezi, hogy a központi atomnak a koordinált vízmolekulákra gyakorolt vonzó hatása kisebb lesz.

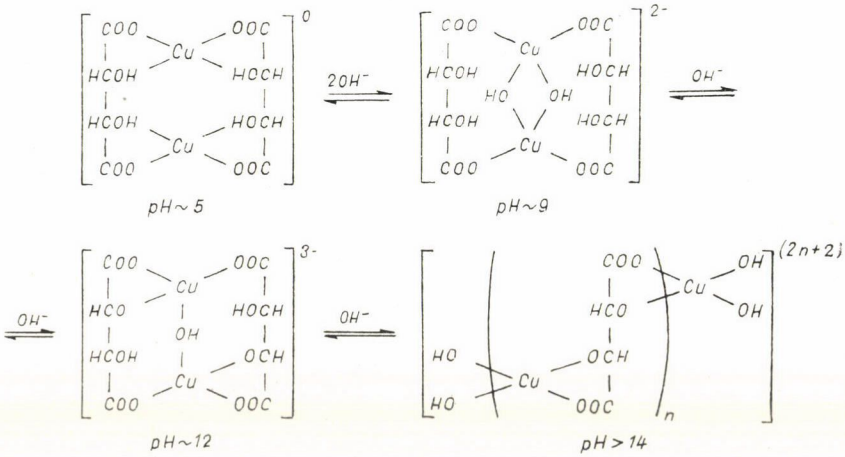
A vegyes komplex képződés által okozott reakciósebesség változás analitikai célokra még közel sincs olyan mértékben kihasználva, mint pl. az e reakciók által okozott oldékonyság- vagy fényabszorpció-változások. E tématerület további kutatásától még nagyon sok értékes új eredmény várható.

A vegyes-komplex-képződés néhány egyéb hatása

A vegyes-komplex-képződés a komplex megfelelő szimmetriájának és elektronszerkezetének biztosítása útján a központi atom egyébként szokatlan oxidációs állapotát stabilizálhatja. A vas(II)-dimetil-glioxim pl. rendkívül oxidábilis. A dimetil-glioxim nitrogén donoratomjainak négyzetes planáris elhelyezkedése a komplexben nem kedvez a kis spinszámú d^6 elektronszerke-

zetnek. Két egyfogú donormolekula koordinációja útján keletkező torzult oktaéderes szimmetriájú vegyes komplex viszont már stabilis lesz [48].

A vegyes-komplex-képződés a vegyes komplexeknek a törzskomplexektől eltérő stabilitása folytán megváltoztatja a rendszer redoxi potenciálját [59]. A vegyes komplex képződésnek a rendszer redoxi potenciáljára gyakorolt hatása redox indikáció céljára is hasznosítható. SCHILT [49, 50] pl. biszfenantrolin-diciano-vas-komplexeket sikerrel alkalmazott redoxindikátorként.



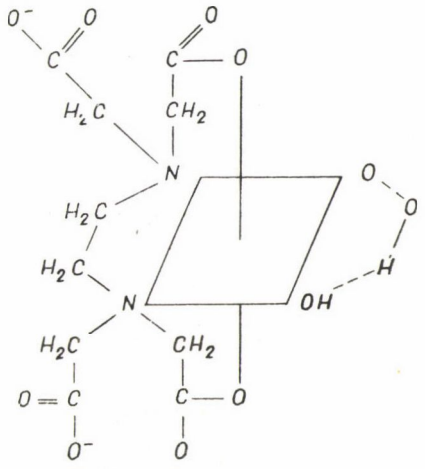
11. ábra. A különböző kémhatású réz-tartarát oldatokban fennálló egyensúlyok

A koordinatíve telítetlen kelátkomplexek hidrolízisre, egyes esetekben polimerizációra hajlamosak. A koordinációs szféra szabad helyeinek más ligandumokkal történő betöltése az ilyen, az analitikus számára nem kívánatos reakciókat visszaszorítja. Pl. a vegyes-komplex-képződéssel a törzskomplex hidrolízise a lúgos tartományba eltolható [51, 52].

Az analitikában használatos puffer elegyek, vagy álcázó szerek oldataiban a fémionok az analitikai meghatározások során gyakran vegyes komplexeket képeznek. A palládium(II)-klorid EDTA-val történő titrálásakor pl. az oldatban Pd-EDTA-Cl^- vegyes komplex képződik. A palládium(II) halogenidion tartalmú oldataiban tiokarbamiddal különböző összetételű vegyes komplexeket ad [53, 54]. A nióbium PAR-ral történő spektrofotometriás meghatározása során, ha a mérést EDTA mint álcázószer jelenlétében végezzük, tulajdonképpen EDTA-tartalmú vegyes komplex képződik. [55]. A réz ammóniás közegben 1,3 dimetil-alloxan-imid(4)-oxim(5)-al történő spektrofotometriás mérése során a réz egy szerves ligandumot és két ammónia molekulát tartalmazó vegyes komplexe alakul ki [60]. A 11. ábra jól mutatja, hogy még viszonylag egyszerű rendszerben is milyen sokféle vegyes komplex képződhet. Látható, hogy a réz tartarát-ionnal történő álcázása során az oldat kémhatásá-

tól függően háromféle különböző összetételű polinukleáris hidroxid tartalmú vegyes komplex képződik [5]. Az alumínium tartarát rendszerben FREI és munkatársai [56] még több vegyes komplex részecske képződését mutatták ki.

Az analitikai vizsgálatok során a rendszerek gyakran három, vagy több donor tulajdonságú molekulát is tartalmazhatnak, ilyen esetekben számolnunk kell olyan vegyes komplexek képződésével is, melyekben három, vagy még több különböző ligandum kapcsolódik a fémhez. Az irodalomban csak azért nem található sok ilyen komplex képződését bemutató vizsgálat, mert e bonyolult rendszerek egzakt egyensúlyi tanulmányozása, még a ma rendelkezésre álló



12. ábra. A vas(III) etilén-diamin-tetra-acetátot, hidrogén-peroxidot és hidroxidiont tartalmazó vegyes komplexe

mérő és értékelőmódszerek segítségével is, rendkívül nehéz. Néhány esetben mégis kimutatták ilyen komplexek képződését. Pl. a tallium komplexometriás meghatározására STRELOW által kidolgozott analitikai eljárás [57] során a rendszerben BECK [5] vizsgálatai szerint tartarátot, bromidiont és xilenolnarancs indikátort tartalmazó tallium(III) vegyes komplex képződik. A vas fotometriás mérésére is használt bázikus oldatban képződő vas(III)—EDTA—H_2O_2 vegyes komplex [58] valószínűleg hidroxid-iont is tartalmaz koordinálva, valószínű szerkezetét a 12. ábra mutatja.

Az ilyen analitikai eljárások használata során az analitikus a vegyes komplexek különböző fizikai-kémiai tulajdonságait használja fel feladata megoldásához, még akkor is, ha nincs tudatában, hogy a mérés során milyen komplexfajták képződnek a rendszerben, vagyis az általa analitikai célokra alkalmazott fizikai-kémiai jelenség milyen vegyes komplex képződésére vezethető vissza.

Az ilyen rendszerek koordinációs kémiai vizsgálata, az oldatban keletkező ionfajták összetételének és stabilitási viszonyainak meghatározása, vagyis az analitikai módszerek alapjainak megismerése az adott analitikai eljárások továbbfejlesztésének, hatóképességük növelésének a feltétele. A koordinációs kémiai kutatások tehát közvetve fontos kiegészítői lehetnek az analitikai kémiai kutatásoknak. Másrészről az analitikai oldalról jól ismert komplexképződési reakciók fizikai-kémiai vizsgálata fontos koordinációs kémiai összefüggések tisztázására is vezethet.

Összefoglalás

A szerző kísérleti és irodalmi adatok alapján tárgyalja a vegyes-komplex-képződés analitikai szelektivitásának kérdését. Bemutatja a vegyes komplexek képződésének a rendszer oldékonyságára, fényelnyelésére és a komplexképződés sebességére gyakorolt hatását. Számos példán igazolja a vegyes ligandum komplexek nagy analitikai jelentőségét.

Summary

Review, with 60 references. The analytical selectivity of the formation of mixed ligand complexes is discussed on the bases of experimental data taken from the litterature. The effect of the formation of mixed complexes on the solubility and light absorption of the system and on the rate of complex formation is also shown. The author proved on several examples the great analytical importance of mixed ligand complexes.

IRODALOM

1. Marcus, Y., Eliezer, I., Zangen, M.: Proc. Symp. Coord. Chem. Tihany. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1965, 409. o.
2. Beck, M. T., Gaizer, F., Acta Chim. Hung. **41,** 423 (1964)
3. Burger, K., Kémiai Közlemények **26,** 363 (1966)
4. Marcus, Y., Coord. Chem. Review **4,** 273 (1969)
5. Beck, M. T., Chemistry of Complex Equilibria. Akadémiai Kiadó, Budapest 1970
6. Sillén, L. G., Martell, A. E.: Stability Constants of Metal-Ion Complexes. Chem. Soc. London 1964
7. Burger K.: Szerves reagensek a fémanalízisben. Műszaki Könyvkiadó 1969
8. Alimarin I. P., Shlenskaya, V. I., Pure and Applied Chemistry **21,** 246 (1970)
9. Sacconi, L., Lombardo, G., Paoletti, P., Inorg. Nucl. Chem. **8,** 217 (1958)
10. Graddon, D. P., Watton, E. C., J. Inorg. Nucl. Chem. **21,** 49 (1961)
11. King, H. C. A., Körös, E., Nelson S. M., J. Chem. Soc. **5449** (1963)
12. Burger, K., Ruff, I.: Acta Chim. Hung. **45,** 77 (1965)
13. Burger, K., Pintér, B.: J. Inorg. Nucl. Chem. **29,** 1717 (1967)
14. Burger, K., Ruff I., Talanta **10,** 329 (1963); Magy. Kém. Folyóirat **69,** 240 (1963)
15. Burger, K., Dryssen, D., Acta Chem. Scand. **17,** 1489 (1963)
16. Inczédy J.: Komplex egyensúlyok analitikai alkalmazása. Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1970
17. Zolotov, Ju. A.: Extrakcija vnutrikomplexnich szoedinie. Izd. Nauk. Moszkva 1968
18. Blake, C. A., Baes, C. F., Brown, K. B., Coleman, C. F., White, J. C.: Proc. Int. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva **28,** 289 (1958)
19. Zolotov, Ju. A., Shakhova, N. V., Alimarin, I. P., Zh. Analit. Khim. **23,** 1321 (1968)
20. Al-Niaimi, N. S.: Thesis, Oxford (1964)
21. Solvent Extraction Chemistry (Szerkesztők: Dryssen, D., Liljenzin, J. O., Rydberg, J.) North-Holland. Amsterdam 1967

22. IRVING, H., EDGINSTON, D. N., J. Inorg. Nucl. Chem. **15,** 158 (1960); **20,** 314 (1961); **20,** 169 (1961)
23. HEALTY, T. V., J. Inorg. Nucl. Chem. **19,** 314, 328 (1961)
24. NEWMAN, L., J. Inorg. Nucl. Chem. **25,** 304 (1963)
25. TAUBE, M., SIEKIERSKI S., Nukleonika **6,** 489 (1961)
26. IRVING, H.: Proc. Symp. Coord. Chem. Tihany, Hungary, 1965, Akadémiai Kiadó, Budapest 1966, p. 219
27. ALIMARIN, I. P., KAHN SI-I, Zh. Analit. Khim. **18,** 182 (1963)
28. ALINSON, S. V., MALTSEVA, L. S., Zh. Analit. Khim. **22,** 79 (1967)
29. ZOLOTOV, YU. A., SERYAKOVA, I. V., VOROBIEVA, G. A., Talanta **14,** 737 (1967)
30. ZHIVOPISTSEV, V. P. PETROV, B. I., SELEZNEVA, E. A., SIBIRYAKOV, I. F., Procedings of the Commission for Analytical Chemistry, USSR Academy of Sciences **16,** 80 (1968)
31. KUZNETSOV, V. I.: The Chemical Foundation of Extraction-Photometric Methods of Analysis, Gosgeol tekhizdat, Moszkva 1963
32. KOTSUJI KEIJA, Bull. Chem. Soc. Japan **38,** 988 (1965)
33. RYDBERG, J., Arkiv Kemi **8,** 101 (1955)
34. GIBALO, I. M., ALIMARIN, I. P., EREMINA, G. V., Zh. Analit. Khim. **23,** 1822 (1968)
35. GIBALO, I. M., ALIMARIN I. P., EREMINA, G. V., Dokl. Akad. Nauk. SSSR **176,** 1300 (1967)
36. MATH, K. S., BHATKI, K. S., FREISER, H., Talanta **16,** 412 (1969)
37. MATH, K. S., FREISER, H., Anal. Chem. **41,** 1682 (1969)
38. BURGER, K., PINTÉR, B., BIHARI, A., Proc. Phys. Chem. Conf. Budapest, 1966. 597. o.
39. DAGNALL, R. M., EL. GHAMRY, M. T., WEST, T. S., Talanta **15,** 107 (1968)
40. BELCHER, R., LEONARD, M. A., WEST, T. S., Talanta **2,** 92 (1959)
41. BABKO, A. K., STOKALO, M. I.: Dokl. Akad. Nauk Ukrainskoi SSR **5,** 1077 (1964)
42. MELENTIEVA, E. V., KONONENKO, L. I., POLUEKTOV, N. S., Zh. Neorg. Khim. **11,** 369 (1966)
43. MELENTIEVA, E. V., POLUEKTOV, N. S., KONONENKO, L. I., Zh. Analit. Khim. **22,** 187 (1967)
44. FREISER, B. S., FREISER, H., Talanta **17,** 540 (1970)
45. SUBBARAMAN, P. R., CORDES, SR. M., FREISER, H., Anal. Chem. **41,** 1848 (1969)
46. MARGERUM, D. W., ZABIN, B. A. JONES, D. L., Inorg. Chem. **5,** 250 (1966)
47. HAMMES, G. H., STENFELD, V. I., J. Am. Chem. Soc. **84,** 4639 (1969)
48. BABKO, A. K., MIKHELSON, P. B., ROMANENKO, S. A., Zh. Neorg. Khim. **13,** 731 (1968)
49. SCHILT, A. A., CRESWELL, A. M., Talanta **13,** 911 (1966)
50. SCHILT, A. A., FRITSCH, K. J. Inorg. Nucl. Chem. **28,** 2677 (1966)
51. THOMPSON, L. C., LORAAS, J. A., Inorg. Chem. **2,** 89 (1963)
52. GAREY, G. H., MARTELL, A. E., J. Am. Chem. Soc. **89,** 2859 (1967)
53. SHLENSKAYA, V. I., BIRYUKOV, A. A., SHUMKOVA, N. G., Zh. Analit. Khim. **21,** 702 (1966)
54. SHLENSKAYA, V. I., BIRYUKOV, A. A., MOSKOVKINA, E. M., Zh. Neorg. Khim. **11,** 600 (1966)
55. WEST, T. S., Zh. Analit. Khim. **21,** 913 (1966)
56. FREI, V., SOLCOVA, A., Collection Czech. Chem. Comm. **32,** 1815 (1967)
57. STRELOW, W. E., VON TOERIEN, F. S., Anal. Chim. Acta **36,** 189 (1966)
58. POEDER, B. C., BOEF, G., FRANSWA, C. E. M. Anal. Chim. Acta **27,** 339 (1962)
59. ERDEY, L., Cromache di Chimica 26 (1969)
60. BURGER K., Magy. Kém. Folyóirat, **67,** 208 (1961)

Kémiai Közlemények 36. kötet 1971 p. 215—217

AZ OSZTÁLY HÍREI

A Magyar Tudományos Akadémia Közgyűlése. Az MTA 1971. május 10—14-ig tartotta meg ezidei közgyűlését. A május 10-én lezajlott megnyitó nyilvános ülésen ERDEY-GRÚZ TIBOR r. tag, az MTA elnöke megtartotta az akadémia elnökségének beszámolóját, majd ezt követően a főtitkári beszámoló hangzott el, melyet KÖPECZI BÉLA l. tag, főtitkárhelyettes adott elő. AJTAI MIKLÓS miniszterelnökhelyettes felszólalása után az akadémiai aranyérem és az akadémiai díjak átadására került sor. Az Osztály területéről FARKAS LÓRÁND az akadémiai díj első fokozatában részesült.

Május 12-én a Matematikai és Fizikai Tudományok Osztálya, a Műszaki Tudományok Osztálya, a Kémiai Tudományok Osztálya, valamint a Föld- és Bányászati Tudományok Osztálya együttes Osztályülést tartott, melyen JÁNOSSY LAJOS r. tag, az MTA alelnöke megnyitója után TÉTÉNYI PÁL l. tag, az MTA főtitkárhelyettese tartott referátumot „A távlati tudományos terv és a Magyar Tudományos Akadémia feladatai tudományterületeinken" címmel. Az előadást vita követte, melynek során az Osztály területéről SZÁNTAY CSABA l. tag szólalt fel.

*

Osztályülés. Az Osztály 1971. április 20-án a Műanyagipari Kutató Intézetben tartott ülésén meghallgatta HARDY GYULA igazgatónak a Műanyagipari Kutató Intézet munkájáról adott beszámolóját. A beszámolót élénk vita követte. A vita lezárása után az Osztály elismerését fejezte ki az Intézetben elért eredményekért, melyek a kutatás vonalán is, de különösképpen a műanyagipar fejlesztésének elősegítésében mutatkoztak meg. Ugyanakkor megállapította, hogy az alapkutatások tekintetében a helyzet nem megnyugtató. Felhatalmazta az osztályelnököt, hogy erre a kedvezőtlen körülményre hívja fel a főhatóság figyelmét. — Az Osztály a kiküldött bírálóbizottság javaslata alapján határozatot hozott az Erdey László-díj odaítélése tárgyában. — Az Osztály a TMB-vel való kapcsolat intenzifikálása érdekében felkérte SZÁNTAY CSABA l. tag, osztályelnök-helyettest, hogy vizsgálja meg a szorosabb együttműködés konkrét lehetőségeit. — Az Osztályelnök ismertette a magyar kémiai elnevezés és helyesírás szabályai készítésére létrehozott munkabizottság elnökének, ERDEY-GRÚZ TIBOR r. tagnak a levelét, melyben a munka befejezéséről és a vonatkozó kézirat nyomdábaadásáról számolt be. Az Osztály a munkabizottság eredményes tevékenységét jóváhagyólag tudomásul vette és a munkabizottság elnökének, titkárának, valamint tagjainak elismerését és köszönetét fejezte ki. Az Osztály ezután egy, a TMB által véleményezésre megküldött doktori kérelem tárgyában foglalt állást.

*

Az idén első ízben került sor az Akadémia által alapított *Erdey László-díj* kiosztására. A meghirdetett pályázat gazdag anyagából az Osztály által kiküldött bírálóbizottság három pályamunkát javasolt a díjjal való kitüntetésre. Az Osztály 1971. április 2-án tartott ülésén a javaslatot megvitatta és elfogadta. E határozat alapján LENGYEL BÉLA osztályelnök 1971. május 11-én ünnepélyes keretek között az alábbi munkák

szerzőinek átadta az Erdey László-díjat, amely éremből és 5000,— Ft jutalomból áll:

GÁL SÁNDOR és NEMESHEGYI GÁBOR: Nagypontosságú elektronikus hőmérséklet-programozó,

HALMOS ZOLTÁN: Szerves savak alkálisóinak vizsgálata,

LADÁNYI LÁSZLÓ: Új szempontok a kémiai indikátorok elektródfolyamatának vizsgálatát illetően.

*

A BORESZKOV akadémikus vezette háromtagú szovjet delegáció magyarországi tárgyalásai a közös szovjet-magyar kinetikai tárgyú folyóirat kiadása ügyében eredményesen zárultak. Az 1971. május 7-én aláírt megállapodás értelmében „Letters"-jellegű, angol- és orosznyelvű folyóirat kiadására kerül sor. Az egyezmény aláírása alkalmából ERDEY-GRÚZ TIBOR, az MTA elnöke fogadást adott a küldöttség és a tárgyalásokon résztvevő magyar tudósok részére.

BORESZKOV akadémikus látogatást tett a MÁFKI Katalízis Osztályán, részt vett és előadást tartott Veszprémben az MTA Koordinációs Kémiai Munkabizottság és a Reakciókinetikai- és Katalízis Munkabizottság együttes ülésén, majd a budapesti tartózkodása alatt meglátogatta a Központi Kémiai Kutató Intézetet és az Izotóp Intézetet.

*

PUNGOR ERNŐ l. tagot a Society for Analytical Chemistry az „Annual Report on Analytical Atomic Spectroscopy" tagjául kérte fel.

*

SOLYMOSI FRIGYES felkérést kapott a Journal of Nonmetals c. folyóirat szerkesztői munkájában való részvételre.

*

A Fizikai-Kémiai és Szervetlen Kémiai Bizottság 1971. április 19-i ülésén az IUPAC fizikai-kémiai nomenklatúra szabályait és az új fizikai-kémiai egységek és definíciók bevezetésével kapcsolatos problémákat vitatta meg.

*

A Szerves Kémiai Bizottság 1971. április 19-i ülésén a hazai peptidkémiai kutatások helyzetének felmérésére került sor MEDZIHRADSZKY KÁLMÁN beszámolója alapján.

A Szerves Kémiai Bizottság 1971. április 27-i előadóülésének programja:

SCHNEIDER GYULA, W. VINCE IRÉN és KOVÁCS KÁLMÁN: A 16-spirociklusos szteroidok tulajdonságainak vizsgálata,

HIDEG KÁLMÁN, H. HANKOVSZKY OLGA és D. M. LLOYD: Szintézisek α,β-telítetlen ketonokkal.

*

Az MTA Élelmiszertudományi Bizottsága, a Magyar Élelmezésipari Tudományos Egyesület és a Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet közös rendezésében, 1971. április 23-án elhangzott előadások:

LÁSZTITY RADOMIR, NEDELKOVITS JÁNOS, VARGA JÁNOS és GYÖREY PÉTERNÉ (Budapesti Műszaki Egyetem, Élelmiszerkémia Tanszék): Kémiailag módosított sikfehérjék sajátságai és elválasztásuk,

KÁDÁR GYULA, EPERJESI IMRE és ERDŐSS TAMÁS (Kertészeti Egyetem, Borgazdasági Tanszék): Újabb eredmények a szőlőmust bentonitos kezelésében,

TÖRLEY DEZSŐ (Budapesti Műszaki Egyetem, Élelmiszerkémia Tanszék): Termesztett csiperke-termőtestek fejlődését szabályozó anyagok tanulmányozása,

TÓTH-ZSIGA ISTVÁN (Cukoripari Kutatóintézet): A szacharóz kristályosításának mikrobiológiai vonatkozása,

SOHÁR PÁLNÉ (Országos Élelmezés- és Táplálkozástudományi Intézet): Természetes és mesterséges aroma-anyagok élelmezés-egészségügyi megítélésének egyes kérdései,

DOBRAY ENDRÉNÉ és VARSÁNYI IVÁN (Kertészeti Egyetem, Élelmiszertechnológiai és Mikrobiológiai Tanszék; Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet): Előkísérletek különbözőképpen kezelt polietilénfóliába csomagolt kertészeti termékek tárolására.

*

A Gyógyszeranalitikai Munkabizottság a Pécsett rendezett III. Gyógyszeranalitikai Kollokviumhoz csatlakozóan 1971. április 30-án ülést tartott, melyen értékelte a

Kollokviumot és meghatározta az 1971/72. évi munkaprogramját.

*

Az Elektroanalitikai Munkabizottság 1971. május 3-i ülésén az alábbi előadások kerültek megvitatásra:

GARAI TIBOR: Második harmonikus váltóáramú polarográfia,

SZEPESVÁRINÉ TÓTH KLÁRA: A hazai potenciometrikus kutatási irányzatok értékelése,

FARSANG GYÖRGY: A polarográfiás és coulommetriás elektroanalitikai ágazatok hazai kutatási irányainak értékelése,

KLUG OTTÓ: A konduktometriás, oszcillometriás és dielektrometriás kutatások helyzete hazánkban.

*

A *Koordinációs Kémiai Munkabizottság* 1971. május 5-i veszprémi ülésén elhangzott előadások:

INCZÉDY JÁNOS: Tájékoztató a VVE Analitikai Kémiai Tanszékén folyó kutatások komplexkémiai vonatkozásairól,

P. NAGY SÁNDORNÉ JÓNÁS KLÁRA: Bórnitrogén kötést tartalmazó vegyületek előállítása és vizsgálata,

PAPP SÁNDOR: Vegyes cianokomplexek foszfóniumszármazékokkal,

LISZI JÁNOS: Hidrogénhidas asszociáció karbonsavat tartalmazó elegyekben,

BÁLINT TIBORNÉ: Komplexképző ioncserélő műgyantákon kialakuló kelátkomplexek stabilitási sajátságainak tanulmányozása,

MENYHÁRT JÓZSEFNÉ: Átmenetifém-komplexek és klatrátjaik vizsgálata, alkalmazása.

*

A Reakciókinetikai- és Katalízis Munkabizottság 1971. május 5-i ülése keretében elhangzott előadások:

NÉMETH ANDRÁS: Tájékoztató az olefin programról,

BAKOS MIKLÓS: Pórusos katalizátortölteten egyenáramban lefelé haladó gáz-folyadék rendszerek, vizsgálata a tranziens állapotok módszerével,

BAKOS MIKLÓS: Beszámoló franciaországi tanulmányútról.

*

A *Koordinációs Kémiai Munkabizottság* és a *Reakciókinetikai- és Katalízis Munkabizottság* 1971. május 6-án, Veszprémben tartott együttes ülésének programja:

BENCZE LAJOS és MARKÓ LÁSZLÓ: Olefinek homogén katalitikus diszproporcionálása wolfram-karbonil katalizátorokkal,

FARÁDY LÁSZLÓ és MARKÓ LÁSZLÓ: Grignard-vegyületek és olefin szénhidrogének között nikkel-klorid hatására lejátszódó reakciók vizsgálata,

MARKÓ LÁSZLÓ, KOVÁCS JÓZSEF, SPEIER GÁBOR, PÁLYI GYULA és CSONTOS GYULA: Kobalt-dinitrogén komplexek katalitikus tulajdonságai,

UNGVÁRY FERENC és MARKÓ LÁSZLÓ: A $Co_2(CO)_2 \rightleftharpoons 2HCo(CO)_4$ egyensúly kinetikai és termodinamikai vizsgálata.

Kémiai Közlemények 36. kötet 1971 p. 219—222

BESZÁMOLÓK

A vegyipari műveletek hazai helyzete és fejlődése*

LÁSZLÓ ANTAL
a kémiai tudományok doktora
az MTA Vegyipari Műveleti Munkabizottságának elnöke

Hazánk felszabulásának 25. évfordulója jó alkalom volt arra, hogy visszapillantást vessünk a vegyipari műveletek tudományágnak 25 éves fejlődésére és felmérjük annak jelenlegi helyzetét. Ez annál is inkább helyes és szükségszerű, mert köztudomású, hogy a vegyipari műveletek világviszonylatban is fiatal tudományág (kb. 50 éves múltra tekinthet vissza), másrészt az utóbbi három évtizedben igen gyorsan fejlődik.

A felszabadulás előtt Magyarországon a vegyipari műveletek a felsőoktatásban is és a tudományos kutatás területén is ismeretlen tudományág volt. Egészen kevés volt az az ismeretanyag, ami a kémia technológiai oktatás keretében előadásra került. Valóságban tehát az volt a helyzet, hogy 1945 után, az újjáépítés és az egyetemi oktatás megindulása után lassan indult el ennek a tudományágnak magyarországi fejlődése. Kezdetben ez a fejlődés sporadikus volt, azaz néhány oktató és kutatómérnök kezdte felismerni ennek szükségességét és lemaradásunkat a világ fejlett iparágaihoz képest. Az a tény, hogy hagyományok nélkül indult ezen tudományág hazai művelése, egyidejűleg előnyt és hátrányt is jelentett. Előnyt abban az értelemben, hogy nem voltak megkötöttségek és mindjárt a legfejlettebb országok idevonatkozó tankönyveit és irodalmát vehettük át. Hátrányt abban az értelemben, hogy sokan nem értették mit jelent a „vegyipari műveletek" kifejezés és mindaddig, amíg saját maguk nem látták be ennek szükségességét, később pedig hasznát, ellenállást mutattak az új tudományos ismeretekkel szemben.

Ez a helyzet azonban az 1940-es évek végén gyorsan változott, mégpedig kedvező irányban. A felszabadulás után jutottak el hozzánk azok a külföldi könyvek és folyóiratok, melyek révén a hazai szakemberek meg tudtak ismerkedni az addigi fejlődéssel.

Az első jelentős lépés az volt, hogy 1951-ben a Budapesti Műszaki Egyetemen elkezdődött a vegyipari műveleteknek, mint önálló tantárgynak az oktatása az egyes szakokon, majd később, 1953-ban megalakult ugyanitt a Vegyipari Műveletek és Gépek Tanszéke. Az 1950-es évek elején kormányzatunk kezdte kiépíteni és létrehozni az ipari kutatóintézeti hálózatot. Ezekben a kutatóintézetekben elsősorban a Szerveskémiai, a Nehézvegyipari, és a Magyar Ásványolaj- és Földgáz Kísérleti Intézetekben a kutatók olyan feladatokat kaptak, melyek megoldása elkerülhetetlenül szükségessé tette a vegyipari műveletek alapjainak elsajátítását. Így létrejöttek azok a kisebb csoportok, 2—3 főből álló kutató kollektívák, amelyek a későbbi fejlődés kiinduló pontjait alkották. Az 1949-ben alapított Veszprémi Vegyipari Egyetemen természetszerűleg csak később kezdődhetett el a vegyipari műveletek oktatása. De 1955-től kezdve egyelőre különböző tárgyak keretében már itt is megkezdődött az ismerkedés ezen új tantárggyal. 1957-től kezdve önálló tantárgyként szerepelt és a fejlődés természetes útja volt, hogy 1963-ban Veszprémben is megalakult az önálló Vegyipari Műveleti Tanszék.

A fejlődés kezdeti szakasza után a vegyipari műveletek iránti érdeklődés állandóan növekedett és lassan jelentkeztek és éreztették hatásukat a kutatásban elért eredmények is. Az eddig szétszórtan folyó munkák összefogására és rendszeres művelésére a Magyar Tudományos Akadémia tette meg a szükséges lépéseket. 1960-ban megalakult a Műszaki Kémiai Kutató Intézet, melynek kutatási munkájában és terveiben központi szerepet kaptak a vegyipari műveletek. Az intézetben elért igen komoly eredményeket az Intézet összefoglaló jelentései, az 1965-ben megjelent ötéves kutatásokat összefoglaló évkönyv és az azóta rendszeresen megjelenő évkönyvek tárják az olvasó elé. 1964-ben megalakult a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Osztályának keretében a Vegyipari Műveleti Munkabizottság. Azóta ez

* A MTA Műszaki Kémiai Bizottságának 1970. november 21-i ülésén elhangzott előadás.

a Munkabizottság évente, rendszeresen legalább két ülésszakot tart és igyekszik beszámolási lehetőséget nyújtani minden hazai kutatóhelynek. A Bizottság üléseinek helyét is lehetőleg úgy jelöljük ki, hogy a helyszínen megismerhessék az egymás laboratóriumaiban, kísérleti üzemeiben és csarnokaiban folyó kutatómunkát. Így a helyszínen szerzett közvetlen tapasztalat nagyban hozzájárul a kutatómunka eredményeinek ismertetéséhez. A Bizottságban kialakult őszinte és nyílt eszmecserék pedig nagyban elősegítik azt, hogy a kutatók megismerjék egymás gondolatait.

A hazai kutatások helyzetének elemzése

A vázolt történelmi helyzetből kiindulva teljesen érthető, hogy kezdetben külföldi szerzők műveinek fordításával indult meg ezen tudományágban az irodalmi tevékenység. Ebből a korszakból kiemeljük Kaszatkin könyvének magyar nyelvű fordítását, mely két kiadást is ért meg hazánkban és ennek igen nagy hatása volt a későbbi fejlődésre, mert sokakban ez a munka keltette fel az érdeklődést a vegyipari műveletek iránt.

Később egyetemi jegyzetekben dolgozták fel ezt az anyagot, mely nem pusztán az egyetemi oktatás céljait szolgálta, hanem azon kollégák számára is készült, akik régebben, egyetemi éveikben ezt a tantárgyat nem hallgathatták. Éppen ezért a Mérnöki Továbbképző Intézet keretében is több előadássorozat foglalkozott a vegyipari műveletek egyes kérdéseivel.

Így ért meg a helyzet arra, hogy az 1950-es évek végén és a 60-as évek elején hazai szerzők tollából több olyan átfogó jellegű munka jelent meg, melyek korszerűsége már világviszonylatban is elérte azt a szintet, hogy nemcsak a hazai szakemberek kezébe került, hanem fordítások révén idegen nyelvterületek is megismerkedhettek az itt folyó kutatásokkal.

A fejlődés következő szakaszát jelentette az, hogy az általános jellegű könyvek után hazai könyvkiadásunk már olyan munkákat is megjelentetett, melyeknek tárgya egy-egy művelet részletes ismertetése volt. (Ilyenek pl. a keverés, szárítás, filmbepárlás, fluidizáció stb.) A magyar nyelvű könyvkiadás területén a helyzet tehát jónak mondható. Ezzel szemben folyóiratkiadásunkban a vegyipari műveletek még nem találtak otthonra, nincs olyan folyóiratunk, mely a vegyészmérnöki szemlélet szerint ezen tudományággal foglalkozna. A Magyar Kémikusok Lapja szentel a legtöbbet ezen tudományágban az összefoglaló és az eredeti cikkek publikálására. Mindenképpen éreztük a hiányát azonban egy olyan folyóiratnak, amelyben a ma már szép számú kutatógárda munkáinak eredményeit közzé teheti.

Az 1960-as évek végén megérett a helyzet arra, hogy az eddig kialakult helyzetet felmérjük és a kutatások áttekintése után azokat koordináljuk. Ez a munka a Magyar Tudományos Akadémia és az Országos Műszaki Fejlesztési Bizottság keretében kezdődött és folyamatosan tart. Az Országos Műszaki Fejlesztési Bizottság 1967—1969 között 19 szerzőből álló munkaközösséggel felmérette ezen tudományág jelenlegi helyzetét és az erről szóló részletes jelentéseket 13 kötetben foglalta össze. Ezen tanulmányok két részből állnak: az első egy összefoglalás, mely a vegyipari műveletek jelenlegi általános helyzetét ismerteti. A második rész külön-külön foglalkozik az egyes műveletekkel. Jelen beszámoló keretében csak az általános rész fontosabb megállapításaira szorítkozhatunk. Ez a Bizottság arra a megállapításra jutott, hogy Magyarországon a vegyipari műveletek és készülékek vonatkozásában a területet két csoportra kell osztani.

Az egyik csoportba tartoznak azok a műveletek, melyeknél „A magyar szellemi felkészültség mind a kutatás, mind a tervezés és szerkesztés vonalán megfelelő bázist nyújt arra, hogy a területet lényegében véve saját erőből uralni tudjuk. A magyar géppark felkészültsége másrészt lehetővé teszi, hogy megfelelő fejlesztés és egyéb intézkedések segítségével a gyártás megoldására felkészüljön." Ezek a műveletek a következők: keverés, bepárlás, szállítás, extrakció, abszorpció, desztilláció és reaktortechnika. A második csoportba tartoznak azok a műveletek, melyeknek megvalósítása során sorozatban gyártanak típusberendezéseket és éppen ezért a fejlesztés lényegében gépgyári feladat. Erre vonatkozólag a jelentés megállapítja: „Ezen a területen a helyzet nem olyan kedvező, mint az előző csoportban. A hazai piac szűk volta miatt célszerű a nemzetközi munkamegosztásba bekapcsolódni." Ebbe a csoportba tartoznak a következő műveletek: szűrés, centrifugálás, gázok és folyadékok szállítása, gyógyszeripari gépek és gumiipari gépek.

A jelenlegi kutatási témákat a Vegyipari Műveleti Munkabizottság rendszeresen figyelemmel kíséri és 1969-ben tervezetet dolgozott ki, mely alapjául szolgál a kutatási témákról szóló beszámoltatáshoz. Ezen tervezet szerint folyik jelenleg ez a munka és előreláthatólag három éven belül a Munkabizottság előtt minden téma részletes tárgyalásra kerül. A beosztás szerint minden ülésszakon két téma kerül megvitatásra. A vita után a Bizottság tagjai ajánlásokat tesznek a téma folytatására, esetleg kiszélesítésére. Az Osztály határozata értelmében a munkabizottsági vita az a fórum, ahol az elért kutatási eredmények és a felmerülő problémák érdemi megtárgyalásra kerülnek.

A hazai vegyipari műveleti kutatás történetében igen fontos esemény volt az, hogy a Magyar Tudományos Akadémia Műszaki Kémiai Kutató Intézete 1970-ben ünnepelte fennállása 10 éves jubileumát. Ebből az alkalomból a megemlékezésen túlmenően Veszprémben az Intézet tudományos ülésszakot rendezett. Az ülésszak keretében elsősorban az Intézet tudományos munkatársai, valamint a tudományágazat hazai művelői beszámoltak eredményeikről. Az előadásokból kiderült, hogy az utóbbi években a kutatások kiszélesedtek, sok új munkatárs kapcsolódott be a munkába és az elért eredmények nemzetközi viszonylatban is jelentősek.

Ugyancsak az utolsó 10 év eredményei közé sorolható, hogy hazai kutatók mind gyakrabban vesznek részt külföldi tudományos kongresszusokon és ott előadásokat is tartanak.

Kutatási irányok és eredmények

A hazai vegyipari kutatás jelenleg három egyetemi tanszéken és öt kutatóintézetben folyik. Fontosabb irányait az alábbiakban lehet összefoglalni.

Egyedi műveletek részleteinek kutatása és megvalósításának javítása. Ezek közül elsősorban a

keverés
extrakció
rektifikálás
abszorpció és
szárítás

műveleteinek vizsgálata folyik. Az elért eredményekből a Budapesti Műszaki Egyetem Vegyipari Műveleti Tanszékének munkái közül említésre méltóak új keverő-ülepítő extraktor megvalósítása; rektifikáló és abszorpciós oszlopok belső konstrukciójának javítása. Ez utóbbiak között teljesen új konstrukció is szerepel, a gyűrűszelepes rácstányérok kidolgozása.

A klasszikus műveleti megoldásokon túlmenően elsősorban a Műszaki Kémiai Kutató Intézet Műveleti Osztályán dolgoztak ki teljesen új műveleti megoldásokat rotációs filmkészülékekre és ezeknek kémiai reaktorként való alkalmazására. A fluidizációnak és a habkolonnának olyan változatait dolgozták ki, melyek a műveleti megvalósítást sokkal hatékonyabban végzik és ezek nagyipari megvalósítása, illetőleg bevezetése is megtörtént.

Az alapkutatások közül ki kell emelnünk a fázisok közötti átadási áramok részletes vizsgálatát. Ennek keretében a Veszprémi Vegyipari Egyetem Műveleti Tanszékén mérési módszereket dolgoztak ki a töltelékes oszlopok fajlagos felületének meghatározására és ilyen készülékekben a tartózkodási időeloszlás mérésére radioaktív izotópokkal és más nyomjelző módszerekkel. A folyamatos üzemű diffúziós műveleti egységek matematikai modellezése az a téma, amely jelzi a kutatások új irányát és egyben megnyitja az alkalmazások lehetőségét az elektronikus számítógépeknek a vegyipari műveletekben való alkalmazására.

Egy igen nagy és szerteágazó terület ez, mely a szükséges termodinamikai adatok feldolgozásával és egységes kezelési módszerével foglalkozik oly módon, hogy azok beépíthetők legyenek a gyártás folyamatába. Ezen a területen dolgozó kutatók a Magyar Vegyipari Egyesülés Mérnöki Irodájának szervezése alatt dolgoztak és a SIMUL program keretében tették közzé eddig kidolgozott számítási módszereiket.

A hazai kutatómunka egyik fontos területe a vegyipari reaktortechnika. Az erre vonatkozó kutatómunka elméleti és laboratóriumi kísérleti eredményei szintén jelentősek. Elsősorban az eddigi szakaszos reaktoroknak folyamatos üzemű reaktorokkal történő kicserélése és az ezzel kapcsolatos mérések: tartózkodási időeloszlás meghatározások jelentik azokat a lépéseket, melyek a nemzetközi színvonalhoz való felzárkózást mutatják.

A vegyipari műveletek alapvető kérdései közül a transzportegyenletek és azok együtthatói számításának a kérdése az, ami kiemelkedő. Erre vonatkozólag is beszámolók hangzottak el a Műveleti Munkabizottság előtt és az elért eredményeknek a gyakorlati számításokban való felhasználása is a mindennapi munka megkönnyítését jelenti.

Végül valamennyi vegyipari műveletre vonatkozik, hogy az utóbbi időben előtérbe került azok optimalizálása. Az optimalizálás matematikai módszereken alapszik, elsősorban a megfelelő célfüggvény megállapításán és annak szélső értékének meghatározásán. Az utóbbi években az optimalizálási módszerek annyira elterjedtek és általánossá váltak, hogy úgyszólván minden hazai kutatóhelyen ezeket szervesen beépítik a kutatási programokba.

A kutatóhelyek szervezeti megoszlása

A hazai vegyipari kutatás a Műszaki Kémiai Kutató Intézet megalapításával megtalálta azt a központi kutatóhelyet, mely gazdája és egyben megvalósítója a legszélesebb körű kutatásoknak. Hangsúlyozni kell azonban, hogy a Műszaki Kémiai Kutató Intézet működési területe túlnő a szűkebb értelemben vett vegyipari műveleteken. A Műszaki Kémiai Bizottság keretében létesült Vegyipari Műveleti Munkabizottság az a fórum, mely összefogja valamennyi hazai kutatást ezen a területen. A Munkabizottság kutatóhelyenkénti megoszlása a következő:

akadémiai intézet	7 fő
tanszék, ill. kutatócsoport	9 ,,
ipari kutatóintézet	7 ,,
vállalat	1 ,,
ipari vezetés	2 ,,
összesen:	26 fő

A Munkabizottság tagjainak tudományos fokozatok szerinti megoszlása: a tudományok doktora 5 fő, kandidátus 16 fő, nem minősített 5 fő.

Összehasonlítás a nemzetközi helyzettel

Már a bevezetőben leszögeztük, hogy a felszabadulás után indult oktató- és kutatómunka igen elmaradott kiindulási pontról kezdett fejlődni. A nehéz kezdeti körülmények ellenére az utóbbi két évtizedben kormányunk és az Akadémia támogatásával eljutottunk oda, hogy nyugodtan megállapíthatjuk, körülményeinkhez képest pótoltuk a lemaradást. Egyetemeink ma már biztosítani tudják a megfelelő szintű utánpótlást, kutatóhelyeink pedig az iparral együttműködve olyan témákat oldottak meg, melyek lényegesen előbbre vitték a magyar vegyipart.

Tisztán kell azonban látnunk, hogy a számottevő fejlődés ellenére, a hazai vegyipari műveletek kutatásának nem célja és nem is lehet reálisan az, hogy valamennyi műveletet behatóan tanulmányozzuk. Erőnk és adottságaink nem teszik lehetővé, hogy azonos intenzitással dolgozzunk minden tématerületen. Ezért helyes az az utóbbi években kialakuló álláspont, mely a témák számának csökkentésére irányul. Ezt az irányzatot tovább kell folytatni, mert ma már nyilvánvaló, különösen ezen a területen, hogy számottevő eredményt nem egyedi kutatók érnek el, hanem kutató csoportok, melyekben együtt dolgozik a matematikus, a fiziko-kémikus és a kifejezetten műveleti szakember, aki az ipari megvalósítást is kezében tudja tartani.

Kémiai Közlemények 36. kötet 1971 p. 223—224

A Biomérnöki Munkabizottságnak a mikrobiológiai alapfolyamatokkal és a bioszintézisekkel kapcsolatos munkaértekezlete

HORVÁTH ISTVÁN*
a biológiai tudományok kandidátusa

GÁNTI TIBOR**

(Gyógyszerkutató Intézet, Budapest; ** REANAL Finomvegyszergyár, Budapest)*

A Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztálya által szervezett Biomérnöki Munkabizottság 3. ülését ez év február 10—11-én rendezte azzal a céllal, hogy tájékozódjon az egyes kutatóhelyeken folyó mikrobiológiai alapfolyamatokkal, bioszintézisekkel kapcsolatos kutatásokról.

A munkabizottsági ülés iránt nagy volt az érdeklődés, így a jelentkezéseket csak korlátozott számmal lehetett elfogadni. A téma területén működő kutatóintézetek[1] és gyárak felkérést kaptak arra, hogy adjanak összefoglaló tájékozatást az egyes munkahelyeken folyó kutatási irányokról, azok legfontosabb eredményeiről és előadásukban hangsúlyozzák ki azokat a módszereket, amelyek ezen eredmények eléréséhez vezettek. Nagyszámú előadás bejelentése ellenére minden bejelentett előadás megtartására lehetőséget adott a Bizottság. Az előadók egy része a Munkabizottság javaslatát elfogadva összefoglaló előadásban ismertette az utolsó évek kutatási eredményeit. Így megismerkedhettünk a Gyógyszerkutató Intézetben folyó széles körű antibiotikum és szteroid transzformációs kutatásokkal, és a Chinoin Gyógyszergyárban folyó fermentációs kutatásokkal. Más munkahelyek inkább részletesebb előadást tartottak egy-egy általuk művelt témáról. E témák területén külön ki kell emelni PÓLYA KÁLMÁN penicillin bioszintézisről, UDVARDY ISTVÁNné anyarozs alkaloida fermentációkról, és ZETELAKY ZOLTÁNné poligalakturonázról szóló előadásait. Érdeklődést váltott ki GÁNTI TIBOR előadása, amely a finomvegyszer gyártás biokémiai vonatkozásait foglalta össze, továbbá SIMEK FERENC takarmányfehérje gyártás problémáiról szóló összefoglaló előadása.

Az előadók nagy része — mint ahogy az összefoglalásban látszik — a steril fermentáció területéről tartott előadást. Ezért különleges érdeklődést váltott ki a Budapesti Műszaki Egyetem kutatóinak a műanyag- és ásványolajipar mikrobiológiai korróziós témáival kapcsolatos vizsgálata, amely téma a résztvevők nagy részének számára először hallott, újszerű kérdéseket vetett fel, és talán a legjobban igazolta ilyen jellegű megbeszélések létjogosultságát. A szimpózium eredményeképpen az Intézet és a Gyógyszerkutató Intézet között kooperáció fog kifejlődni, hogy az egyetem által izolált, korróziót okozó baktériumok segítségével a Gyógyszerkutató Intézet biooxidációs kísérleteket végezzen.

A megtartott előadásokkal kapcsolatban élénk vita fejlődött ki. E viták legtöbb esetben részletkérdéseket érintettek, és így összefoglalásuk nem látszik szükségesnek. Egy vita azonban rendkívül termékeny volt: a mikrobiológiai enzim termelések előadásainak elhangzása után a Munkabizottság minden tagja meggyőződhetett arról, hogy e területen a legkülönbözőbb intézetekben rendkívül jó eredménnyel előre haladó kutatómunka található. Számos eljárás került kidolgozásra, amelyeknek megvalósítását részben a kapacitás hiánya gátolja meg, részben pedig az a tény, hogy az enzimtermeléssel foglalkozó kutatóhelyek sokszor nem találják meg azt a megfelelő partnert, akinek a segítségével a felhasználási technológiai kutatásaikat az eddiginél hatékonyabban lehetne megszervezni. Az enzimek gyakorlati kihasználása tekintetében — elsősorban a gyógyszerkutató helyek felé — a Munkabizottság elnöke, HOLLÓ JÁNOS professzor segítségét ajánlotta fel. A jelenlevő gyógyszeripari szakemberek javaslatára e területen HOLLÓ professzor irányításával közös programot fognak kidolgozni. E program kidolgozása azonban célszerűen akkor történhet meg, hogy ha a gyógyszeripar területén folyó kutatási munkák összeegyeztetése, koordinálása és fejlesztési programja a Gyógyszeripari Egyesülés által szervezett bizottságban kialakul.

A Munkabizottság összes résztvevői egyetértettek a Bizottság elnökével, abban, hogy az eddig elért eredmények szerint szocialista viszonylatban a kutatás területén elöl járunk,

és az ipari realizálás megvalósításából számos gazdasági előny származhatna Magyarország számára. Ez annál inkább leszögezhető, mert egyes területeken a kutatások színvonala nyugati export lehetőséget is biztosíthatna. Így rendkívül kívánatosnak látszik ezen a területen dolgozó intézetek és gyárak összefogása, amelyet a Bizottság elnöke az eredményes munka feltételének ítélt meg, biztosítva a Bizottságban résztvevőket arról, hogy a maga és az Akadémia részéről ilyen jellegű programok kidolgozása teljes támogatást élvez.

Kémiai Közlemények 36. kötet 1971 p. 225—226

A Radioanalitikai Munkabizottságnak az elválasztási módszerek újabb eredményeivel foglalkozó ülése

SZABÓ ELEK*
a kémiai tudományok doktora
az MTA Radioanalitikai Munkabizottságának elnöke

GIMESI OTTÓ**

(A Magyar Tudományos Akadémia Központi Fizikai Kutató Intézete, Budapest;*
*** Budapesti Műszaki Egyetem, Általános és Analitikai Kémiai Tanszék, Budapest)*

A Munkabizottság Tatán tartott összejövetelének célkitűzése a radioanalitikában alkalmazott elválasztási módszerek területén elért újabb eredmények ismertetése volt, különös tekintettel az aktivációs analízisre. Az elhangzott tizenhat előadás hűen reprezentálta, hogy a közvetlen műszeres mérő és kiértékelő módszerek mellett milyen nagy az érdeklődés a különböző kémiai elválasztási módszerek iránt. Ez azzal magyarázható, hogy a nagyteljesítményű mérő és kiértékelő módszerek alkalmazása (sokcsatornás analizátor, félvezető detektor és digitális elektronikus számológép) számos összetett minta elemzésénél nem nyújt kielégítő eredményt.

A gyakorlati élet követelményeit az esetek 60—80%-ában csak az aktivációs analízis közvetlen műszeres és roncsolásos módszerének együttes alkalmazásával elégíthetjük ki. A helyesen megválasztott kémiai elválasztás nagymértékben növeli a módszer szelektivitását és érzékenységét.

Az elválasztási műveletekkel szemben támasztott követelmény, hogy a meghatározni kívánt komponenseket olyan csoportokra választja szét, amelyen belül közvetlen műszeres méréssel, illetve kiértékeléssel szelektíve meghatározhatók az egyes komponensek. A kémiai elválasztás mértékét természetesen a méréshez alkalmazott mérőberendezés felbontóképessége, ill. a komponensek nukleáris tulajdonságai határozzák meg. Az elválasztási módszereknél törekedni kell a kivitelezés egyszerűségére, minimális időigényre és az egyes műveletek automatizálhatóságára, amely az aktív anyagok feldolgozásánál lényeges szempont.

Az előadók ismertették a radioanalitikai elválasztásokkal kapcsolatos újabb eredményeket.

Részletesen tárgyalták az aktivációs elemzés területén felhasznált elválasztási műveletekkel kapcsolatban támasztott követelmények elméleti és gyakorlati vonatkozásait [6, 14].

Az extrakción alapuló módszerek alkalmazási területe rendkívül széles körű, amely a módszer egyszerűségének és nagyfokú szelektivitásának köszönhető.

Eredményesen felhasználták a különböző kelát komplex rendszereket a szilicium félvezető anyagok nyomszennyezőinek (pl. Hg, Ag, Cu, Cd, Zn stb.) meghatározásánál [10].

A germánium félvezető kutatással kapcsolatban gyakran szükséges a vékony germánium réteg analitikai vizsgálata. A szennyező komponensek (Au, Cu, Sb, Mo, stb.) elkülönítésére a klasszikus módszerekkel kombinálva kelát extrakciós módszereket alkalmaztak [11]. A radioszelén elválasztására szintén extrakciós eljárást dolgoztak ki [7].

Az aktivációs analitikában csoportos szubsztöchiometriás módszert alkalmaztak higany, réz és ezüst elkülönítésére különböző extrakciós rendszerek segítségével [5]. A kiszorításos szubsztöchiometrikus extrakciós kromatográfia alkalmazásával molibdén, króm és yttrium nyomszennyezőire dolgoztak ki analitikai módszert [4].

A nagy tisztaságú tórium- és cirkóniumvegyületek — amelyek a reaktor- és híradástechnikában kerülnek felhasználásra — nyomszennyezőinek meghatározása (pl. Cu, Cd, Mn, Co, Cr, Zn) a matrix anyagból keletkező nagy intenzitású radioaktív komponensek jelenléte miatt roncsolás-mentes méréstechnikával nem végezhető el. A matrix anyag elkülönítésére az aktiválás előtt papírkromatográfiás módszert alkalmaztak és az ezt követő aktiválás után különböző extrakciós módszerek segítségével történt a radioaktív komponensek elválasztása [8], a γ-spektrometriás kiértékelésnek megfelelő mértékben.

Az aktivációs analízis területén az utóbbi időben előnyösen alkalmazzák a szelektív megkötődésen és az izotópcserén alapuló elválasztási eljárásokat. A módszer kivitelezésére gyors, így különösen a rövid felezési idővel bomló radioaktív komponensek elválasztásánál használható előnyösen [3]

A mikro- és szubmikro mennyiségű réz elválasztására alkáli fémek, vas(III), cink(II) kadmium(II), és cérium(IV) ionok mellől a réz platinakormon történő spontán kiválását használták fel. A reaktorban aktivált cink mellől ^{64}Cu és ^{67}Cu radioaktív izotópokat választottak el 100%-os hatásfokkal [13].

Az atomreaktorok biztonságos működésének érdekében szükséges a lassító, hűtő, ill. reflektorként alkalmazott víz üzemközi ellenőrzése, mivel a szerkezeti anyag korróziója útján pl. Sb, Mn, Zn, Co, Sn, Cr radioaktív izotópjai kerülnek bele, vagy a fűtőelem tokjának meghibásodása során ^{238}U. A radioaktív komponensek elválasztására papírkromatográfiás és extrakciós módszereket alkalmaztak [2].

Elektrokémia módszereket reakciókinetikai mérésekkel kapcsolatos elválasztásokra alkalmaztak, pl. nyomjelzett alkali-jodidokat coulometriásan határoztak meg [9].

A szilícium planár technológiában a félkész termékek foszfor tartalmának meghatározására a minta aktiválása után keletkező ^{32}P radioaktiv izotóp meghatározására autoradiográfiás módszert alkalmaztak. A módszer segítségével 2—5 μm vastagságú rétegben sikeresen határozták meg a foszfor eloszlását [1].

Hordozómentes radioaktív izotópok előállításához ioncserés elválasztási módszereket dolgoztak ki, alkálifémek és alkáliföldfémek elválasztására cirkónium és titán molibdenátokon, ill. Mn-Fe, Co-Fe, Ni-Co, Zn-Cu és Ca-Se elválasztására cirkonium ill. kromfoszfátokon [12].

Az aktivációs analizis területén alkalmazott elválasztások automatizálási lehetőségeivel kapcsolatban részletesen ismertetésre került a Technicon-cég Auto-Analyserének müködése és alkalmazási lehetőségei [5].

A kisteljesítményű számológépeket a neutron generátorral végzett aktivációs analizisnél alkalmazták előnyösen többkomponensű rendszerek alkotóinak egymásmelletti meghatározásánál [15].

Előadók

1. Bereznai Tamás, Egyesült Izzólámpa RT (Bp.)
2. Csada Imréné, MTA Központi Fizikai Kutató Intézet (Bp.)
3. Csajka Mária, MTA Központi Fizikai Kutató Intézet (Bp.)
4. Dogatkin N. N., SzUTA Geokémiai és Analitikai Intézet
5. Elek Antal, MTA Központi Fizikai Kutató Intézet (Bp.)
6. Jakovlev Ju. V., SzUTA Geokémiai és Analitikai Intézet
7. Kiss László, BME Kémiai Technológiai Tsz. (Bp.)
8. Ördögh Mária és Csath Géza, MTA Közp. Fiz. Kut. Int. (Bp.)
9. Pataki László és Beronius Per, ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tsz. (Bp.)
10. Rausch Henrik, Távközlési Kutató Intézet (Bp.)
11. Salamon András, MTA Műszaki Fizikai Kutató Intézet (Bp.)
12. Szirtes László és Zsinka László, MTA Izotóp Intézete (Bp.)
13. Tóth Géza és Füssy Éva, MTA Izotóp Intézete (Bp.)
14. Upor Endre, Mecseki Ércbányászati Vállalat (Pécs)
15. Vass Szabolcs, MTA Központi Fizikai Kutató Int. (Bp.)

Kémiai Közlemények 36. kötet 1971 p. 227—232

Az Egyesült Államokban tett 10 hónapos IREX-ösztöndíjas tanulmányutam

KŐRÖS ENDRE
a kémiai tudományok doktora

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

A Kulturális Kapcsolatok Intézete és a New York-i International Research and Exchange Board (IREX) között kötött csereegyezmény alapján 1970-ben, februártól decemberig, 10 hónapot töltöttem az Egyesült Államokban, időm legnagyobb részét (9 hónapot) az Oregon állambeli Eugene-ban az Oregoni Egyetem Kémiai Tanszékén.

Tanulmányutam célja az volt, hogy tovább mélyítsem oldatkinetikai ismereteimet, elsősorban új módszerek elsajátítása révén, előadásokat tartsak és hallgassak, továbbá megsmerkedjem az amerikai egyetemek oktatási módszereivel.

Az Oregoni Egyetem (University of Oregon) és Kémiai Tanszéke

Az Oregoni Egyetemet 1872-ben alapították és az oktatás csak 1876-ban kezdődött el. Az első évtizedekben főleg nyelvészeti tárgyakat oktattak, és csak a századforduló táján, ill. később alakultak meg a természettudományi, jogi, orvosi, zenei, közgazdasági, nevelési, újságírói, képzőművészeti fakultások.

Igen fontos évszám az egyetem életében az 1900, mivel akkor létesült a Graduate School, vagyis attól kezdve lehetett az egyetemen doktori címet is szerezni.

Az Oregoni Egyetem legnagyobb campusa Eugene-ban van, ahová 1970/71-ben 14 000 hallgató iratkozott be és ezek közül kb. 5000-en a Graduate School-ba.

Az Oregoni Egyetem az utolsó évtizedben különösen gyors ütemben fejlődött. Elsősorban a természettudományos tanszékek bővültek jelentősen mind helyileg, mind létszámilag; néhány év óta működik az egyetemen egy számítógép központ, amely napi 20 órát áll a kutatók rendelkezésére és ott tartózkodásom alatt kezdték el kiépíteni a közvetlen vonalakat egyes laboratóriumok és a központ gépei között. Ugyancsak nemrég létesült a természettudományi kar (Science Faculty) részére egy külön könyvtár.

Az Oregoni Egyetem csak az utolsó 3 évtizedben vált tudományos központtá. Korábban a természettudományos kutatás — Oregon államban — szinte kizárólag az Oregoni Állami Egyetemen (Oregon State University), Corvallisban folyt. Az ötvenes években indult meg az igazán jelentős kémiai kutatás, amikor F. J. REITHEL biokémikus, D. F. SWINEHART és R. M. NOYES fiziko-kémikus professzorok az egyetemre kerültek. Azóta a fejlődés igen nagy ütemű és töretlen. Ma már — a fentieken kívül — számos nemzetközileg is ismert professzor dolgozik a kémiai tanszéken, így V. C. BOEKELHEIDE (szintetikus szerves kémia), S. A. BERNHARD (enzimkinetika), P. H. VON HIPPEL (fizikai biokémia), továbbá már a fiatal generációhoz tartozó G. G. GOLES (kozmokémia), O. H. GRIFFITH (fizikai biokémia), J. E. BALDWIN (elméleti szerves kémia) és M. PHILPOTT (elméleti kémia).

Jelenleg a Kémiai Tanszék 3 részre oszlik: biokémiára, szerves kémiára, fizikai kémiára; a kapcsolat a három részleg között igen szoros és a műszerpark is részben közös. A természettudományos épületekben kapott helyet a Molekuláris Biológiai Intézet (Institute of Molecular Biology) és az Elméleti Tudományok Intézete (Institute of Theoretical Sciences). Több kémia professzor tagja egyik, másik vagy mindkét intézetnek, ami a kutatócsoportok még szélesebb körű együttműködését eredményezi.

A biokémián a fő kutatási irányok a következők: a DNA szerkezete és funkciója, DNA-fehérje komplexek és átvivő RNA, fehérjeszerkezet és funkció, enzimkatalizálta folyamatok mechanizmusa, lipid-fehérje kölcsönhatások, alkaloidok fiziológiai jelentősége és bioszintézise.

A szerves kémiai kutatás még szélesebb spektrumot ölel át: szerkezetvizsgálatok, fiziológiai aktivitás, szintetikus problémák, szerves reakciómechanizmusok, kvantumkémiai

számítások, természetes anyagok kémiája, egyes fiziológiailag aktív vegyületek teljes szintézisére irányuló kutatások (gibberellin sav, tetrodotoxin, echitamin, mavakurin és egyéb indol alkaloidok). Elsősorban a szerves kémiai kutatásokat szolgálják ki a Tanszék nagy műszerei: nagyfelbontású, kettős-fókuszáló tömegspektrométerek (2 db), amelyekhez számítógép és mikrosűrűségmérő készülék csatlakozik, magmágneses rezonancia spektrométerek (5 db.), elektronspin rezonancia spektrométerek (3 db), továbbá röntgendiffrakciós berendezés, gázkromatográfok és számos kisebb optikai és elektrokémiai műszer.

A fizikai-kémia részlegen az alábbi témakörökben folyik kutatás: reakciókinetika (monomolekuláris folyamatok, kétatomos molekulák reakciói, izotópcsere-reakciók, oszcillációs reakciók, biológiai makromolekulák konformációs reakciói, villanófény fotolízis), spektroszkópia (lasersugarak abszorpciója és szóródása, Raman spektroszkópai, kis molekulák tömegspektroszkópiája) kémiai fizika (egyensúlyi és nem egyensúlyi statisztikus termodinamika, exitonok, szénhidrogén molekulák töltésátvitele és vezető állapotai, transzport folyamatok statisztikus elmélete, igen gyors kémiai reakciók elmélete, az optikai forgatóképesség elmélete), kozmokémia (vulkáni és Holdról származó minták neutronaktivációs analízise), fizikai biokémia (fehérjék és nukleinsavak háromdimenziós szerkezete, spinjelzett makromolekulák vizsgálata elektrospin rezonanciával, membrán modellek magmágneses rezonancia vizsgálata).

A Kémiai Tanszék kinevezett oktatóinak (faculty member) száma 26, ebből full professor 16, associate professor 3 és assistant professor 7.

A laboratóriumi gyakorlatok vezetésével és a konzultációkkal (tutorial) részben doktoranduszok (graduate student), részben „post-doctoral" kutatók vannak megbízva.

Az egyetemi tanulmányok az amerikai egyetemeken két részre oszlanak: négy év alapoktatás (undergraduate studies), ez felel meg a mi egyetemeinken az első 4 évnek, és graduate studies, vagyis a M.S. és a Ph.D. címekért folyó tanulmányok. Ez utóbbi során nemcsak kutatómunkát kell végezni és disszertációt írni, hanem — főleg az első két évben — előadásokat hallgatni és vizsgákat tenni. A statisztika szerint az alaptanulmányokat elvégzett hallgatók — akik ezáltal B.S. címmel rendelkeznek — fele továbbtanul a Graduate School-ban. Ezek egy része csak a M.S. címet tudja megszerezni (ennél u.is a vizsgakövetelmények alacsonyabbak) és kb. 3 év után elhagyja az egyetemet. A Ph.D. megszerzésére átlagban 4—5 év szükséges.

A Graduate School-ban töltött évek alatt a hallgató ösztöndíjat kap attól a professzortól, aki mellett dolgozik. Az egyetemi professzorok a legkülönbözőbb forrásból kaphatnak kutatásaikhoz támogatást, pl. National Science Foundation, U.S. Atomic Energy Commission, U.S. Navy, National Health Service. Ezenkívül az egyetem maga is ad korlátozott számban ösztöndíjakat.

Tudományos tevékenységem

R. M. NOYES professzor csoportja oldat- és gázkinetikai, továbbá fotokémiai problémákon dolgozik. Kutatásaik egyik fő területe a kétatomos molekulák közötti gáz- és oldatfázisú reakciók kinetikájának és mechanizmusának a tisztázása, amely egyben további kísérleti alátámasztását adná R. M. NOYES korábban kidolgozott elméletéhez [1—6]. Jelenleg a HBr + + Cl_2 reakcióit tanulmányozzák gázfázisban, valamint a Br_2 + Cl_2 reakciót pedig különböző apoláris oldószerekben. Vizsgálataikhoz spektrofotométerrel egybeépített stopped-flow készüléket használnak, hogy a meglehetősen gyors folyamatokat követni tudják.

A másik fő kutatási irány az oldatfázisú jódcserereakciók vizsgálata, amelyet NOYES professzor már a negyvenes évek közepén kezdett el és kutatásait ezen a területen úttörőnek és alapvetőnek tartják. Az érdeklődés középpontjában az utóbbi években az oldószerhatás tanulmányozása, valamint a szerkezet és a reaktivitás közötti kapcsolat tisztázása állnak [7—10]. Jelenleg poláris mechanizmusú jódcsere-reakciók részletes kinetikai vizsgálata folyik. Az egyik tanulmányozott rendszer az elemi jód és az izo-propil-jodid nitro-benzolban és propilén-karbonátban [11], a másik pedig az elemi jód és a szubsztituált benzhidril-jodidok hexánban [12].

A vezetésem alatt álló munkacsoport — az ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén — is már 10 éve foglalkozik hasonló problémákkal és így nagyon gyümölcsöző volt a személyes tapasztalatcsere. Itthon elért eredményeinkről a Kémiai Tanszék tudományos szemináriumán öt előadást tartottam és NOYES professzorral közösen írtunk egy összefoglaló cikket „Radical and Polar Mechanisms for Exchange of Iodine with Organic Iodides" címmel, amely a közeljövőben fog megjelenni [13].

A fotokémiai kutatás területén jelenleg a hidrogénatom vizes oldatban történő diffúzióját tanulmányozzák egy NOYES professzor által korábban kidolgozott módszerrel (photochemical space intermittency) [14]. A vizsgálatoknak elsősorban biológiai és sugárhatáskémiai szempontból van különös jelentősége.

Érkezésem előtt néhány héttel indult el egy új téma — az oszcillációs reakciók vizsgálata. A kémiai reakcióknak ez a típusa ma egyre inkább az érdeklődés előterébe kerül. Ennek elsősorban az az oka, hogy egyre több oszcilláló reakció válik ismertté különösen a biokémiai folyamatok körében, továbbá a biológiai folyamatok egy része is oszcillációs jellegű. Az oszcilláló reakciók mechanizmusáról ismereteink nagyon hiányosak és így ma még nem tudjuk világosan felmérni jelentőségüket különböző — rendeződésre vezető, valamint információkat tároló, ill. továbbító reakciók szempontjából. Az elsőrendű cél: egyszerű modellreakción feltárni a mechanizmust és tisztázni, hogy a kémiai folyamatok milyen kapcsolata és keresztkapcsolata szükséges ahhoz, hogy a reakció oszcilláló jelleget mutasson. — Ilyen célkitűzésekkel kezdődött el a kutatás ezen a területen. A problémakör érdekessége és általános természettudományi jelentősége miatt ebbe a kutatásba kapcsolódtam be. Egy, a közelmúltban felfedezett oszcillációs reakció — a malonsav cérium-katalizálta bromáttal történő oxidációja [15, 16] — kinetikájának és mechanizmusának vizsgálatán dolgoztam.

Munkám első részében néhány alapvető kérdést tisztáztam. Így megállapítottam, hogy a cérium(III) és bromát között lejátszódó reakció csak szulfátion jelenlétében, erősen savas közegben megy végbe, továbbá, hogy a folyamat — a redoxi potenciálok kis különbsége miatt — egyensúlyra vezet és elemi bróm az egyetlen redukált termék. Ezenkívül tisztáztam hogy az említett reakciót a bromidion milyen koncentrációtartományban inhibiálja és hogy ez az inhibíció hogyan függ az oszcilláló rendszer komponenseinek koncentrációjától. Külön vizsgáltam a hipobromossav és cérium(III) reakcióit is. Az irodalomban fellelhető ellentmondások tisztázása céljából folyamatos éteres extrakcióval izoláltam és papírkromatográfiás szétválasztás után azonosítottam a reakció során keletkező malonsavszármazékokat. Ellentétben Degn — kísérletileg alá nem támasztott — megállapításával — miszerint a reakcióban di- és tribrómszármazékok képződnek [17] — azt találtam, hogy döntő mértékben monobrómmalonsav és kis mértékben (néhány %) monobróm-ecetsav a reakció termékei.

Részletesen tanulmányoztam — az oszcillációs reakció szempontjából igen fontos cérium(IV) és brómmalonsav közötti folyamatot és mértem a bromidképződés sebességét. Megállapítottam, hogy a malonsav a bromát és bromid között végbemenő reakció kinetikáját nem befolyásolja, továbbá azt is, hogy a hipobromossav és a malonsav közötti reakció igen gyors és a reakció terméke monobrómmalonsav.

Ezen vizsgálatok után tértem át magának az oszcilláló reakciónak a tanulmányozására. Elsőként sikerült igazolni a reakció során a bromidion koncentrációjának oszcillációját. Egy periódus alatt két nagyságrendet változik a bromidion koncentráció és ezt jól lehetett követni bromid szelektív egykristály elektróddal. A bromidgörbe karakterisztikus lefutását fel tudtuk használni kinetikai számítások céljára. Az oldat az oszcilláló reakcióelegy redoxi potenciáljának változását volfram elektróddal, cérium(IV)-koncentrációjának változását pedig spektrofotometriásan követtem. Sok kísérletben kétcsatornás kompenzográffal egyszerre regisztráltam a bromidkoncentráció és a redoxi potenciál változását és így további értékes információkhoz jutottam.

Különböző reagenskoncentrációkat alkalmazva méréssorozatokat végeztem a folyamat kinetikai egyenletének megállapítására. Több hőmérsékleten határozva meg a sebességi állandót, kiszámítottam az oszcilláció egyes szakaszaihoz tartozó aktiválási energiákat. Megmértem továbbá az egyes periódusok során felhasznált bromát mennyiségét és megállapítottam, hogy a malonsav cérium-katalizálta brómozási reakciója csak a kezdeti szakaszban mutat oszcilláló jelleget. Külön foglalkoztam a reakció indukciós periódusával és vizsgáltam a reaktánsok hatását az indukció idejére. Megállapítottam, hogy brómmalonsav jelenlétében az oszcilláló reakció indukciós periódus nélkül azonnal megindul, ezzel igazolva, hogy az indukciós periódus alatt a fő reakció a bróm-malonsav képződése. Ez a vegyület bromátból és malonsavból keletkezik és a folyamatot a cérium(IV) ionok katalizálják.

A reakció során keletkező szabad gyököket elektronspin rezonancia és magmágneses rezonancia útján vizsgáltam. Számos mérést végeztem annak eldöntésére, hogy észlelni lehet-e a kémiailag indukált dinamikus magpolarizációt (chemically induced dynamic nuclear polarization) a reakció előrehaladása közben. A malonsavgyök képződését és az oszcillációs reakcióban játszott fontos szerepét közvetve bizonyítani is tudtam.

Kísérleteink alapján fel tudtuk tárni a vizsgált oszcilláló reakció mechanizmusának számos részletét. Valószínűnek látszik, hogy a folyamat négyzetes láncelágazási mechanizmust követ. A közti termékek azonosítása és szerepük tisztázása azonban még egyike a soronkövetkező feladatoknak. A feltételezett mechanizmus alapján kezdjük el a jelenség matematikai leírását.

Az eddigi eredményekkel azonban a téma még távolról sem tekinthető befejezettnek és így megállapodtunk R. M. Noyes professzorral, hogy e témakörben együtt fogunk működni, az újabb eredményekről egymást tájékoztatjuk és azokat közösen publikáljuk. Az oszcillációs reakciók terén elért eredményeinkről két alkalommal számoltam be az ottani Kémiai Tanszék

tudományos szemináriumán, továbbá előadást tartottam a témakörről a Georgetown University-n (Washington, D. C.) és a Louvain-i Egyetemen (Belgium).

Kutatásaink eredménye előadásra kerül az Amerikai Kémiai Társaság tavaszi, Los Angeles-ben sorrakerülő konferenciáján. Eddigi eredményeinket a közeljövőben publikáljuk [18].

A kutatómunkámban NOYES professzor minden téren készségesen segített. Használhattam nemcsak a csoport műszereit, hanem a Kémiai Tanszék bármely műszerét. Egyes speciális — elsősorban méréstechnikai — problémákban más kollégák is segítségemre voltak.

Eugene-i tartózkodásomat felhasználtam arra is, hogy alaposan megismerkedjem az amerikai oktatási rendszerrel is. Rendszeresen eljártam R. M. NOYES professzor General and Inorganic Chemistry, valamint Dr. G. GOLES Physical Inorganic Chemistry előadásaira. Részt vettem egy doktorjelölt javasolt tudományos témáinak vitáján (proposal), továbbá egy doktori szigorlaton.

Mindezekből megállapítottam, hogy a kémiai alapképzés hazai színvonala nem marad el az Eugene-itől, azonban a doktorjelöltekkel szemben támasztott követelmények és a doktorjelöltek felkészültsége jobb, mint ahogy nálunk tapasztaltam. A jól felszerelt laboratóriumok mellett, a minden számottevő folyóiratot és könyvet tartalmazó könyvtárak és a kitűnően kiépített információs szolgálat igen jó feltételeket biztosít a fiatal kutatók munkája számára.

A Kémiai Tanszéken gyakran fordultak meg amerikai és külföldi vendégprofesszorok és hetenkénti tudományos szemináriumok (magam 24-en vettem részt) szorosan hozzátartoztak a Tanszék életéhez. Néhány érdekesebb előadás címét az alábbiakban közlöm:

C. WALLING (University of Utah): New aspects of peroxide chemistry;
J. W. LINNETT (Cambridge, Anglia): Electron spectra of molecules;
R. J. GILLESPIE: (Mc Master University, Hamilton, Ontario, Kanada). Recent developments in the chemistry of superacid systems;
CH. WILKINS (University of Nebraska): Styrene ion-molecule reactions;
B. MEYER (University of Washington): Electronic spectra of molecules in matrices;
H. MORAWETZ (Polytechnique Institute of Brooklyn): Reactions of polymers;
S. CRISTOL (University of Colorado): Electrophilic additions to olefins and cyclopropanes;
D. M. GRANT (University of Utah): Carbon-13 magnetic resonance and molecules structural studies;
F. FRANKS (Unilever Res. Lab., Anglia): The role of apolar and polar hydration in promoting solute-solute interactions in chemical and biochemical systems;
S. AŠPERGER (Boris Kidrič Inst., Zágráb): π-Bonding effects of the directing ligands in replacement reactions of Co(III)-complexes;
A. RASSAT (Center for Nuclear Studies, Grenoble): Chemistry and ESR of nitroxide free radicals.

A tanszéki szemináriumokon (departmental seminar) kívül voltak külön fizikai-kémiai, szerves kémiai és biokémiai szemináriumok, továbbá az egyes kutatócsoportok részére csoportszemináriumok (group seminar) is.

Látogatásaim más egyetemeken

1. *Oregon State University, Corvallis.* Három alkalommal látogattam el Corvallisba az Oregon State University Kémiai Tanszékére. Az első látogatásomra azért került sor, mert személyes kapcsolatot kívántam felvenni T. H. NORRIS professzorral, aki sokat foglalkozott izotópcsere reakciókkal és töltésátviteli komplexek tanulmányozásával. Mélyreható eszmecserét folytattunk a töltésátviteli komplexek vizsgálati módszereiről és az eredmények értelmezésében mutatkozó nehézségekről. Ezután végigvezetett a fizikai-kémiai és szervetlen kémiai laboratóriumokon és így módom nyílt — legalábbis nagy vonalakban — megismerni az ott folyó kutatásokat. Ezek közül R. W. HEDBERG professzor elektrondiffrakciós vizsgálatait tartottam a legjelentősebbnek.

Második alkalommal R. J. GILLESPIE professzor (McMaster University, Hamilton, Ontario, Canada) előadására utaztam Corvallisba. A szupersavak kémiájában elért legújabb eredményeiről tartott egy összefoglaló előadást. Az előadás után hosszabban beszéltem GILLESPIE professzorral és így részleteiben is megismerkedtem a tanszékén folyó szervetlen kémiai kutatásokkal.

Októberben jártam harmadszor Corvallisban, mert NORRIS professzor felkérésére „Iodine charge-transfer complexes" címmel előadást tartottam. Az előadást igen élénk vita követte, amelyből ismételten kiderült, hogy mennyire az érdeklődés középpontjában van a töltésátviteli (charge-transfer) komplexek kémiája.

Az előadás után hosszabb kötetlen beszélgetést folytattam több kémia professzorral, többek között a tavaly nyáron a Magyar Tudományos Akadémia meghívására Magyarországon járt HEDBERG professzorral is.

2. *University of California at Santa Cruz.* 1970. június 23—26-a között részt vettem a „13. Reakciómechanizmusok" konferencián a kaliforniai Santa Cruz egyetemén. A konferencián kb. 200 meghívott kémikus vett részt. A konferencián a következő témakörök kerültek megtárgyalára:

1. Additions to bent σ-bonds
2. Pseudorotation
3. Solvolysis mechanisms
4. Organic photochemistry
5. Organometallic mechanisms
6. New Instrumental methods (photoelectron and ion cyclotron resonance spectroscopy).

Ezenkívül szűkkörű (10—20-személyes) kollokviumot is rendeztek a szolvolízis reakciók és a Meisenheimer-komplexek tárgykörében. A konferencia ideje alatt lehetőségem nyílt megnézni a Kémiai Tanszék egyes laboratóriumait. Beszéltem M. BUNNETT professzorral, a Tanszék vezetőjével, akinek a laboratóriumában elsősorban szerves reakciómechanizmus vizsgálatok folynak, továbbá Dr. M. BARNASCONI-val, aki a Meisenheimer-komplexek képződését tanulmányozza „stop-flow" és „temperature jump" módszerrel. — A konferencia alatt számos igen hasznos tudományos diszkussziót folytattam többek között L. J. ANDREWS, R. M. KEEFER profeszorokkal (University of California at Davis), továbbá Dr. K. L. MARSIval (California State College, Long Beach), Dr. S. I. MILLER-rel (Illinois Institute of Technology, Chicago) és Dr. J. R. MOHRIG-gal (Carleton College, Northfield, Minn.).

Santa Cruz-i tartózkodásom alatt felkerestem a Durrum Instrument Corporation, Palo Alto-i műszergyárát, ahol megmutatták a gyors reakciók követésére alkalmas, legújabban kifejlesztett — „stop-flow" és „temperature jump" — készülékeiket.

3. *University of California at Davis.* R. M. Keefer professzor meghívására — már útban hazafelé — meglátogattam a Davis-i Egyetem Kémiai Tanszékét. Végignéztem a Tanszék fizikai-kémiai kutatásokkal foglalkozó laboratóriumait, majd hosszabb beszélgetést folytattam KEEFER és ANDREWS professzorokkal a molekulakomplexek reakciókinetikai szerepéről, és kölcsönösen tájékoztattuk egymást legújabb eredményeinkről. A Tanszéken igen jelentős kutatás folyik a halogénezési reakciók terén.

4. *Georgetown University, Washington, D.C.* L. C. W. BAKER professzor felkérésére előadást tartottam a Georgetown University Kémiai Tanszékén „Oscillating chemical reactions' címmel, Eugene-ban végzett kutatásaimról. Az előadás — a témakör újszerűsége miatt — igen nagy érdeklődést váltott ki, és közel egy-órás diszkusszió követte.

Az előadás előtt BAKER professzor, a Tanszék vezetője végigvezetett a kutatólaboratóriumokon és részletesen ismertette a heteropolivegyületek területén folyó kutatásaikat.

5. *Louvain-i Egyetem (Université Catholique de Louvain, Belgium).* A. BRUYLANTS professzor meghívására egy napot töltöttem a Louvain-i Egyetem Kémiai Tanszékén. BRUYLANTS professzor csoportja már évek óta tanulmányozza azt a problémát, hogy milyen szerepet játszanak a reaktánsok között kialakuló molekulakomplexek egyes szolvolitikus reakciókban. Hasonló problémával mi is foglalkoztunk és ezért kértek fel, hogy ismertessem ilyen irányú kutatásainkat. Délelőtt „Correlation between iodine exchange and iodination reactions. Association Self-Catalysis" címmel, délután pedig „A reaction showing periodic behaviour in time and space" címmel tartottam előadást.

2. *Mons-i Egyetem (Centre Universitaire l'État, Mons, Belgium).* Dr. J. J. TONDEUR docens meghívására látogattam el a Mons-i Egyetem Fizikai-Kémiai Tanszékére, ahol megbeszélést folytattam TONDEUR docenssel és munkatársaival egy esetleges együttműködésről a molekulakomplexek kutatása területén. A Tanszéken elsősorban a (π, π)-típusú töltésátviteli komplexek optikai sajátságait vizsgálják és foglalkoznak szilárd molekulakomplexek paramágnességével és ESR vizsgálatával is.

IRODALOM

1. R. M. Noyes, J. Am. Chem. Soc., **88,** 4311 (1966)
2. R. M. Noyes: J. Am. Chem. Soc., **88,** 4318 (1966)
3. R. M. Noyes: J. Chem. Phys., **47,** 3097 (1967)
4. R. M. Noyes: J. Chem. Phys., **49,** 3741 (1968)
5. R. M. Noyes: J. Chem. Phys., **48,** 323 (1968)
6. P. Goldfinger, R. M. Noyes és W. Y. Wen: J. Am. Chem. Soc., **91,** 4003 (1969)
7. M. Nakashina, C. Y. Mok és R. M. Noyes: J. Am. Chem. Soc., **91,** 7635 (1969)
8. M. Nakashima és R. M. Noyes: Int. J. Chem. Kinetics, **1,** 391 (1969)
9. D. W. Hamilton és R. M. Noyes: J. Am. Chem. Soc., **91,** 1740 (1969)
10. W. J. Muizebelt és R. M. Noyes: J. Am. Chem. Soc., **92,** 6012 (1970)
11. S. G. S. Stafford és R. M. Noyes: (még nem közölt eredmények)
12. J. A. Hemmingson és R. M. Noyes: (még nem közölt eredmények)
13. R. M. Noyes és E. Kőrös: Acc. Chem. Res. (megjelenés alatt)
14. S. A. Levison és R. M. Noyes: J. Am. Chem. Soc., **86,** 4525 (1964)
15. A. M. Zsabotyinszkij: Biofizika, **9,** 306 (1964)
16. A. M. Zsabotyinszkij: Dokl. Akad. Nauk, SSSR, **157,** 392 (1964)
17. H. Degn: Nature, **213,** 589 (1967)
18. R. J. Field, E. Kőrös és R. M. Noyes: J. Am. Chem. Soc. (megjelenés alatt)

Kémiai Közlemények 36. kötet 1971 p. 233–236

KÖNYVBÍRÁLATOK

ERDEY-GRÚZ TIBOR: *Transzportfolyamatok vizes oldatokban.* Akadémiai Kiadó, Budapest 1971. 465 oldal.

Igen örvendetes, hogy az Akadémiai Kiadó gondozásában olyan monográfiák jelennek meg magyar nyelven, amelyek a kémiának egy-egy, az elmélet és a gyakorlat szempontjából kölcsönösen fontos részterületéről adnak a szakembereknek korszerű és mély áttekintést. ERDEY-GRÚZ akadémikusnak, az elektrokémia legjártasabb hazai ismerőjének és eredményes munkásának legújabb könyve egyik sikeres állomása ennek a folyamatnak.

A vizes oldatok még ma is a technológiai folyamatok és elméleti kutatási modellek fő alapmédiumai, adott hőmérsékleti, nyomás- és összetételi körülmények között a bennük végbemenő impulzus és anyagtranszport a fő meghatározó tényezői az oldatbeli fizikai folyamatoknak és kémiai reakcióknak. Az oldatokon belüli belső átrendeződések és folyamatok lényegére vonatkozó beható ismeretek tehát alapvetően fontosak a szakemberek számára azok tudatos irányítása szempontjából.

Szerző monográfiájában kizárólag a vizes oldatokkal foglalkozik és kihagyja vizsgálódásai köréből a nemvizes oldószereket, vagy az azokat is tartalmazó rendszereket; úgyszintén a hővezetési folyamatokat elhagyva csakis a viszkózus folyási, diffúziós és elektromos vezetési folyamatok lényegére vonatkozó legkorszerűbb ismereteinket foglalja össze. Ez a viszonylag ugyan korlátozottabb, de az oldatokban végbemenő anyagi átalakulások szempontjából mégis éppen a legfontosabb tényezőket felölelő tárgyválasztás csak javára vált a műnek, mert így lehetőség nyílott megfelelő terjedelemben a legszükségesebb ismeretanyag jóhatásfokú összegezésére, a ma már óriásira nőtt kísérleti és elméleti irodalmi anyag szinte dzsungelében egy igen módszeres és színvonalas szelektáló és ugyanakkor szintetizáló munka útján. A nem vizes oldatok hasonló színvonalú és mélységű tárgyalása esetén legalább is egy, a jelenlegivel azonos terjedelmű, második kötet vált volna szükségessé, vagy a csak a vizes oldatokkal kapcsolatos anyag tárgyalásának mélysége és színvonala szenvedett volna csorbát.

A könyv 5 fejezetre tagozódik. Az első fejezetben a szerző részletesen foglalkozik a szabad vízmolekula, a jég és a cseppfolyós víz szerkezetével kapcsolatos korszerű elméletekkel és modellekkel (kvarc-tridimit elmélet, hibahely elmélet, víz-hidrát elmélet, váltakozó rajok elmélete stb.), ill. általánosságban vizsgálja az oldott molekulák és ionok hatását a víz szerkezetére. A második fejezet a folyadékok, folyadékelegyek, ill. főképpen az elektrolitoldatok viszkozitásával és annak a hőmérséklet, nyomás és összetétel megváltozásának hatására bekövetkező eltolódásával kapcsolatos jelenségeket és értelmező elméleteket tárgyalja. A harmadik fejezet a folyékony közegben végbemenő diffúzióval foglalkozik, tárgyalja ennek alapvető hidrodinamikai, kinetikus és termodinamikai elméleteit, és az oldott nemelektrolitok, elektrolitok, azok elegyei, ill. az oldószer öndiffúziós folyamatait veszi részletes vizsgálat alá. A negyedik fejezet az elektromos vezetéssel összefüggő jelenségeket és folyamatokat teszi beható tanulmányozás tárgyává. Foglalkozik az elektrolitikus vezetőképesség, átviteli szám és ionmozgékonyság általános összefüggéseivel, az elektrolitikus vezetés különböző elméleteivel, a prototrop ionvezetés elméletével, az ionok közötti elektrosztatikus kölcsönhatás elméletével, a gyenge és erős elektrolitok sajátságaival, a vezetőképességnek különböző hatásokra (koncentráció, térerősség, hőmérséklet, nyomás, mágneses tér stb.) bekövetkező megváltozásaival, ill. annak értelmezésével, elektrolit és nemelektrolit adalékoknak az elektrolitikus vezetőképességre gyakorolt hatásával és mindezeknek korszerű elméleti és kísérleti bizonyítékaival. A függeléknek nevezett ötödik fejezetben szerző a három általa szemügyre vett fő transzportfolyamat végbemenetelét és mozgató rugóit interpretáló két alapvető elmélet, az erős elektrolitok elmélete és a hidratáció elmélete beható vizsgálatával foglalkozik.

A könyv különös értéke, a tárgyválasztás speciális érdekessége és fontossága mellett, az egyes fejezetek, ill. a részfejezetek végén megadott igen bő, a lehetőségekhez képest az adott keretben teljességre törekvő, egészen a legutóbbi időkig feldolgozott irodalmi anyag

felsorolása, ill. az igen érthető stílus és nyelvezet, és az adott terjedelmi lehetőségek mellett igen szerencsés anyagelrendezés és beosztás.

Magyar nyelven hasonló munka mindeddig még nem jelent meg, ebben a vonatkozásban szerző munkája értékes és uttörő, igen sikeres kezdeményezés, amelynek értéke azonban feltétlenül figyelemre méltó a külföldön már eddig megjelent, hasonló tudományterületet felölelő monográfiák vonatkozásában is; lévén azok vagy szűkebb területet átfogóak, ezért speciálisan csak azzal a szűkebb területtel foglalkozó szakembereknek hajtanak valóban hasznot; vagy szélesebb területet ölelnek fel, akkor viszont nem tudnak általános érdekű és fontosságú kérdéseket sem olyan mélységben tárgyalni, mint ahogy azt azok fontossága megérdemelné. Szerző műve e kettő között közbülső helyet elfoglalva igen szerencsésen ötvözi a tudományterület számára legfontosabb ismeretek optimális mélységét az igen érthető és didaktikus alapossággú— és helyesen, talán célú — stílussal, ami igen hasznossá teszi a művet a tudományterület gyakorló művelőinek, de a tudományterületre történő behatolást célul tűző fiatalabb szakemberek számára is, és — feltétlenül — azok számára is, akik ugyan az elméleti, vagy alkalmazott fizikai kémia más szakterületein — reakciókinetika, komplexkémia, termodinamika stb. — munkálkodnak, de korszerű és mély ismeretekkel kell rendelkezniök oldatmodellrendszereik belső szerkezetét illetően.

BERECZ ENDRE

V. GUTMANN E. HENGGE: *Allgemeine und anorganische Chemie.* Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1971. 362 oldal.

A szerzők munkájuk indokolásaképpen az előszóban kiemelik, hogy amíg a haladók tanulmányait szolgáló német nyelvű szervetlen kémiai tankönyv bőven lelhető, addig az általános és szervetlen kémiai alaptanulmányok céljait szolgáló korszerű és áttekinthető terjedelmű tankönyvben hiány mutatkozik. Hozzátehetjük ehhez még, hogy ilyen jellegű tankönyvekben világszerte hiány van — pl. magyar nyelvűben is — annak ellenére, hogy ez éppen a tanulmányaikat kezdő hallgatók, a felsőfokú és egyetemi szintű kémiai alapoktatás szempontjából jelent hátrányos helyzetet.

Az ismeretek rohamos fejlődése, az anyagszerkezeti és a fizikai-kémiai szemléletnek a szervetlen kémiában való térhódítása, a szilárdtestek speciális mechanikai, elektromos és mágneses tulajdonságainak nagymértékű és rendkívüli jelentőségű ipari felhasználása és az új szerkezeti anyagok kutatása a szervetlen kémiának az eddigieknél szélesebb spektrumú elméleti megalapozását kívánja meg, még a kezdők tanulmányainak szintjén is. Úgy is fogalmazhatnánk, hogy a szervetlen kémia rohamos fejlődése szükségképpen magával vonja az általános kémia tárgykörének átalakulását is. A könyv jól illusztrálja ezt, valamint azt is, hogy az általános kémia és a szervetlen kémiai alapismeretek tárgyköre egyre kevésbé differenciálható.

A könyv első fejezetében a szervetlen kémia elméleti megalapozásához szükséges minimális fizikai-kémiai ismeretek mellett nagyobb részt a szerkezeti kémia alapproblémájával, a kémiai kötés tulajdonságaival foglalkozik, olyan szemlélettel, mely híven tükrözi a kvantumkémiának, valamint a modern szerkezetkutatásnak eredményeit. E fejezetben súlyt helyeznek a szerzők az anyagszerkezeti ismeretekből az anyag tulajdonságaira levonható, általánosító következtetésekre és összefüggésekre. Ennek illusztrálására bőven került sor a második és harmadik fejezetben, mely a részletes szervetlen kémiát tárgyalja. Külön kiemelendő értéke a könyvnek a szervetlen kémia tárgyi ismeretanyagának gondos szelekciója, melynek eredményeképpen az elemek és a vegyületek összeségéről az olvasó átfogó és korszerű képet kap.

A könyv bemutatását és a recenzió olvasója által is felülbírálható értékelést elősegítheti a rövid tartalmi ismertetés. Néhány oldalas bevezető foglalkozik a kémia és a többi természettudományi ág kapcsolatával, az anyag és az atom fogalmának történeti fejlődésével. Mintegy 25 oldalas alfejezetben kerül sor az atomszerkezet és a periódusos rendszer tárgyalására, éspedig adatszerű közlés formájában, a történeti fejlődés — véleményem szerint gyakran inkább zavart okozó — bemutatása nélkül. Az olvasó az atom szerkezetéről kvalitatív jellegű — de korszerű — képet kap. A kémiai reakcióval foglalkozó alfejezetben a relatív atomtömeg, a molekulatömeg, képletsúly, a sztöchiometria, a reakcióentalpia és a kötéserősség, a reakciósebesség és a kémiai egyensúly rövid tárgyalására kerül sor, összesen mintegy 15 oldalon. A kémiai kötésről szóló 30 oldalas részben az ionos kötés, ionrádiusz, ionizációs energia, elektronaffinitás, a kovalens kötés, a molekulaorbitálok, a hidrogénmolekula, a hipotetikus héliummolekula, a fluormolekula, a HF-molekula, a kovalens rádiusz, a hibridizáció és a molekulák sztereokémiája, pi-kötés, az N_2-nek és az O_2-nek molekulaorbitáljai, az elektro-

negativitás, a molekula dipol jellege, a többcentrumú kötés, a fémes kötés elmélete, a félvezető típusok tárgyalására kerül sor. A következő 40 oldalas, az anyag állapotával foglalkozó alfejezet tárgyköre a fázis-szabály, a gáz- és folyadék halmazállapot, állapotegyenletek, gázelegyek, oldás és tenziócsökkenés, a híg oldatok törvényei, desztilláció, valamint a szilárd halmazállapot jellemzői: kristályszerkezet, rácsenergia, Madelung-állandó, állapotdiagram, ötvözetek, reális kristályok, amorf állapot, kolloid állapot. Az elektrolitokkal foglalkozó 23 oldalas alfejezet tartalma: oldószerek elektrolitos disszociációja, ionpárok, oldhatóság és oldhatósági szorzat, sav-bázis-funkció, pufferoldatok, indikátorok, sav-bázis titrálás, nemvizes oldószerek, ioncserélők. A következő 15 oldalas rész az oxidációszámmal, a redoxreakciókkal, az elektrolízissel, az elektródpotenciállal, a koncentrációs elemmel, a redoxipotenciállal és a diszproporciós reakciókkal foglalkozik. A soronkövetkező 5 oldalas részben az anyag mágneses tulajdonságainak tárgyalására kerül sor. Végül az első fejezet utolsó alfejezetét, 13 oldalban, a koordinációs kémia alapjainak tárgyalása zárja: donor-akceptor komplex, kelát, komplexek nomenklatúrája, sztereoizoméria, oldatok koordinációs kémiája, hibridizáció komplexekben, ligandum-tér elmélet, oktaéderes és tetraéderes komplexek.

A második, 105 oldalas fejezetben az s-, és a p-elemek és vegyületeik, a harmadik, 85 oldalas fejezetben pedig a d-, és az f-elemek és vegyületeik tárgyalására kerül sor. Az igen tömör, összefoglalásszerű fogalmazás, a fizikai és kémiai tulajdonságokat szemléltető táblázatok, a szerkezeti ismeretek, valamint a tulajdonság-függvények felhasználása, a tárgyi ismeretek kritikai kiválogatása jellemzi e fejezeteket, amelyek korszerűségükkel és áttekinthetőségükkel az olvasónak számos, többszörös terjedelmű szervetlen kémiai könyvnél többet nyújtanak.

A szerzők a bevezetőben hangsúlyozzák, hogy e könyvet nem önképzéshez szánják elsősorban, hanem az általános és szervetlen kémiai előadásaik összefoglalását szolgáló segédeszköznek. Ilyen szellemű tankönyv — véleményem szerint — igen hasznos segédeszköz lehet nemcsak a kémikusok, kémia tanárok és vegyészmérnökök bevezető tanulmányaihoz, hanem egyéb szakok: fizikusok, biológusok, geológusok, és különböző mérnökök kémiai képzését is jól szolgálhatná.

Örömmel üdvözölhetjük V. Gutmann és E. Hengge professzorok könyvét, mely felfogásával kiutat mutat az egyre növekvő terjedelem miatt lassan használhatatlanná váló tankönyvek és szakkönyvek erdejéből. A könyv nagy érdeklődésre tarthat számot és gyümölcsöző hatást fejthet ki a német nyelvterületen kívül is.

Csákvári Béla

Moser Miklós: *Kerámiai kötésű köszörűszerszámok.* Akadémiai Kiadó, 1971. 147 oldal.

A Szilikátkémiai Monográfiák értékes sorozat 11. köteteként megjelent mű témaválasztása szerencsés és időszerű. A köszörüléssel való felületmegmunkálás a korszerű gépgyártástechnológiában fokozódó mértékben nyer alkalmazást, helyettesítve sokszor az esztergálást, marást, gyalulást, hántolást. A klasszikus forgácsolás évtizedek alatt kialakult elméletéhez képest azonban a köszörülés elmélete még fejlődő és a meglevő ismeretek is nehezen hozzáférhetők. Jellemző, hogy a mű 100 tételt tartalmazó irodalomjegyzéke egyetlen összefoglaló munkára vagy ismertetésre sem utal és nem is utalhat.

A történeti áttekintés és a köszörűszerszámok rövid általános jellemzése után rátér az elektrokorund szemcsék igen részletes (elhasználódás, mikroszövet, kémiai és mineralógiai felépítés, vizsgálat) és a szilíciumkarbid (karborundum), valamint néhány újabban bevezetésre került szemcseanyag rövidebb ismertetésére. Részletesen foglalkozik a kerámiai kötőanyagokkal, azok vizsgálatával, a kötőanyaghidakkal és a köszörűszemcse-kötőanyag-levegőpórus fázishatár tulajdonságaival. Gyakorlati jelentőségű a köszörűszerszámok minősítésére vonatkozó fejezet. Végül az utolsó fejezet a köszörülés kémiájára vonatkozó, ma még kialakulóban levő ismeretanyagot foglalja össze.

A monográfia legnagyobb értéke úttörő jellege. A szétszórt irodalmi anyag alapján logikus felépítésű egységes egészet képez, amelybe be vannak foglalva a szerző saját vizsgálati eredményei is. Tárgyalásmódja világos, ábraanyaga szép kivitelű és jól összeválogatott. Figyelemre méltó az újabb vizsgálati módszerekkel (mikroszonda, akusztikus vizsgálatok) elért eredmények ismertetése.

Összefoglalólag megállapítható, hogy a monográfiát egyaránt haszonnal tanulmányozhatják a köszörűszerszámok előállítói és használói, vagyis a kerámikus szakemberek és gépgyártástechnológusok.

Beke Béla

International Compendium of Numerical Data Projects. Produced by CODATA. Springer-Verlag, Berlin—Heidelberg—New York 1969. 295 oldal.

A kémia, fizika és technológia tudományterülete újabban egyre szerteágazóbbá válik. Ha valaki legalább saját kutatási területén jól tájékozott kíván lenni, rengeteg összefoglaló közleményt és a legkülönbözőbb helyekről származó adatot kell tanulmányozzon, ami rengeteg időt vesz igénybe. A tájékozatlanság elleni küzdelem számottevő időt emészt fel, amelyet eredetileg magára a kutató munkára fordíthattak.

A kutatómunkát kívánja a jelen Kompendium elősegíteni, amennyiben megkísérli, hogy választ adjon a következő, általános kérdésekre.

Milyen kritikailag értékelt adatgyűjtemény áll rendelkezésre, milyen központok vagy szervezetek közölnek vagy segítik elő ilyen adatok közlését folyamatos módon, milyen nemzeti programok léteznek, amelyek anyagilag segítik és támogatják az adatgyűjtő munkát és milyen irányelvek állnak világszerte az adatgyűjtők rendelkezésére, amelyek elősegítik, hogy az általuk összeállított anyag használható is legyen.

A kompendium 6 fejezetre oszlik: Az első fejezetben a nemzetközi adatgyűjtő programok és nemzeti CODATA bizottságok vannak felsorolva, a második fejezet pedig a különböző tudományterületekkel foglalkozó központokról nyújt tájékoztatást.

A harmadik fejezet a következő témákat tárgyalja: *Nukleáris sajátságok* (általános nukleáris sajátságok, neutronok tulajdonságai, nukleidok tulajdonságai, indexek). *Atomos és molekuláris sajátságok* (atomos tulajdonságok, beleértve a spektrumokat is, molekuláris tulajdonságok, beleértve a spektrumokat is, infravörös és mikrohullámú spektrumok, Raman spektrumok, elektronspektrumok (ultraibolya és látható), tömegspektrumok, NMR spektrumok, egyéb atomos és molekuláris sajátságok, indexek a gyűjteményekhez). *Szilárd állapot* (krisztallográfiás, ásványos, elektromos, mágneses és egyéb tulajdonságok). *Termodinamikai és transzport sajátságok* (beleértve a termofizika és oldatokkal kapcsolatos tulajdonságokat, indexek a gyűjteményekhez). *Kémiai kinetika, gázkromatográfiás adatok, optikai tulajdonságok* (optikai forgatóképesség, szteroidok, triterpének, aminosavak, alkaloidák).

A kompendium 3. fejezetének legfontosabb része a következő címszavak szerint tagozódik: 1. Szervezet, 2. Terület, 3. Analízis, 4. Közlemények. Az első címszó alatt rövid információt találunk a szervezetről, amelynek vezetésével a munkát végezték, a második a tárgyalt terület, a vonatkozó sajátosságok, esetleg a változók tartománya, valamint a feldolgozott időszakasz. Az „Analízis" keretében tények és megfigyelések tükrében kívánja a gyűjtő célját bemutatni munkája eredményeinek értékelésével. „Közlemények" címszó alatt információt találunk a közlemény forrására és annak költségeire vonatkozóan.

A negyedik fejezetben a kompendium felsorolja azokat az újabb, valamint másodlagos központokat, amelyeknek nem állt elegendő idő rendelkezésre, hogy eredményeiket a köz számára hozzáférhetővé tegyék. Ezek közül néhány rövidesen adatokat tartalmazó táblázatokat közöl. Mások viszont azzal foglalkoznak, legalábbis kezdetben, hogy különböző területekre vonatkozó cikkekről teljes bibliográfiai gyűjteményt állítsanak össze. A főbb témákat csupán megemlítjük:

Másodlagos centrumok nukleáris adatok gyűjtésére, kolloid és felületi tulajdonságok gyűjtésére, továbbá egyéb speciális központok (nagynyomás, radiokémia, fémek és ötvözetekben lejátszódó diffúziós folyamatok, acélolvadékok egyensúlyi állandói, polimerek molekulasúlya, elektrolitoldatok).

Az ötödik fejezet kézikönyveket sorol fel csupán a szükséges adatok megadásával, kritikai értékelés nélkül. A hatodik fejezet (fizikai mennyiségek, egységek és képletek, legfontosabb fizikai állandók, nomenklatúra és egyéb kapcsolatos adatok) áttekintést nyújt azokról a nemzeti és nemzetközi szervezetekről, amelyek vezetőszerepet játszanak a nemzetközi tudományos életben a címben említett tématerületeken. A legfontosabb eredmények szintén fel vannak sorolva.

A kötetet részletes szerzői és tárgy indexek egészítik ki.

Nagy örömmel üdvözöljük az ICSU-Codata kompendiumot, amelyet minden könyvtár és természettudományokkal foglalkozó kutatóintézet figyelmébe ajánlunk, mivel ez a kiadvány nélkülözhetetlen mind a tudományban mind az iparban. Hatalmas információs anyagot tartalmaz, ami jelentős segítséget nyújt a kutatómunkában.

Végezetül idézni szeretnénk néhány sort Frederick D. Rossininak, az ICSU-CODATA elnökének előszavából, amely tökéletesen megvilágítja a CODATA és a kompendium célját: „A CODATA (Committee on Data for Science and Technology), melyet a Tudományos Uniók Nemzetközi Tanácsa (ICSU) 1966-ban létesített, azt a fő feladatot kapta, hogy világméretekben segítse elő és támogassa a tudomány és technológia szempontjából érdekes és fontos anyagokról kompendiumok és más kritikailag összeválogatott számadat-gyűjtemények összeállítását és terjesztését."

LÁNG LÁSZLÓ

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója

Műszaki szerkesztő: Helle Mária

A kézirat nyomdába érkezett: 1971. VI. 14. – Terjedelem: 9,8 (A/5)

71.71980 Akadémiai Nyomda, Budapest – Felelős vezető: Bernát György

СОДЕРЖАНИЕ

Доклады

Ластити, Р.: Зависимости между химическим строением комплексов клейковины и их реологическими свойствами 129

Кафка, К.: Метод измерительных альтераций для быстрого определения химического состава пищевых продуктов на основе измерения физических постоянных 141

Ашвань, А.: Дрожжевые грибы, вызывающие биологическую инстабильность вин, и борьба с ними 149

Кёрменди, Л., Рейнер, Х. и *Гантнер, Дь.:* Биохимическое и пищевоаналитическое значение изозимов трансаминаз, присутствующих в мускульных тканях убойного скота 161

Бажа, Дь. и *Бек, М.:* Автокатализ—автоингибирование, самокатализ — самоингибирование: специфические кинетические влияния реагентов и продуктов реакции 167

Парфитт, Г. Д.: Характеристика окисных поверхностей 185

Обзоры

Бургер, К.: Значение смешанных комплексов в аналитической химии 197

Новости Отделения 215

Отчеты

Ласло, А.: Отечественные достижения в области процессов и аппаратов химической промышленности 219

Хорват, И. и *Ганти, Т.:* Оценка работ, связанных с основными процессами микробиологии и биосинтезами, на заседании Рабочей Комиссии Биоинженеров 223

Сабо, Э. и *Гимеши, О.:* Заседание Рабочей Комиссии по Радиоаналитической химии, посвященное последним достижениям в методах разделения 225

Кёрёш, Э.: Научная командировка в США как стипендиата IREX 227

Рецензии книг

Берец, Э.: Рецензия к книге Эрден-Груз, Т. под заглавием: «Транспортные процессы в водных растворах» 233

Чаквари, Б.: Рецензия к книге V. Gutmann, E. Hengge: "Allgemeine und anorganische Chemie" 234

Беке, Б.: Рецензия к книге Мошер, М. под заглавием: «Шлифовальные инструменты с керамическим связыванием» 235

Ланг, Л.: International Compendium of Numerical Data Projects (Produced by CODATA) 236

CONTENTS

Lectures

R. Lásztity: Correlation between the chemical structure and rheological properties of the gluten complex 129

K. Kaffka: Alteration method for the rapid determination of the chemical composition of foodstuffs by measuring physical characteristics 141

Á. Ásvány: Yeast-fungi causing biological instability of wines, and protection against them 149

L. Körmendy, R. Hamm and *Gy. Gantner:* Biochemical and food-analytical significance of transaminase isozymes present in the muscular tissues of beef-cattle 161

Gy. Bazsa and *M. Beck:* Autocatalysis — autoinhibition, self-catalysis — self-inhibition: the specific kinetic effects of reaction products and reactants 167

G. D. Parfitt: Characterization of oxide surfaces 185

Review

K. Burger: The significance of mixed complexes in analytical chemistry 197

News of the Department 215

Reports

A. László: Development of unit operations in Hungary 219

I. Horváth and *T. Gánti:* Meeting of the Committee of Bioengineering on biosyntheses and microbiological unit operations 223

E. Szabó and *O. Gimesi:* Meeting of the Radioanalytical Committee on new developments in separation methods 225

E. Kőrös: My IREX fellowship in the United States 227

Book Reviews

E. Berecz: Tibor Erdey-Grúz: Transport processes in aqueous solutions 233

B. Csákvári: V. Gutmann, E. Hengge: Allgemeine und anorganische Chemie 234

B. Beke: M. Móser: Grinding tools cemented with ceramics 235

L. Láng: International Compendium of Numerical Data Projects (Produced by CODATA) 236

21,— Ft

TARTALOMJEGYZÉK

Előadások

Lásztity Radomir: A sikérkomplex kémiai szerkezete és reológiai sajátságai közötti összefüggések 129

Kaffka Károly: Mérésalterációs módszer élelmiszerek kémiai összetételének gyors meghatározására fizikai jellemzők mérésével 141

Ásvány Ákos: A borok biológiai instabilitását előidéző élesztőgombák és az azok elleni védekezés 149

Körmendy László, Reiner Hamm és *Gantner Gyula:* Vágóállatok izomszövetében jelenlevő transzaminláz izozimok biokémiai és élelmiszeranalitikai jelentősége..... 161

Bazsa György és *Beck Mihály:* Autokatalízis — autoinhibíció, sajátkatalízis — sajátinhibíció: a reakciótermékek és a reaktánsok specifikus kinetikai hatásai..... 167

G. D. Parfitt: Oxidfelületek jellemzése 185

Összefoglaló értekezés

Burger Kálmán: Vegyes komplexek analitikai kémiai jelentősége..... 197

Az Osztály Hírei 215

Beszámolók

László Antal: A vegyipari műveletek hazai helyzete és fejlődése..... 219

Horváth István és *Gánti Tibor:* A Biomérnöki Munkabizottságnak a mikrobiológiai alapfolyamatokkal és a bioszintézisekkel kapcsolatos munkaértekezlete..... 223

Szabó Elek és *Gimesi Ottó:* A Radioanalitikai Munkabizottságnak az elválasztási módszerek újabb eredményeivel foglalkozó ülése..... 225

Kőrös Endre: Az Egyesült Államokban tett 10 hónapos IREX-ösztöndíjas tanulmányutam 227

Könyvbírálatok

Berecz Endre: Erdey-Grúz Tibor: Transzportfolyamatok vizes oldatokban..... 233

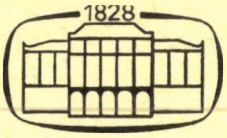
Csákvári Béla: V. Gutmann, E. Hengge: Allgemeine und anorganische Chemie..... 234

Beke Béla: Móser Miklós: Kerámiai kötésű köszörűszerszámok..... 235

Láng László: International Compendium of Numerical Data Projects (CODATA)..... 236

Megjelent 1971. X. 15-én

Index: 26.497



Kémiai Közlemények

36 kötet 3

Szerkeszti
Lengyel Béla

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1971

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

36. KÖTET 3. SZÁM

BRUCKNER GYŐZŐ, CSÁKVÁRI BÉLA, POLINSZKY KÁROLY,
PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA és SZABÓ ZOLTÁN
közreműködésével

szerkeszti

LENGYEL 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, valamint magyar és angol nyelvű összefoglalással ellátva CSÁKVÁRI BÉLA, Budapest VIII., Múzeum körút 6—8. címre kell beküldeni.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára kötetenként 60 forint. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (Budapest V., Alkotmány u. 21. — Pénzforgalmi jelzőszám 215—11488), külföldi megrendelések a „Kultúra" Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalat (Budapest I., Fő utca 32. — Pénzforgalmi jelzőszám: 218—10990) útján eszközölhetők.

Kémiai Közlemények 36. kötet 1971 p. 237—245

n-BUTÉN KATALITIKUS IZOMERIZÁCIÓJÁNAK VIZSGÁLATA*

KALLÓ DÉNES, DETREKŐY EMIL
SCHAY GÉZA
az MTA rendes tagja

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

Érkezett 1971. május 10-én

A három *n*-butén-izomer katalitikus egymásba alakulásáról már korábban sikerült kimutatni [1], hogy az kinetikailag háromszögséma szerint írható le, ahol az egyes lépések reverzibilisek és a móltörtben kifejezett összetételre a kísérleti hibahatáron belül elsőrendűek, azaz valamely $i = 1, 2, 3$ komponens átalakulási sebessége

$$r_i = (k_{ij} + k_{ik})\, y_i - k_{ji}\, y_j - k_{ki}\, y_k \qquad (1)$$

kifejezéssel adható meg (k_{ij}: ⓘ → ⓙ átalakulás sebességi állandója; $y_i = i$ móltörtje; ○: a gázfázisra utal).

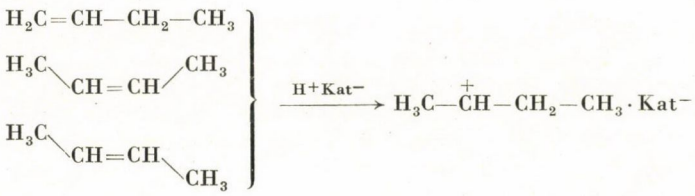
Könnyen belátható, hogy ezek a fenomenologikus egyenletek lényegében nem tükrözik az izomerizációs átalakulás katalitikus voltát: hiába vonatkoztatjuk az egyes sebességi állandókat a katalizátor tömegegységére, magukra az elemi lépésekre, a folyamat mechanizmusára semmiképp sem következtethetünk belőlük.

A katalitikus átalakulás megismeréséhez kiindulásul segítségünkre volt munkánknak ebben a fázisában két kísérleti megfigyelésünk: (a) a katalizátor szelektivitása heterogén felületű oxidok esetében függetlennek bizonyult a katalizátor fáradásától, amit polimerlerakódások okoztak, (b) a szelektivitás független volt az *n*-butén-elegy nyomásától is. A szelektivitást, vagyis az egyes izomerekké történő viszonylagos átalakulást, azaz $y_j = f(y_i)$ függvényt nem befolyásolja sem az, ha a katalizátorfelület heterogenitása megváltozik, sem az, ha azonos mólarányok mellett az összes nyomás változik meg. Első rátekintésre ennek alapján arra következtethetünk, hogy a három *n*-butén-izomer közös felületi köztiterméken át alakul egymásba, ekkor ui. mind a felület heterogenitásának változásával, mind a nyomás változtatásával csupán a három butén-izomerre nézve a közös felületi köztiterméknek a koncentrációja lesz más (a későbbiekben ismertetendő vizsgálatok és korrekt kinetikai összefüggések alapján azonban kitűnt, hogy a katalizátorfelület heterogenitásának

* Az MTA Reakciókinetikai- és Katalízis munkabizottságának 1971. február 8-i ülésén elhangzott előadás.

megváltozása ez esetben sem lehet hatástalan, a szelektivitás nyomásfüggetlensége pedig minden szóbajövő átalakulási séma mellett szükségszerű).

Olyan katalizátorok esetében, amelyek aktív alakulatai Brönsted-savas centrumok, valójában csak egyetlen, nem aktivált állapotban levő felületi köztitermék lehetséges:



Következő kísérleteinkben, melyekkel az Y-séma (1. ábrán V.) szerinti átalakulás egyes elemi lépéseinek sebességi állandóit, aktiválási energiáit kívántuk meghatározni, szulfosavas ioncserélő műgyanta-katalizátort alkalmaztunk: aktív alakulatai csak az $-SO_3H$ csoportok, melyek aktivitása között gyakorlatilag nincs különbség. A rajtuk végbemő átalakulás egyetlen lehetséges, valamennyire is stabilis felületi köztiterméke a *szek*-butil-karbónium-ion. Mindezekről a munkákról (a kísérletek ismertetéséről, az alkalmazott kinetikai módszerekről, az eredmények értékeléséről) már részletesen beszámoltunk [2].

A szemügyre vett rendszerben tehát egyedül Y-séma szerinti mechanizmus realizálható. Az erre levezetett összefüggések lehetőséget nyújtottak mérési eredményeink értékelésére, ami azt jelentette, hogy a kapott sebességi egyenletek (a) a korábbi tapasztalatokhoz híven a kísérleti hibákon belül (1)-gyel formailag megegyeznek (ha P összes nyomást állandónak vesszük) és (b) az átalakulási sebesség az összes nyomás függvényében nem növekszik lineárisan, ahogy a kinetikai elsőrend megkívánná, hanem egyre inkább a vízszintes felé hajló görbe szerint változik, ahogy kísérleteinkben tapasztaltuk:

$$\bar{r}_i = \Theta_0 P\,[(k_i k^*_{-j} + k_i k^*_{-k})y_i - k_j k^*_{-i}\,y_j - k_k k^*_{-i} y_k], \qquad (2)$$

ahol a borítatlan felülethányad:

$$\Theta_0 = \frac{\sum' k_{-i}}{P\sum' k_i y_i + \sum' k_{-i}} \qquad (3)$$

(k_i: az i komponens adszorpciós sebességi állandója; k^*_{-i}: az i komponens deszorpciós valószínűsége).

Ugyanilyen kritériumoknak eleget tevő sebességi egyenletekhez jutunk azonban akkor is, ha az 1. ábrának nem V., hanem III. sémáját vesszük alapul, azaz az adszorbeált izomerek között megy végbe a felületi reakció:

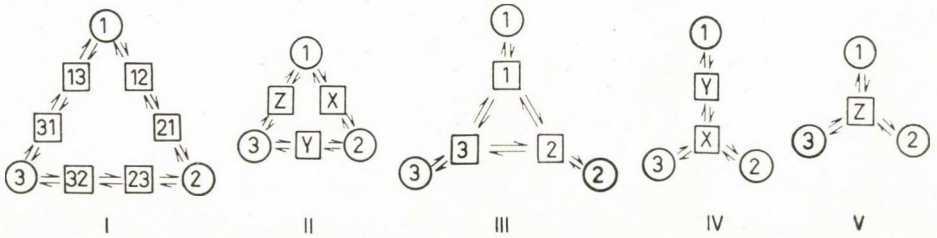
$$\bar{r}_i = \Theta_0 P [(k_{ij} + k_{ik}) K_i y_i - k_{ji} K_j y_j - k_{ki} K_k y_k], \quad (4)$$

ahol

$$\Theta_0 = \frac{1}{1 + P\sum K_i y_i} \quad (5)$$

(k_{ij}: az [i] → [j] felületi reakció sebességi állandója).

Állandó P összes nyomás mellett (4) is ugyanúgy megegyezik formailag (1)-gyel, mint (2), a reakciósebesség nyomásfüggése (4) szerint is ugyanolyan, mint (2) szerint; (4) sebességi egyenletek hányadosa, $dy_i/dy_j = f(y_i, y_j, y_k)$, ugyanúgy a szelektivitás nyomásfüggetlen differenciálegyenletét adja, mint (2) egyenletek hányadosa.



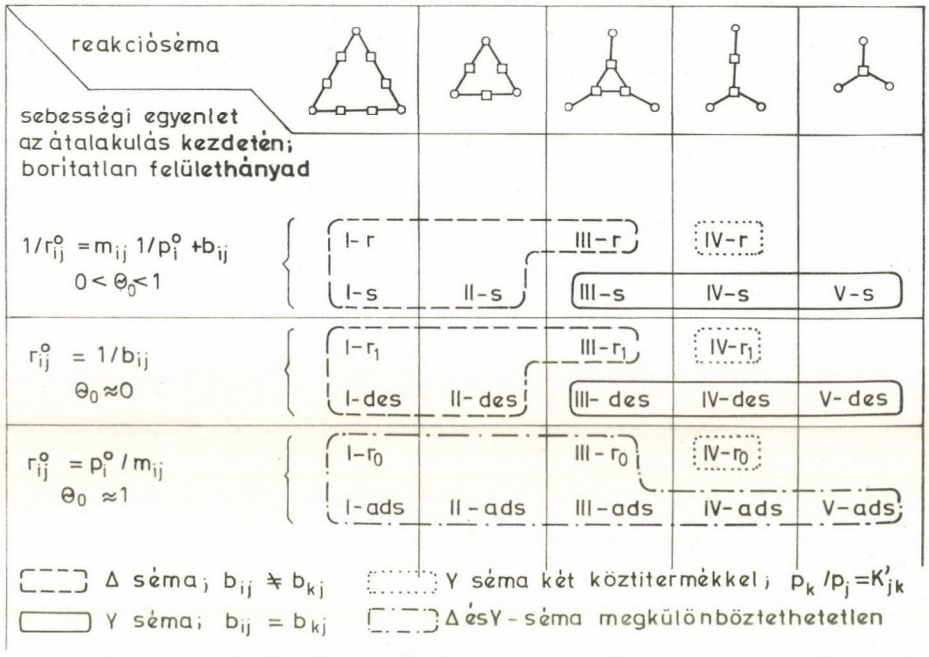
. *ábra.* Az *n*-butén katalitikus izomerizációjánál számításba vehető átalakulási sémák; ○: gázfázisú komponens, □: adszorbeált állapot

A kinetikai úton történő mechanizmus-felderítéshez tehát szükségesnek látszott, hogy három komponens monomolekuláris katalitikus egymásbaalakulásának minden félig-meddig is realizálható reakcióútját figyelembe vegyük (l. az 1. ábrán), kezdve a legbonyolultabbal (I), ami a klasszikus Langmuir—Hinshelwood-elképzelést reprezentálja, egészen a már bemutatott legegyszerűbb V. sémáig, melyben már csak egyetlen, nem aktivált köztiterméke lehet a katalitikus folyamatnak.

Felállítottuk az egyes sémáknak megfelelő sebességi egyenleteket azokban az esetekben (l. a 2. ábrán), amikor vagy a felületi reakció (ha van ilyen) a sebességmeghatározó lépés (*r*-esetek), vagy a szorpció (*s*-esetek). Figyelembe vettük azokat a szélsőséges eseteket is, melyekben 1 a borítatlan felülethányad (Θ_0) $K_a p_i \ll 1$ (K_a: adszorpciós egyensúlyi állandó; p_i: az *i* komponens parciális nyomása), ill. $k_a p_i \ll k_d$ (k_a: adszorpciós-, k_d: deszorpciós sebességi állandó) miatt (r_0-, ill. ads-alesetek), továbbá, melyekben 0 a Θ_0 értéke $K_a p_i \gg 1$, ill. $k_a p_i \gg k_d$ miatt (r_1-, ill. des-alesetek).

Vizsgálódásaink nem terjedtek ki azokra az esetekre, amikor (a) sem a szorpció, sem a felületi reakció (ha van ilyen) nem sebességmeghatározó lépés, minthogy ilyen általános esetek gyakorlati valószínűsége igen kicsi, (b) amikor csak egy vagy két komponens adszorpciója erős, ill. gyenge, továbbá amikor egy-egy felületi reakció gyors, a másik lassú minthogy rokonvegyületeknél nem várhatunk ilyen értelemben nagy különbségeket.

$\bar{r}_i$-re, az *i* komponens átalakulásának tetszőleges koncentrációviszonyok között érvényes stacionárius sebességi egyenletére kapott kifejezések esetenként annyira bonyolultak, hogy számításokra aligha alkalmasak, azaz arra, hogy segítségükkel a parciális nyomások és a reakciósebességek ismeretében az ismeretlen állandókat kiszámíthassuk, ill. a reakciómechanizmus helyességét eldönthessük.



2. ábra. A számításba vett kinetikai esetek az *n*-bután katalitikus izomerizációjakor; a sémákat részletesen l. az 1. ábrán; r: sebességmeghatározó a felületi reakció (r_1: teljes felületi borítottság mellett; r_0: zérus borítottság esetén); s: sebességmeghatározó a szorpció (des: deszorpciós gátlás; ads: adszorpciós gátlás). Az egy kereten belül levő esetek kinetikailag megkülönböztethetetlenek

A levezetett összefüggések alapján *a kinetikai esetek mindegyikére* kiadódott, hogy a szelektivitás differenciálegyenletei nyomásfüggetlenek és formailag megegyeznek azzal a kifejezéssel, amit (1) alapján kaphatunk. Kis nyomások, azaz kis borítottságok tartományában az átalakulási sebességek *p*-re elsőrendűek és $p_i \rightarrow y_i$ helyettesítéssel formailag (1)-gyel azonosak.

Egyszerűbb és jobban értékelhető kifejezések birtokába jutunk, ha csak az ① → ① átalakulás stacionárius kezdeti sebessége, r_{ij}^{0} és a hozzá tartozó p_i^{0} ($p_j = p_k = 0$) nyomás közti összefüggéseket vesszük szemügyre. Az egyes esetekre levezetett kinetikai egyenletek mindegyikéből $1/r_{ij}^{0}$ $1/p_i^{0}$-nak lineáris függvényeként előállítható.

(4) egyenlet, amely előző csoportosításunk szerint III. sémára az *r*-esetet reprezentálja (III-*r*), a következő lesz:

$$\frac{1}{r_{ij}^0} = \frac{1}{k_{ij}K_i}\left[\frac{1}{p_i^0} + K_i\right] = \frac{1}{k_{ij}K_i}\frac{1}{p_i^0} + \frac{1}{k_{ij}} \tag{6}$$

Az V-s-esetre érvényes (2) egyenlet pedig

$$\frac{1}{r_{ij}^0} = \frac{\sum k_{-i}}{k_i k_{-j}}\left[\frac{1}{p_i^0} + \frac{k_i}{\sum k_{-i}}\right] = \frac{\sum k_{-i}}{k_i k_{-j}}\frac{1}{p_i^0} + \frac{1}{k_{-j}} \tag{7}$$

Nemcsak a kiragadott két esetre, hanem a 2. ábrán látható valamennyi esetre ezeknek az $r_{ij}^0 = f(p_i^0)$ függvényeknek mindegyike a következő alakban adható meg:

$$\frac{1}{r_{ij}^0} = m_{ij}\left[\frac{1}{p_i^0} + b_i\right] = m_{ij}\frac{1}{p_i^0} + b_{ij}, \tag{8}$$

$$\text{vagyis} \quad \frac{m_{ij}}{m_{ik}} = \frac{b_{ij}}{b_{ik}}; \quad \text{továbbá} \quad \frac{m_{ij}}{m_{ji}} = K'_{ji}$$

(K'_{ji} a ⓙ → ⓘ átalakulás egyensúlyi állandója; bizonyításától itt eltekintünk), ami a paraméter-meghatározások pontosságát növeli.

Szembetűnik, hogy bármi is legyen az átalakulási séma, a kis nyomások (azaz kis borítottságok) tartományában az átalakulás p_i^0-re elsőrendű, közepes borítottságoknál a függés (8) szerinti, nagy borítottságoknál pedig a sebesség nyomásfüggetlenné válik.

Ezen túlmenően lényegesebb különbségeket is tehetünk az egyes kinetikai esetek között.

Bár mindig egy formális háromszögreakcióval állunk szemben, a katalitikus átalakulásra felírt mechanizmusok alapján viszont a kinetikai esetek két nagy csoportját különböztethetjük meg: az egyiknél elvileg az észlelhető, hogy az átalakulás elemi lépései háromszögséma szerint követik egymást, a másiknál pedig elvben mindössze az figyelhető meg, hogy valamilyen közös köztitermékeken át, azaz Y-séma szerint megy végbe az átalakulás.

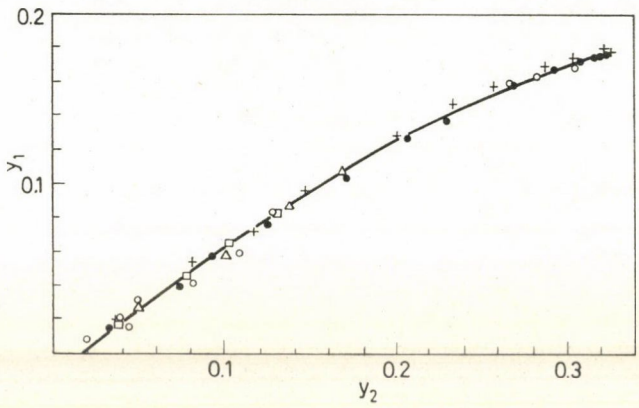
Levezetett egyenleteinkből arra következtethetünk, hogy az előbbi eset áll elő akkor, ha (8)-ban $b_{ij} \neq b_{kj}$, utóbbi, ha $b_{ij} = b_{kj}$ [vö. pl. (6) és (7) egyenleteket (8)-cal]. Ha b_{ij} a kis borítottságok miatt meghatározhatatlan, e megkülönböztetésre nincs lehetőség. IV-r-r_0-r_1 az Y-sémának azok a különleges esetei, amikor a két felületi köztitermék sebességmeghatározó lépésen át megy végbe az átalakulás és a szorpciós egyensúlyok beállta következtében két gázfázisú komponens közös felületi köztitermékén át egymással mindenkor egyensúlyban van, azaz $p_k/p_j = K'_{jk}$ (a ⓙ → ⓚ átalakulás egyensúlyi állandója).

Az előzőekben ismertetett csoportosításokat, tehát a kinetikai úton történő mechanizmus-meghatározás korlátait a 2. ábrán szemléltettük.

A kinetikai meggondolások és a kísérleti eredmények

Nemcsak a savas ioncserélő műgyanta esetében volt tapasztalható a szelektivitás nyomásfüggetlensége (l. [1]-ben az 1. ábrát), hanem klinoptiloliton is (l. a 3. ábrán). Ez azonban, mint láttuk, három komponens katalitikus unimolekuláris egymásba alakulásának általános követelménye.

A kezdeti átalakulások nyomásfüggése viszont már változatos képet mutat. Magára a „rendűségre", helyesebben a borítottságra nézve a következőket állapíthatjuk meg:



3. ábra. Az összetétel viszonylagos változása a *transz*-2-butén kationmentesített klinoptiloliton 250°-on végbemenő izomerizációjakor; y_1 az 1-butén, y_2 a *cisz*-2-butén móltörtje; + 70 Torr, ○ 120 Torr △ 130 Torr, □ 215 Torr, ● 560 Torr

Al_2O_3-katalizátoron — a vákuumos hőkezeléstől függetlenül — a kezdeti reakciósebesség 210—330 °C-on 50—600 Torr között lineárisan nőtt a nyomással; igen kicsik tehát a borítottságok.

A klinoptilolit H-formáján 250°-on 50—600 Torr között — s mint láttuk — Amberlyst 15 szulfosavas műgyantán is 35—150°-on 30—750 Torr között, valamint Cr_2O_3-Al_2O_3-on 210—260°-on 20—120 Torr között [3] kiadódott a (8) szerinti nyomásfüggés; vagyis a sebesség a nyomással egyre kisebb mértékben nőtt; a borítottság tehát közepes.

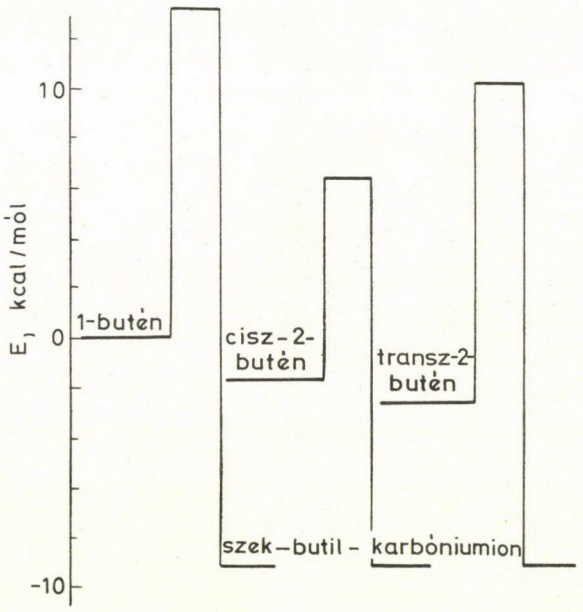
Amorf ipari TCC Al_2O_3-SiO_2-katalizátoron 30—130°-on 50—400 Torr között a kezdeti sebességek nyomásfüggetlenek voltak, vagyis igen nagy aktív hely-borítottságok álltak elő.

A reakció mechanizmusára nézve pedig a következő megállapításokat tehetjük:

Al_2O_3-nál a Δ- és az Y-sémát tehát nem tudjuk megkülönböztetni (l. a 2. ábrán a $\Theta_0 = 1$ eseteit); miután nem állt be gyors egyensúly két gázfázisú komponens között, IV-r-r_0-r_1 eseteket is kizárhatjuk. Itt jegyezzük meg, hogy 550° körüli hőmérsékleteken a IV-r_0 eset bizonyítható [4].

H-formájú klinoptiloliton a $b_{ij} = b_{kj}$ kritériumok teljesülése miatt bizonyos az Y-séma szerinti átalakulás; ugyanez áll a másik alumínium-szilikátra az amorf TCC-kontaktra is. A Cr_2O_3-Al_2O_3-on végzett *n*-butén izomerizációs vizsgálatok alapján [3] viszont az adódik, hogy $b_{ij} \neq b_{kj}$, vagyis ekkor a katalitikus folyamat Δ-séma szerint megy végbe.

Amennyiben a folyamat sémája igazolódott, kiszámíthatjuk a sebességmeghatározó lépések sebességi állandóit, az állandók hőmérsékletfüggéséből az aktiválási energiákat, s így megszerkeszthetjük az átalakulás energiasémáját.



4. ábra. Az *n*-butén-izomerizáció energiasémája savas ioncserélő műgyantán

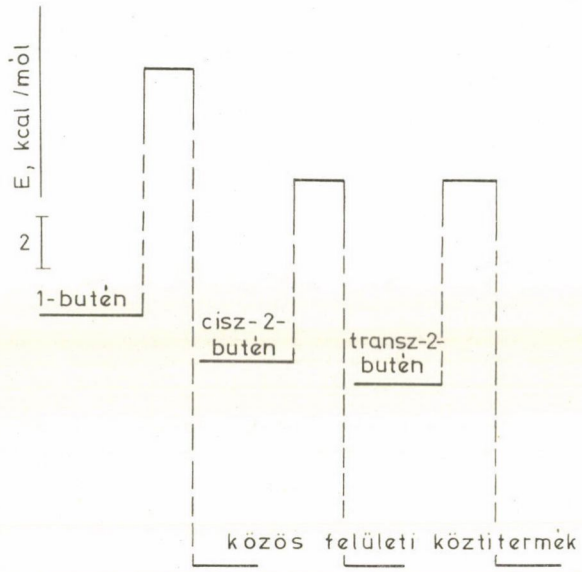
A savas ioncserélő műgyantán az Y-séma szerint végbemenő átalakulás ad- és deszorpciós lépéseinek sebességi állandóit meghatároztuk. Hőmérsékleti függésükből kiszámítottuk a megfelelő aktiválási energiákat, melyek ismeretében megszerkesztettük az átalakulás energiasémáját (4. ábra). A relatív preexponenciális faktorok a következők: (1: 1-buténre, 2: cisz-, 3: transz-2-buténre vonatkozik):

$$k'_{10} = 1 \qquad k'_{-10} = 1$$
$$k'_{20} = 0{,}00083 \qquad k'_{-20} = 0{,}00034$$
$$k'_{30} = 0{,}43 \qquad k'_{-30} = 0{,}11$$

Klinoptiloliton 250°-on az alábbi értékeket kaptuk:

$k_1 = 8{,}4\ 10^{-8}$ mól $g_{kat}^{-1}\ s^{-1}\ Torr^{-1}$ $\quad k_{-1} = 9{,}6\ 10^{-5}$ mól $g_{kat}^{-1}\ s^{-1}$
$k_2 = 7{,}4\ 10^{-8}$ mól $g_{kat}^{-1}\ s^{-1}\ Torr^{-1}$ $\quad k_{-2} = 13\ 10^{-5}$ mól $g_{kat}^{-1}\ s^{-1}$
$k_3 = 4{,}8\ 10^{-8}$ mól $g_{kat}^{-1}\ s^{-1}\ Torr^{-1}$ $\quad k_{-3} = 17\ 10^{-5}$ mól $g_{kat}^{-1}\ s^{-1}$

Amorf alumínium-szilikát katalizátoron ugyanezeknek a sebességi állandóknak csak relatív értékeit kaphattuk meg. Láttuk ugyanis, hogy ekkor r_{ij}^0 nyomásfüggetlen, azaz (7) $r_{ij}^0 = k_{-j}$ alakra egyszerűsödik; k_i meghatározására így nincs lehetőség. A relatív értékeket viszont — itt nem részletezett módon — az $y_j = f(y_i)$ szelektivitási görbékből kaphatjuk meg.



5. ábra. Az *n*-butén-izomerizáció energiasémája amorf alumínium-szilikát-katalizátoron

Az átalakulás energiasémájában éppen ezért csak a viszonylagos szinteket tüntetjük fel (l. az 5. ábrán). A relatív preexponenciális faktorok a következők:

$k'_{10} = 1$ $\quad k'_{-10} = 1$
$k'_{20} = 0{,}027$ $\quad k'_{-20} = 0{,}0066$
$k'_{30} = 0{,}023$ $\quad k'_{-30} = 0{,}0045$

A különböző katalizátorokon vizsgált izomerizáció energiasémájának és a preexponenciális faktoroknak ismeretében a folyamat behatóbb felderítésére nyílik lehetőség. Most már „csak" az a kérdés, hogy az egyes mikrokinetikai lépésekre jellemző állandók alapján a katalitikus aktusra milyen következtetéseket vonhatunk le: hogyan, ill. miért befolyásolják az egyes izomerek átalakulási lépéseit.

Összefoglalás

A három *n*-butén katalitikus egymásba alakulása fenomenologikusan háromszög-séma szerint írható le. A katalizátorral a lehetséges kölcsönhatásokat figyelembe véve sebességi egyenleteket állítottunk fel különböző átalakulási sémákra. Kinetikai módszerrel így megállapítottuk, hogy alumínium-szilikáton nagy borítottságok mellett mindhárom izomer közös felületi köztiterméken (ill. e termékek egyensúlyi elegyén) át alakul egymásba, ugyanígy megy végbe a reakció H-klinoptiloliton, SO_3H-műgyantán, csak közepes borítottságoknál. Közepes a borítottság Cr_2O_3-Al_2O_3-katalizátoron is, ahol az adszorbeált izomerek alakulnak egymásba. Al_2O_3-nál a kis borítottságon túlmenően az tűnik ki, hogy 500 °C fölött a két 2-butén közös adszorbeált terméke alakul át adszorbeált 1-buténné. Az egyes lépések kinetikai paramétereinek meghatározása is lehetséges.

Summary

Rate equations were derived for different mechanisms of catalytic interconversion of *n*-butenes, which proceeds formally according to a triangle scheme. It can be established by the kinetic method described that interconversions take place through a common surface intermediate (or through an equilibrium mixture of surface intermediates) on silica-alumina in the course of which the occupation of active centres is high; the same mechanism is valid for H-clinoptilolite as well as for SO_3H resin where the occupations are only medium. The occupation on chromia-alumina is similarly medium, the surface reaction between adsorbed species of 2-butenes transforms into adsorbed 1-butene on alumina surface, which is practically not covered above 500 °C. The kinetic parameters of the elementary steps can also be determined.

IRODALOM

1. KALLÓ, D., SCHAY, G.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **39,** 183 (1963).
2. KALLÓ, D., PRESZLER, I., SCHAY, G.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **64,** 211 (1970).
3. AMENOMIYA, Y., CVETANOVIC, R. J.: Can. J. of Chem. **40,** 2130 (1962).
4. FORNI, L., ZANERIGHI, L., CARRA, S.: J. Catalysis **12,** 298 (1968).

Kémiai Közlemények 36. kötet 1971 p. 247—291

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉSEK

AZ AMMÓNIUM-PERKLORÁT TERMIKUS BOMLÁSA ÉS ROBBANÁSA*

SOLYMOSI FRIGYES
a kémiai tudományok doktora

(A Magyar Tudományos Akadémia Gázreakciókinetikai Kutató Csoportja, Szeged)

Érkezett 1971. február 12-én

Bevezetés

A perklorátsók közül legfontosabb anyagnak az ammónium-perklorát (AP) tekinthető. Az elmúlt 10—15 évben több száz dolgozatot tettek közzé fizikai-kémiai sajátságairól, elsősorban termikus stabilitásáról. A nagy érdeklődés egyik oka az, hogy az AP mint oxidáló anyag a szilárd hajtóanyagokban nyer széleskörű alkalmazást. A nagy technológiai jelentőségétől eltekintve a vegyület sajátságai számos elméleti vizsgálat elvégzésére adtak lehetőséget, melyek kétségkívül jelentősen gyarapították ismereteinket a szilárd anyagok termikus bomlásának vonalán. Az AP különösen érdekes és egyedi tulajdonsága, hogy lassú, ill. gyors bomlása rendkívül széles hőmérséklettartományban, 150—500 °C között vizsgálható és stabilitása igen érzékeny különböző adalékanyagok jelenlétére, ami a szilárd fázisban végbemenő katalitikus folyamatok tanulmányozását teszi lehetővé.

Bár a rendkívül nagyszámú és széleskörű vizsgálatok ellenére az AP bomlásának és égésének mechanizmusa, a katalizátorok szerepe még ma sem tekinthető teljesen tisztázottnak, a további előrelépés érdekében szükségesnek látszik az eddigi eredmények összefoglalása és értékelése. A jelen dolgozatban elsősorban a tiszta anyaggal kapcsolatos kutatásokat, az azokból levonható lényeges következtetéseket foglaljuk össze.

Az AP szerkezete és fizikai sajátságai

Az AP fehér kristályos anyag. Két kristálymódosulata ismeretes. A módosulatváltozás reverzibilis, hőmérséklete 240 °C [1]. A módosulatvátozás során fellépő entalpiaváltozásra 2,3 és 2,7 kcal értéket ad meg az irodalom [2, 3]. Az alacsonyabb hőmérsékletű romboéderes módosulat elemi cellájában 4 mole-

* Az MTA Reakciókinetikai- és Katalízis Munkabizottsága 1970. február 13-i ülésén elhangzott előadás nyomán.

kula foglal helyet, dimenziók értékei $a = 9{,}202$, $b = 5{,}816$, $c = 7{,}449$ Å [4—10]. A klóratomot tetraéderes elhelyezésben 4 oxigénatom veszi körül, 1,43 Å távolságban. Az ammóniumion körül 12 oxigénatomot találunk. 8 oxigénatom 2,94—3,08 Å-re, 4 pedig 3,25—3,52 Å-re [10].

A magashőmérsékletű, köbös módosulat a nátrium-kloridhoz hasonló szerkezettel rendelkezik. Az elemi cellában $a = 7{,}63$ Å, 4 molekula van [11, 12]. Az AP módosulatváltozása természetének megismerésével számos szerző foglalkozott. A módosulatváltozás ugyanis igen nagy hatást gyakorol a bomlás sebességére. Ezzel részletesebben a későbbiekben foglalkozunk. Számos vizsgálat tárgyát képezte az ammónium és perklorátionok szabad rotációjának kérdése, amely különösen az AP bomlásának leírásában fontos. Az ujabb kristályszerkezeti [13], NMR [14, 15], neutron-diffrakciós [10, 16] és neutronszórásos vizsgálatok [17—20], infravörös vizsgálatok [21], EPR-mérések [2]- és megfontolások egyértelműen arra mutatnak, hogy mind az NH_4^+-, mind a ClO_4^--ion szabadon rotálhat, az NH_4^+-ion mindkét szerkezetben, míg a ClO_4^- csak a köbös módosulatban.

Az AP össz-rácsenergiája 143,8 kcal, és az elektrosztatikus energia 149,4 kcal. A Madelung-állandó értéke 3,3134 [23, 24].

A romboéderes módosulat sűrűsége 1,95 g cm^{-3}, a köbösé pedig 1,76 g cm^{-3}. Az AP fajhője 15 és 240 °C között 0,309 cal g^{-1} fok^{-1} és 0,365 cal g^{-1} fok^{-1} 240 °C felett [25].

50—240 °C között a pórusok nélküli, polikristályos AP termikus diffúzivitása a hőmérséklettel arányosan változik és az alábbi formulával jellemezhető:

$$K = 3{,}59 \cdot 10^{-3} - (4{,}40 \cdot 10^{-6})\ T\ \text{cm}^2\ \text{sec}^{-1}.$$

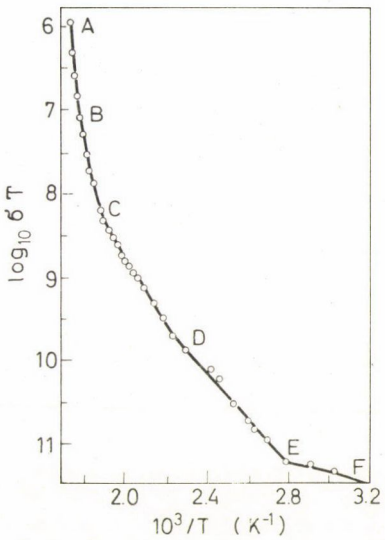
A porozitással a diffuzivitás csökken. Az AP hővezetése a hőmérséklettel nem változik lineárisan [26]. Részletes vizsgálatok ismeretesek az AP elektromos vezetőképességére vonatkozóan. Az AP elektromos vezetőképessége jelentősen nagyobb, mint az alkáli-perklorátoké és -haloidoké. A vezetés túlnyomórészt ionos és igen érzékeny a gázok minőségére. Az AP elektromos vezetőképességét először ZIRKIND és FREEMAN [27] mérték meg. 25—125 °C között az argon és az oxigén is csökkentette a minta vezetőképességét. Vákuumban 25,3, oxigénben 26,7 és argonban 32,3 kcal aktiválási energiát kaptak.

WISE [28] 227—327 °C között nitrogén atmoszférában 32 kcal-t határozott meg. Az AP vezetőképessége az ammóniagáz parciális nyomásának növelésével arányosan csökkent. 0,6 NH_3 mol aránynál az aktiválási energia értéke 20 kcal-nak adódott. Az AP nagy vezetőképességét WISE a töltés-átvitellel írta le, amely protonmozgást foglal magába. A proton-átvitel a rácspontban levő ammóniumionról az üreshelyeken vagy a rácsközti helyeken levő ammóniamolekulára történik. A képződött semleges ammóniamolekula alkalmas centrum a szomszédos kation protonjának átvételére. A Schottky- és Frenkel-

hibák nagymértékben megkönnyítik a proton átvitelét. Az AP vezetőképessége gyakorlatilag azonos volt egykristály és tablettává préselt porkeverék esetében.

A közelmúltban részletes vizsgálatokat MAYCOCK és PAI VERNEKER végeztek [29, 30]. Mérési eredményeik az 1. ábrán láthatók.

A hőmérséklet függvényében 4 szakaszt különböztethetünk meg. A töréspontok 92, 171, 255 és 280 °C-nál találhatók. A vezetőképesség aktiválási energiája legkisebb az alacsony hőmérsékletű szakaszban, 25—95 °C között, ame-



1. ábra. Az ammónium-perklorát egykristály elektromos vezetőképessége a hőmérséklet függvényében

lyet a felületi vezetéshez rendelnek. A DE szakaszban a romboéderes AP extrinsic, a CD szakaszban pedig a sajátvezetése megy végbe. A szerzők kiszámították a hibák mozgásának entalpiáját, valamint a defekt-pár képződésének entalpiáját. Az előbbire 0,5 eV-t, az utóbbira 0,6 eV-t kaptak. Az utóbbi kis értékéből arra következtettek, hogy az AP hibahely-szerkezete Frenkel-típusnak felel meg. A hőmérséklet emelésével az aktiválási energia nő. A 255 °C körül előálló töréspont nyilvánvalóan az AP módosulatváltozásának a következménye. Feltételezik, hogy a BC tartományban is saját vezetéssel állunk szemben. Ebben az esetben a defekt-párok képződésének entalpiájára az előzőnél lényegesen nagyobb érték, 2,0 eV adódott, ami Schottky-féle hibahely-szerkezetre engedett következtetni. Az AB tartományban „band to band" elektronátmenetet tételeznek fel és az

$$\sigma = A e^{-E/2KT}$$

egyenlet alapján az aktiválási energia értékére 5,6 eV-t kapnak. (Megemlítjük, hogy az abszorpciós él helyzetéből 6,06 eV-t számítottak ki.)

Érdekes megfigyelés, hogy az AP elektromos vezetőképessége az időben először csökken, majd egy állandó szakasz után nő. Hasonló módon változik az idővel a bomlás sebessége is. A kezdeti csökkenés iránytangense hőmérsékletfüggéséből a romboéderes módosulatra 30 kcal-t, a köbös módosulat esetében pedig 20 kcal aktiválási energiát kaptak. Mivel gyakorlatilag azonos értékek adódtak korábban AP-bomlására is, a szerzők arra következtettek, hogy a defektek jelentős szerepet játszanak az AP bomlásában és a bomlás sebességének kezdeti csökkenése a kristályhibák elhasználódásának következménye.

Az AP fontosabb fizikai állandóit az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat

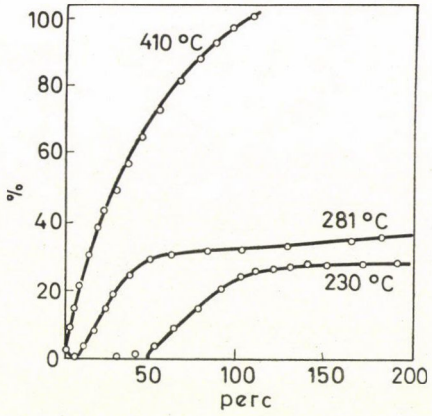
Az AP néhány fontosabb fizikai állandója

Tulajdonság	Érték	Irodalom
Sűrűség	1,95 g cm^{-3} 25 °C-on	[31]
	1,76 g cm^{-3} 250 °C-on	[2]
Olvadáspont	Az anyag az olvadás fellépése előtt bomlik, ill. szublimál	
Átváltozási pont	240 °C	[1]
Átváltozási hő	2,3 kcal mol^{-1}	[2]
	2,7 kcal mol^{-1}	[3]
Fajhő		
(15—240 °C)	0,309 cal gm^{-1} deg C^{-1}	[25]
240 °C felett	0,365 cal gm^{-1} deg C^{-1}	[25]
Termikus diffuzitás		
50 °C-on	2,17 · 10^{-3} cm^2 sec^{-1}	[26]
Termikus vezetőképesség 50 °C	1,12 cal cm^{-1} deg C^{-1} sec^{-1}	[26]
Mágneses szuszceptibilitás (moláris)	46,3 · 10^6	[31]
Törésmutató	1,4824; 1,4828; 1,4868	[31]
Sztatikus dielektromos állandó	5,1	[32]
Abszorpciós él	2040 Å	[30]
Optikai aktiválási energia, E_0	6,06 eV	[30]
Termikus aktiválási energia, E_T	eV	[30]
Képződési hő	—70,36 kcal mol^{-1}	[33]
Párolgási hő	58 ± 2 kcal mol^{-1}	[34]
Gőznyomás	$\log p = -6283(7/T + 10{,}56)$	[34]
Oldékonyság (g)	víz 23,48	[31]
100 g oldószerben 25 °C-on	metil-alkohol 6,862	
	etil-alkohol 1,907	
	n-propil-alkohol 0,386	
	n-butil-alkohol 0,017	
	aceton 2,260	
	etil-acetát 0,032	
	etil-éter oldhatatlan	

Az AP bomlásának jellegzetességei

Az AP érdekes jellemvonása, hogy lassú bomlása rendkívül széles hőmérséklet-tartományban, 200—430 °C között vizsgálható. A szervetlen sók között nincs még egy olyan anyag, amely ilyen széles hőmérsékletközben mérhető sebességgel bomlana. Természetesen az anyag viselkedése a hőmérséklet emelésével változik. A bomlás jellegzetességei alapján a következő hőmérsékleti szakaszokat különböztetjük meg:

1. 200—240, 2. 240—300, 3. 340—430, 4. 440—530



2. ábra. Az ammónium-perklorát bomlásgörbéi különböző hőmérsékleten

200—300 °C között az AP ún. „alacsony hőmérsékletű" bomlása megy végbe, 300—430 °C között az ún. „magas hőmérsékletű" bomlás játszódik le míg 440 °C felett, a hőmérséklettől függő indukciós periódus után, az AP felrobban. A bomlás teljes hőmérséklettartományában, a bomlással párhuzamosan az AP szublimációja is végbemegy.

Az alacsony és magas hőmérsékletű szakasz között a legélesebb különbség az, hogy 300 °C alatt az AP-nak csak kb. 30%-a bomlik el, a visszamaradt anyag porózus szerkezetű tiszta AP. 340 °C felett az AP bomlása teljes, szilárd maradék nem képződik. A két szakasz közötti átmenet nem éles; az átmeneti tartomány 300—340 °C között van. Az alacsony hőmérsékletű szakasznak két részre való osztását az AP-nak 240 °C-nál fellépő módosulatváltozása okozza. A bomlás kinetikai paraméterei a módosulatváltozás hőmérsékletén nagyobb mértékben változnak, mint ahogyan az csupán a hőmérsékletváltozásból következne. A 2. ábrán néhány tipikus bomlásgörbét tüntetünk fel.

Bomlástermékek kémiai analízise

Az AP bomlástermékeinek azonosításával számos munka foglalkozott. A rendkívül nagyszámú vizsgálat ellenére az AP bomlásegyenletének sztöchiometriája még ma sem tisztázott teljesen. Tekintettel a bomlás rendkívül komplex voltára, a nagyszámú termékekre és a közöttük végbemenő reakciók lehetőségeire, nem várható, hogy a különböző kutatók vizsgálatai teljesen hasonló eredményre vezessenek. Eltekintve ugyanis az analitikai nehézségektől, már kis eltérés a bomlás körülményeiben új reakciók megindulását és a termékek eloszlásának megváltozását eredményezheti.

Az AP bomlástermékeinek részletes kémiai analízisét először DODÉ [35—37] végezte el. Megállapította, hogy a bomlástermékek minősége és viszonya függ a hőmérséklettől. 300 °C alatt a

$$4NH_4ClO_4 = 2Cl_2 + 2N_2O + 3O_2 + 8H_2O \qquad (1)$$

380 °C felett pedig a

$$2NH_4ClO_4 = Cl_2 + 2NO + O_2 + 4H_2O \qquad (2)$$

bomlásegyenletet vette fel. A fentieken kívül 300 °C alatt szennyezésként klórdioxidot, sósavat, nitrogént és nitrogén-oxidokat, 380 °C felett pedig még sósavat, nitrozil-kloridot és nitrogén-dioxidot is kimutatott.

BIRCUMSHAW és NEWMAN [38] az előbbi termékek mellett még perklórsavat is találtak. A fentiekhez lényegében hasonló eredményre vezettek ROSSER, INAMI és WISE [39] analitikai vizsgálatai, azzal a különbséggel, hogy ClO_2-t nem találtak, kimutattak viszont HNO_3-t és NO_2Cl-t.

2. táblázat

Az AP termikus bomlásának termékei [39]
(Kémiai analízis)

Hőmérséklet °C	O_2	N_2	N_2O	Cl_2	HNO_3	HCl	NO	N	Cl	AP %-os bomlása
	mol/elbomlott AP mólok száma							visszanyerése (atom%)		
250	0,61	0,055	0,37	0,39	0,14	0,15	0,006	98,7	93,4	19,8
275	0,55	0,051	0,36	0,39	0,15	0,17	0,011	97,8	96,0	26,8
275	0,50	0,047	0,35	0,39	0,19	0,16	0,019	99,1	94,9	26,5
275*	0,56	0,063	0,45	0,40***	0,14					
300	0,53	0,052	0,37	0,37	0,12	0,21	0,018	99,0	96,2	22,6
325	0,56	0,064	0,34	0,29	0,22**	0,28	0,035	106,0	90,0	10,6
325	0,58	0,061	0,39	0,28	0,28**	0,28	0,029	121,0	84,0	16,6

* BIRCUMSHAW és NEWMAN eredményei [38]
** HNO_3 és $HClO_4$
*** Cl_2 és ClO_2

A hőmérséklet emelésével és a reakciókörülményekkel változik a termékek viszonya [39—41]. Így pl. a Cl_2/HCl viszony a hőmérséklet növelésével csökken. Hasonlóan csökken magasabb hőmérsékleten, 250—300 °C felett a ClO_2 és $HClO_4$ mennyisége is. A kémiai analízis eredményeit összefoglalóan a 2. táblázatban közöljük.

A többi részletesebb analitikai munka eredménye kvalitatíve megegyezik a fentiekkel, bár a termékek mennyiségében és viszonyában jelentős eltérések vannak [42—45].

A kémiai módszerekkel végzett analízisek eredményeinek értékelésekor figyelembe kell venni, hogy ezek túlnyomórészt a bomlás végállapotára vonatkoznak és lényegében nagyon keveset mondanak a termékek és azok viszonyának időbeni változásáról.

Tömegspektrográfia és az abszorpciós spektroszkópia alkalmazása

Mélyebb bepillantást nyújtottak a bomlás folyamataiba a tömegspektrográfban végzett vizsgálatok. Nehézséget az jelentett, hogy a bomlással párhuzamosan a szublimáció is végbemegy és nehéz különbséget tenni a bomlás és a szublimáció során képződött anyagok bomlástermékei között. A bomlás mechanizmusának felderítése szempontjából különösen értékes vizsgálatoknak azok tekinthetők, amelyek a bomlás primer folyamatának megállapítását célozták. Legnagyobb problémát itt a szekunder reakciók elkerülése okozta. Heath és Majer [46] az AP-t az ion-forrással szomszédos, 111—120 °C-on tartott kályhában fűtötték és H_2O, N_2O, NO, NO_2, O_2, Cl_2- és kevés N_2 képződését észlelték. Eredményeiket az AP proton-átvitel szerint lejátszódó bomlás bizonyítékaként értékelték. Kísérleti módszerüket azonban több kritika érte, ezek között a legfontosabb, hogy a minta felmelegítésekor képződött termékek meglehetősen hosszú idő után (1—100 msec) érik el az ionizáló sugarat, ami kizárja a kezdeti termékek azonosítását.

Goshgarian és Walton [47] hasonló módszerrel O_2, H_2O, Cl_2, N_2O NO és NO_2 képződését állapították meg. Perklórsavat nem találtak. Méréseiket a 200 °C-on két napig előkezelt AP-al végezték 140—250 °C között.

Maycock és munkatársai [48, 49] állandó térfogatú rendszerben végezték a méréseket, amit a „time of flight" tömegspektrométerhez kapcsoltak. Méréseik során a szublimáció zavaró hatását kiküszöbölték, a szekunder reakciók lehetőségét azonban teljesen kizárni nem tudták. 230 °C-on a bomlás főtermékei: Cl_2, N_2O, H_2O, O_2, találtak még HCl-t és N_2-t is, NH_3-t és $HClO_4$-t nem sikerült kimutatniuk. A szerzők eredményei az (1) reakció jelentőségét támasztották alá. Az előző munkákban talált N_2-t és HCl-t a szekunder gázfázisú reakciókhoz rendelték.

Herley és Levy [50] quadrupol-tömegspektrométer alkalmazásával a 227, ill. 235 °C-on kb. 80%-os átalakulásig lejátszódott bomlástermékeit

analizálták. Eredményeik annyiban különböztek MAYCOCK eredményeitől, hogy Cl_2^+-t nem tudtak kimutatni.

PELLETT és SAUNDERS [51] vákuumban a Bendix „time of flight" tömegspektrométerrel talált termékek alapján a következő reakciót írták fel:

$$12NH_4ClO_4 = 4Cl_2 + 4N_2O + 4HCl + 4NO_2 + 7O_2 + 22H_2O \qquad (3)$$

A bomlásegyenletnek a DODÉ által javasolt bomlásegyenlettel történő összevetéséből a

$$2NO_2 + 2HCl = Cl_2 + O_2 + N_2O + H_2O \qquad (4)$$

reakciót kapjuk.

A kísérleti módszer lehetőséget adott a primer bomlástermékek megállapítására, mivel a kis nyomás miatt a szekunder reakciók fellépésének lehetősége csekély. Nem zárható ki viszont a szublimáció. Megállapították hogy a $HClO_4$-képződés a hőmérséklet növelésével nő, a bomlás mértékétől azonban független. A N_2O/Cl_2, HCl/Cl_2 és NO_2/Cl_2 viszonyok közel voltak az egységhez.

PELLETT és SAUNDERS [52] az előzőnél részletesebb és magasabb hőmérsékletekre kiterjesztett vizsgálataiban gyémánt-laserrel — amely biztosította a minta gyors felfűtését — besugárzott AP bomlástermékeit vizsgálták vákuumban. Ammónia és perklórsav képződést azonnal, a besugárzás pillanatában észleltek. A perklórsav azonban gyorsan elbomlott, ClO_2ra és HCl-re. Meglepő, hogy a ClO_2nak meglehetősen csekély bomlását észlelték és lényegesen nagyobb stabilitást mutatott a kísérleti körülmények között, mint a perklórsav. Kimutatták, hogy a hőmérséklet csökkenésével, 240 °C-tól, a H_2O, O_2, Cl_2, N_2O és NO_2-nek a HCl-hoz való aránya csökken.

BOLDYREV és munkatársai [53—56] az AP kristályokat vékony rétegben Ti-szalagra helyezték, amelyet a tömegspektrométerben a kívánt hőmérsékletre fűtöttek fel. Az AP bomlásának termékspektruma 250—500 °C között gyakorlatilag ugyanaz, mint az ammónia és perklórsav tömegspektrográfiás spektrumain megjelenő vonalak összege.

400 °C-on, 10^{-3} sec-al a reakció megindulása után, a termékek vonalának intenzitása relatív egységekben a következő:

m/e	ion	intenzitás %
16	NH_2^+	53
17	OH^+	93
	NH_3^+	
35	Cl^+	13
51	ClO^+	13
67	ClO_2^+	63
83	ClO_3^+	100
100	$HClO_4^+$	54

Tömegspektrométerrel tanulmányozták az AP disszociációját követő másodlagos reakciókat is, 400 °C-on, 10—200 Torr nyomásnál [56]. A reakció

főbb termékei Cl_2, O_2, N_2O és H_2O. Kis mennyiségben kimutattak még N_2-t, NO-t és HCl-t. Érdekes változáson ment át a bomlás során a $Cl_2/HClO_4$ arány. Ha kezdetben az arány kisebb, mint 1, a bomlás során a viszony nőtt és végül nagyobb lett, mint 1.

MAYER és SMITH [57] az AP gázfázisú bomlásának termékeit vizsgálták. Kísérleteikben az előzőleg 300 °C-on előkezelt AP-t 320 °C-on párologtatták és N_2 vivőgázban a gázállapotú AP-t különböző hőmérsékletekre felfűtött reakció-zónába vitték. A reakcióteret „pinhole" segítségével tömegspektrográfhoz kapcsolták. Az alacsony hőmérsékletű kondenzált fázisú bomlás termékei között NH_3-t már 270 °C-on sikerült kimutatniuk, jól mérhető mennyiségben azonban csak 300 °C körül találtak. Perklórsavat kimutatni nem tudtak, bár az AP szublimációját megfigyelték, analízisük eredményeit a 3. táblázatban közöljük. Új, ez ideig még nem tapasztalt termékek, az NH_2Cl és a HOCl.

A gázfázisú reakció termékeit úgy állapították meg, hogy a 468 °C-on talált termékek mennyiségéből levonták a 300 °C-on mért mennyiségeket. Méréseik eredményeit szintén a 3. táblázat tartalmazza. A gáztermékek gyakorlatilag ugyanazok, mint az alacsony hőmérsékleten. Jelentős különbség, hogy az NH_3 mennyisége kisebb. A termékek összetétele jelzi, hogy az NH_3 gázfázisú reakcióban N_2O, NO_2 és N_2-é oxidálódott.

Értékes eredményeket hozott a villanófény-fotolízis és a kinetikai spektroszkópia együttes alkalmazása az AP bomlásának megismerésében [58]. A módszer nagy előnye, hogy a sugárzás után már 2 μsec-kel analizálható a rendszer. A villanófény hatására képződött gyökök relatív koncentrációját az idő függvényében a 3. ábra mutatja.

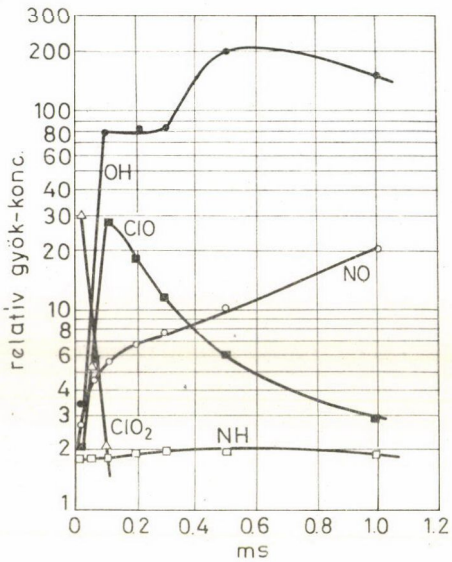
3. táblázat

Az AP alacsonyhőmérsékletű (300 °C) és gázfázisú (468 °C) bomlásának termékei [57]

Termékek	Parciális nyomás $p \cdot 10^{-3}$ Torr	
	300 °C	468 °C
NH_3	17,2	—
H_2O	83,1	18,1
O_2	16,1	1,6
HCl	3,3	0,6
N_2	0,6	0,3
N_2O	9,7	1,4
NO_2	3,5	8,7
NH_2Cl	1,9	—
ClO_2	0,1	0,7
HClO	0,1	0,8
Cl_2	2,4	1,0

20 μsec-kel a villanófény után a két főtermék ClO_2 és OH. Az idővel a ClO_2 vonala gyengül és 100 μsec-nél már alig mutatható ki. Érdekes eredmény, hogy az NH_3 oxidációjában képződött NH-gyök intenzitása alig függ a többi gyök koncentrációjától és az időtől. Az NO koncentrációja az idővel nő, ami a végtermék jellegére utal. A kapott eredmények az AP disszociatív bomlását és a perklórsavnak az alábbi

$$HClO_4 = OH + (ClO_3) \rightarrow ClO_2 + O \qquad (5)$$



3. ábra. Az ammónium-perklorát bomlásában képződött gyökök relatív koncentrációjának változása az idő függvényében

reakcióját bizonyítják. A gyökök koncentrációjának változását a ClO_2 és az ammónia bomlásával, ill. oxidációjával magyarázzák, amit a ClO_2-el végzett külön kísérlettel bizonyítottak.

További részleteket tár föl az AP bomlásának kémiájáról PELLETTnek a CO_2-laserrel végzett vizsgálata [59]. A minta pirolízisét 222 cal/cm^2 sec gyors felfűtéssel végezték. A bomlástermékek analízisét elvégezték az egymásután következő hőimpulzusok után, a kvázi állandó sebességű bomlás tartományában és a minta hűtésekor. A nagy vákuum, 10^{-6} Torr, biztosította a pirolízis termékeinek közvetlen analízisét és képződési sebességük megállapítását. A 27 eV ionáram intenzitásokat az idő függvényében ábrázolva 3 szakaszt különböztetnek meg.

Az I. periódust a felmelegedés és a termékek képződésének növekedése jellemzi, a II. periódusban a kvázi állandó sebességű kondenzált fázisú bomlás

megy végbe, a III. periódusban, a laser-sugárzás kikapcsolásával, a bomlás letörési szakasza áll elő.

Főbb eredmények és megállapítások a következők:

Az I. periódusban mindig az NH_3 és a $HClO_4$ a kezdeti termék. Már 5 msec-nél jelentős mennyiségben képződtek. 70 cal/cm² sec fűtési sebességnél a $HClO_4$ maximális képződési sebességét 25 msec-en belül érték el. Az $NH_3/HClO_4$ arányok, a kezdeti viszonylag nagy értékről időben csökkentek, amit az NH_3-nak a kezdeti könnyebb deszorpciójával, a periódus később részben pedig a kondenzált fázisú reakcióban való relatíve nagyobb részvételével értelmeztek. Kb. 2—5 msec késést találtak az NH_3- és a $HClO_4$-képződés sebessége között, ami nem meglepő, ha feltételezzük, hogy a két anyag adszorpciója a felületen különböző erősségű.

A talált $NH_3/HClO_4$ arányok csökkenésének fellépésekor — jól mérhető indukciós periódus után — jelentek meg a szilárd fázisú bomlás termékei, a H_2O, O_2, Cl_2, HCl, N_2O és N_2. 100—200 msec után képződési sebességük már állandóvá vált. A termékek arányára, az I. periódus közepétől a II. periódus végéig, a reakcióidő és a CO_2-laserrel történő felfűtési sebesség csupán kis hatást gyakorolt. A II. periódus alatt a fenti főtermékeken kívül, bizonyítani lehetett a ClO_3-gyök jelenlétét is.

Míg az oxidokat tartalmazó AP pirolízisekor ClO_2 volt a bomlás egyik főterméke, a jelen esetben sem az első, sem a második periódusban nem képződött jelentősebb mennyiségben.

Az eredmények kétségkívül a proton-átviteli folyamat jelentőségét bizonyítják, és rámutatnak, hogy a második periódusban a szilárd AP-on adszorbeálódott NH_3 és $HClO_4$ egyrészt reagálhat egymással, másrészt deszorbeálódhatnak. A két folyamat között dinamikus egyensúly áll fenn. Az a tény, hogy a nagy vákuum és a magas hőmérséklet ellenére a kondenzált fázisú bomlás jelentős, arra mutat, hogy nagy nyomáson, az AP tartalmú hajtóanyagok égésében, ez a reakció lényegesen nagyobb szerepet játszik, mint azt korábban feltételezték.

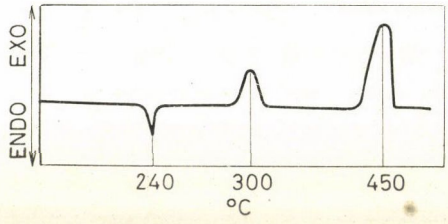
A harmadik periódusban — a laser-sugárzás kikapcsolásakor — a $HClO_4$ és NH_3 fejlődési sebessége csökken, ezzel egyidőben viszont átmenetileg nő a bomlástermékek (Cl_2 és N_2O) képződésének sebessége, jelezve, hogy az NH_3 és a $HClO_4$ deszorpciójának csökkenésével, a kondenzált fázisú bomlás kerül előtérbe. A hőmérséklet további csökkenésével ennek a folyamatnak a sebessége is csökken.

A tömegspektrofotométer alkalmazásával tanulmányozták az AP és a szerves polimerek pirolízisekor képződő termékeket, ezek a vizsgálatok azonban a tiszta AP bomlásának lejátszódásához kevés adatot szolgáltattak [60, 61].

Differenciál termikus analitikai (DTA) vizsgálatok

A DTA módszer, egyszerűsége és gyorsasága miatt, az AP termikus stabilitásának különösen az adalékanyagok szerepének megállapítására igen gyakran alkalmazott eljárás.

Az AP DTA görbéjén 240 °C körül endoterm csúcs, 300 °C felett pedig a bomláshoz tartozó két exoterm csúcs található. Az endoterm hőváltozás az AP rombos módosulatának köbösbe való átmenete következménye. Az első exoterm közvetlenül a módosulatváltozás után 280—300 °C-on, a második pedig 440 °C körül jelenik meg. Az alacsony és magas hőmérsékletű bomlás eszerint az anyag DTA-görbéjén is kifejezésre jut. Az átváltozási hőmérsékletet illetően a különböző szerzők munkáiban csekély eltérés található. Annál



4. ábra. Az ammónium-perklorát differenciál termikus analízise

nagyobb viszont ez az AP bomlására jellemző két exoterm csúcs fellépésében. Ebben kétségkívül szerepet játszanak az anyagok DTA-görbéit általánosan befolyásoló tényezők; szemcseméret, fűtési sebesség, bemérés nagysága stb. Az AP stabilitásának idegen anyagok jelenlétére való nagyfokú érzékenysége miatt, az adatok szórásában azonban a legnagyobb szerepet az anyag tisztasági foka játssza. A csúcsok megjelenésének hőmérséklete érzékenyen változik a gáz-atmoszférával is. Stone [62] kísérleteiben vákuumban az anyag bomlását csak egy exoterm hőváltozás kíséri, 300 °C, nitrogénben 280 és 400 °C-on lép fel exoterm hőváltozás, míg ammónia az alacsony hőmérsékleten fellépő bomlást teljesen elnyomja és exoterm hőváltozás csak 400 °C-on jelentkezik. Az első exoterm hőváltozás eltüntethető, ill. nagysága csökkenthető többszöri hő kezeléssel (fűtés, megszakítás, hűtés, ismételt fűtés). Az AP-nak levegőn felvett DTA görbéjét a 4. ábrán mutatjuk be.

Több kísérlet történt DTA-mérésekből a bomlás aktiválási energiáinak meghatározására. Az izoterm körülmények között nyert értékekkel legjobban Daniels [63] által meghatározott aktiválási energiaérték (32,0 kcal) egyezik meg. A többi esetben az eltérések igen nagyok.

Figyelembe véve, hogy az újabb vizsgálatok szerint az AP bomlásának primer lépése az ammóniára és perklórsavra való disszociáció, ami endoterm folyamat, várható lett volna, hogy — amennyiben a disszociáció termékei

közötti reakció lassú vagy valamiképpen kiküszöbölhető — az AP DTA-görbéjén a disszociációs folyamatra jellemző endoterm hőváltozás is megjelenik. A korábbi vizsgálatokban egyedül STONE [62] talált az átváltozási pont felett 400 °C-on endoterm hőváltozást, amikor az AP DTA-görbéjét vákuumban vette fel.

ALEXANDROV és GLADKIKH [64] az előzőnél érzékenyebb módszerrel már 300 °C-on észleltek endoterm hőváltozást. A szekunder reakciók kizárása érdekében a méréseket szintén vákuumban végezték. Az AP és inert hígító anyag keveréket titán-szalagok közé helyezték és elektromosan $1 \cdot 10^{-2}$ sec alatt fűtötték fel a kívánt hőmérsékletre. Az anyagban előállt hőváltozást a lemezkék hőmérsékletének mérésével követték. A szerzők szerint 300 °C-on a hőváltozás endoterm átalakulásra mutatott. Kérdéses azonban, hogy a módosulat változáshoz tartozó endoterm hőváltozás a mérési eredményt nem hamisította-e meg. A DTA-vizsgálatok főbb eredményeit összefoglalóan a 4. táblázatban közöljük [65—78]. A táblázatban elsősorban az adalékokat nem tartalmazó AP-ra vonatkozó adatokat tüntettük fel.

4. táblázat

Az AP differenciál termikus analízise

Az anyag jellemzése	Fűtési sebesség °C/perc	Atmoszféra	Endoterm csúcs °C	Exoterm csúcs °C	Irodalom
pa		vákuum	240, 400	300	[62]
		10^{-2} Torr			
		N_2, 1 atm	240	280, 400	
		N_2, 4 atm	240	280, 400	
		NH_3, 4 atm	240	400	
American Potash	9	N_2-áramban	240	300, 450	[63]
Baker, pa	15	levegőn	240	435	[65]
pa, 2 óráig 105 °C-on szárítva	5	N_2-áramban	240		[66]
c. p.	10	levegőn	240	309, 430	[67]
Fisher, pa	5	levegőn	244	288, 440	[68]
Fisher, pa 2× krist.	4,4	levegőn	240		[69]
Fisher, pa 2× krist.	7	levegőn	244	400	[70]
pa	6	hélium áramban	240	258, 320	[71]
Matheson, Coleman és Bell, pa		levegőn, 1 atm	244	344 (gyulladás)	[72]
		argon, 800 psi	242	310 (gyulladás)	
Merck, pa	5	levegőn, állandó szívatás	250	400	[73]
BDH			250		[74]
BDH			240	313, 363	[75]
Merck, pa		levegőn, állandó szívatás	244		[76]
	4	N_2-áramban	240	330	
pa	16	N_2-áramban	240	357	[77]
	16	He-áramban	240	360	
pa	16	levegőn		337	[78]
		N_2-ben		333	
		He-ban		333	
		NH_3-ban		367	

Kinetikai vizsgálatok

Az AP bomlásának kinetikáját legáltalánosabban a permanens gázok nyomásának mérésével követték. A mérési módszer előfeltétele, hogy a bomlás előrehaladásával az O_2/N_2 viszony azonos legyen, ezenkívül a permanens gázok viszonya a többi gázokéhoz szintén ne változzék. BIRCUMSHAW és NEWMAN [38] analitikai eredményei szerint 240—320 °C között ezek a feltételek közelítőleg érvényesek. Magasabb hőmérsékleten a szublimáció elkerülése érdekében inert gázok alkalmazása szükséges.

Mind gyakrabban alkalmazzák a termogravimetrikus módszert is. Ebben az esetben kényelmesen tanulmányozható a különböző gázok hatása is. Néhány esetben a bomlást a képződött gázok össznyomásának, ill. térfogatának mérésével követték.

Rendkívül lényeges megfigyelés, hogy azonos körülmények között azonos anyagot használva a sulyveszteség, a permanens és az összgáz nyomás mérése $\alpha = 0{,}7$ értékig gyakorlatilag azonos $\alpha - t$ görbéket eredményezett [79]. Az AP bomlását az utóbbi időben számos más módszerrel is követték. Ezek között legfontosabb a reakciósebesség közvetlen mérése, a bomláscentrumok növekedési sebességének meghatározásával. Kinetikai jellegű méréseket végeztek adiabatikus körülmények között és újabban a képződött termékek ionáramának tömegspektrométerben való meghatározásával.

Tekintettel arra, hogy az AP bomlása alapvetően különböző az alacsony (200—300 °C) és a magas (330—440 °C) hőmérséklettartományban, célszerűnek látszik a kinetikai vizsgálatokat is eszerint tárgyalni.

Az alacsony hőmérsékleten végbemenő reakció

Az AP bomlása 200—300 °C között autokatalitikus jellegű.

A bomlás topokémiájának megismeréséhez a mikroszkópos vizsgálatok adtak értékes adatokat. Az autokatalitikus bomlás lappangási és gyorsulási szakaszában a nukleuszok képződése és növekedése, a letörési szakaszban pedig a reakciózónák összenövése, kapcsolódása megy végbe [80].

Az alacsony hőmérséklettartományban a nukleuszok képződése a kristályok felületén vagy az izolált centrumokon indul meg. Ezt követi a nukleuszok háromdimenziós növekedése, amely végül egy összefüggő, folyamatos „interface"-t ad, és a felületről a kristály belsejébe halad. A bomlás megszűnik, amikor ez az „interface" eléri e kristály belsejét. A maradék porózusszerkezetű pszeudomorf anyag kémiailag megegyezik a kiindulási anyaggal, sűrűsége annak kb. 70%-a és mérhető felülettel rendelkezik. A reakció megszűnésének kérdésével részletesebben a későbbiekben foglalkozunk.

A nukleuszok száma érzékenyen változik a minta előéletével, a szennyezések jelenlétével és a kristályok előállítási körülményeivel. Tökéletes kristály-

ban a nukleuszok száma a 230 °C-on végrehajtott bomlás során nem változott és az AP bomlását a nukleuszok növekedésének sebessége határozta meg [80].

A nukleuszok képződésének, növekedésének jellegzetességeiről az első részletes vizsgálatot RAEVSKII és MANELIS [81] végezték el. Mgfigyelték, hogy a reakció 20—30 μ-nal a kristály felülete alatt kezdődik. A bomlás centrumai 1—2 μm méretű gömb alakú nukleuszokból állnak. A bomláscentrumok a közvetlen szomszédságban levő nukleuszok aggregációjában képződnek. 230°C-on a nukleuszok 7—10 μm/perc sebességgel mozognak.

A sebességi állandók értékeit a

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(1-\alpha) + k_2\alpha(1-\alpha) \qquad (6)$$

tapasztalati egyenlettel számították ki, ahol a k_1 a kezdeti sebességet jelenti, amely kristályátváltozástól független, k_2 a reakció centrumainak kifejlődését tükrözi. Ez az érték függ a módosulatváltozástól. A bomláscentrumok növekedése a longitudinális irányban 10-szer nagyobb mint átlós irányban. A növekedés aktiválási energiája 31 $\pm$ 1, ill. 33 $\pm$ 1 kcal/mol a két irányban.

A kristály rombos lapjának irányából nézve a bomláscentrumok ellipszoid alakúak, a derékszögű lap irányából pedig félgömb alakúak. A bomlás sebessége a rombos lapok és derékszögű lapok felülete viszonyának növelésével nő.

A köbös módosulat bomlásában a nukleuszok növekedésének aktiválási energiája 17 kcal. A bomláscentrumok létrejövetelét a magános (single) nukleuszok növekedése szabja meg. Ezek gömb alakúak és a kristály egészére kiterjednek.

MANELIS és munkatársai [82] tanulmányozták a diszlokációk szerepét is az AP bomlásában. A diszlokációk sűrűsödését a legtöbb kristályon abban az irányban észlelték, amelyben előzőleg a bomláscentrumok a legnagyobb sebességgel fejlődtek ki. A diszlokációk sűrűsége a mechanikai behatásokra rendkívül érzékeny. A kristályok felmelegítése a bomlás hőmérsékletére jelentősen megnövelte a diszlokációk számát a nukleuszok szomszédságában. A megfigyelés alapján a szerzők az AP bomlásmaradék reakciósebesség növelő hatását a maradék nagy diszlokáció sűrűségével értelmezték.

Újabb részleteket tárt fel az AP bomlásáról KRAEUTLE [83] vizsgálata, amelyben a rombos AP bomlásának kinetikáját az „interfacial" reakció előrehaladásának mérésével tanulmányozta, optikai mikroszkóppal. A hőmérséklettartomány 221—231 °C volt.

A nukleuszok képződését, növekedését és az interface-bomlást itt is könnyen meg lehetett különböztetni. A 226 °C-on két óráig tartott AP egykristály „scanning" elektronmikroszkópos vizsgálatából kitűnt, hogy az *m*-lapon az optikai mikroszkópban megfigyelt bomláscentrumok az *m*-lapnak

megfelelő alakú lyukak, a *c*-lapokon észlelt bomláscentrumokat jelentő lyukak pedig rombos alakúak. Mindkét lyuk, különösen a bomláshelyek és a változatlan AP közötti átmeneti területen, részben AP-vel van borítva. Néhány lyuk körül AP törmelék figyelhető meg. A szerzők feltételezése szerint ez a bomlás során a lyukakat beborító „fedélből" származik. Valószínűleg ezzel van összefüggésben a mikroszkópban a lyukaknak megfelelő sötét pontok (bomláscentrumok) hirtelen megjelenése, amely azt jelenti, hogy a bomláscentrumok észlelése előtt a felület alsó rétegében reakció megy végbe. A lemez alakú centrumok az *m*-lapon és a csík (sáv) alakúak a *c*-lapon a bomlás előrehaladásával nőnek, átlapolódnak és végül a porózus AP-val egy összefüggő réteget képeznek. Ezután a reakció a porózus szerkezetű anyag és a változatlan AP érintkező felületein megy végbe.

A porózus réteg vastagságának növekedése állandó hőmérsékleten, vákuumban, atmoszféra nyomáson és 35 atmoszféra nitrogénben egyaránt, az idővel egyenest adott. A sebességi állandó értékei gyakorlatilag függetlenek az el nem bomlott és a maradék AP mennyiségétől és a nitrogén nyomásától. Az utóbbiból KRAEUTLE arra következtetett, hogy a sebességmeghatározó lépés kondenzált fázisban megy végbe. Az aktiválási energia értéke 19,8—21,1 kcal között változott.

A legtöbb munkában az AP bomlását a gázok nyomása, ill. a minta súlyváltozásának mérésével követték. Az ily módon felvett bomlásgörbék matematikai approximációjára számos kinetikai egyenletet alkalmaztak. Az első kinetikai jellegű munkában a 200—300 °C között végbemenő bomlás nyomás—idő-görbéi gyorsulási szakaszának analízisére a kitevős törvényt

$$p = (kt)^6, \tag{7}$$

a letörési szakaszára pedig a

$$-\log (p_f - p) = kt + C \tag{8}$$

egyenletet használták fel, ahol a p_f = a bomlás megszűnésekor mért végnyomás érték, p pedig a t időben mért nyomás érték.

A letörési szakaszt értékelték még a „contracting cube" formulával is

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt, \tag{9}$$

ahol α = a bomlás foka a t időben.

Kielégítő eredményeket adott a bomlás gyorsulási és letörési szakaszára a Prout—Tompkins-összefüggés is

$$\log \frac{p}{p_f - p} = kt + C. \tag{10}$$

A mikroszkópos vizsgálatok eredményeinek, azaz a véletlen nukleációnak és a nukleuszoknak három dimenzióban történő állandó sebességű növekedésének leginkább az Avrami—Erofeyev-összefüggés felel meg

$$[-\log(1-\alpha)]^{1/n} = kt + C \qquad (11)$$

ahol $n = 3$.

A nukleuszok kölcsönhatása az n értékének csökkenését eredményezi.

A nyomás és súlymérés alapján számított aktiválási energiaértékekben meglehetősen nagy változatosságot találunk (5. és 6. táblázat). Ennek oka lehet a bomlásgörbék különböző kinetikai interpretálása. Szerepet játszik az is, hogy az egyes szerzők által mért aktiválási energiaértékek a bomlás más és más szakaszára vonatkoznak. Az AP bomlását és az aktiválási energiát befolyásolhatja még az AP előélete, előkezelése, a kristályméret, a bemérés nagysága, a mérési módszer stb. A fenti tényezők jelentős szerepére következtetünk Galwey és Jacobs [84] munkájából, akik azonos körülmények között vizsgálták az egykristály, a por és tabletta bomlását és a fenti sorban növekvő aktiválási energiaértékeket találtak.

Osado és Sakamoto [40] munkájában a szemcseméret hatására vonatkozóan találunk adatokat. A szemcseméretnek 25 μ-ról 56 μ-ra való növelése a köbös módosulat bomlás aktiválási energiájának 23,3-ről 21,5 kcal-ra való csökkenését eredményezte. A szemcseméret további növelése (80 μ) már hatástalannak bizonyult. Az adiabatikus módszerrel végzett kísérletek szerint a szemcseméretnek 43 μ-ról 88—123 μ-ra történő növelése 3,6 kcal növekedést eredményezett az aktiválási energia értékében [85].

Adiabatikus körülmények között a sebességi állandókat a

$$\frac{dT}{dt} = k_a (T - T_i)[1 - (T - T_i)/T^x] \qquad (12)$$

$$\frac{dT}{dt} = nk_n (\Delta T^x)^{1/n} (T - T_i)^{(m-1)m}[1 - (T - T_i)/\Delta T^x], \qquad (13)$$

(ahol T_i a kezdeti hőmérséklet, és ΔT^x a hőmérséket növekedés a teljes reakcióban, $\alpha = 1$ mellett),

egyenletekkel határozták meg, amelyek lényegében az Avrami—Erofeyev- és a Prout—Tompkins-egyenlet módosított formáinak tekinthetők.

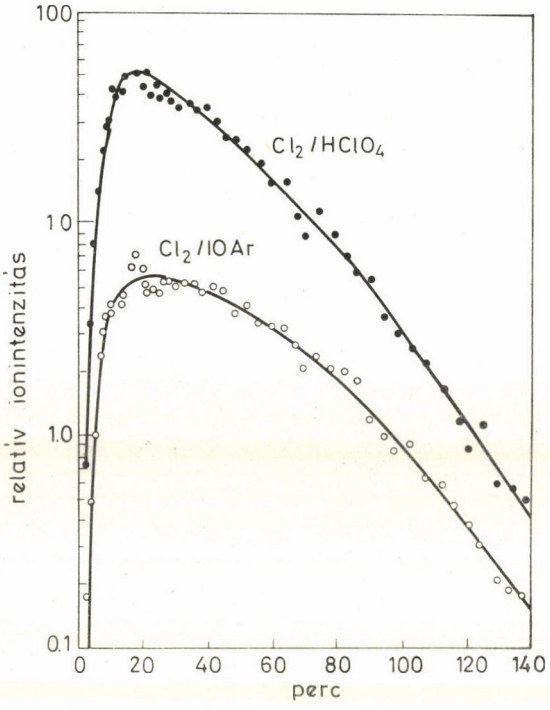
A ΔT^x értéket elégséges pontossággal a

$$NH_4ClO_4 = {}^1/_2\, Cl_2 + {}^3/_4\, O_2 + 2H_2O + {}^1/_2\, N_2O \qquad (14)$$

bomlásegyenlet feltételezésével számították ki. Megjegyezzük, hogy az aktiválási energiaértékek jelentősen kisebbek, mint az izoterm körülmények között

végzett mérések esetében, aminek egyik oka lehet, hogy adiabatikus körülmények között az önfűtés zavaró hatása kiesik.

KRAEUTLE [83] mikroszkópos mérései szerint nagyon valószínű, hogy az AP bomlásának aktiválási energiáit még az AP kristályok alakja is befolyásolhatja. A nukleuszok növekedésére kapott 31—33 kcal, valamint az interface



5. ábra. Az ammónium-perklorát bomlása során képződött klór mennyiségének változása az idő függvényében. (Hőmérséklet 211 °C, tömegspektrográfiás mérés)

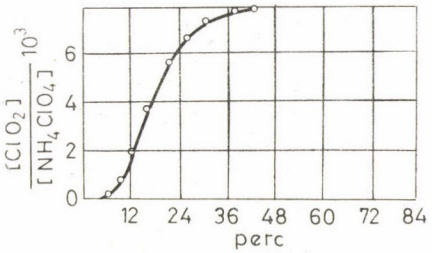
bomlásra nyert 20 kcal aktiválási energiaértékekből joggal várható, hogy a kinetikai állandók a részecskeméret és a felületen kifejlődő nukleuszok számának függvényei.

Az AP bomlásának kinetikai vizsgálatába a közelmúltban kapcsolták be a tömegspektrofotométeres módszert. Az eljárás elsősorban a bomlás kezdeti stádiumában lejátszódó reakciók vizsgálatára alkalmas, amelyek a hagyományos mérési eljárásokkal nem tanulmányozhatók. PELLETT és SAUNDERS [51] a $Cl_2/HClO_4$ és a Cl_2/Ar arányt alkalmazták a bomlástermékek normalizálására. A 211 °C-on felvett klórképződés görbéje (5. ábra) világosan mutatja a bomlás gyorsulási és letörési szakaszát.

A Prout—Tompkins-egyenlettel számított letörési szakasz sebességi állandói $1/T$ függvényében 211 °C felett törést mutatnak. Az alacsony hőmér-

sékletű szakaszra, 157—211 °C között 10,4, 211—232 °C közötti szakaszra 55 kcal aktiválási energiaértéket kaptak. Ezek az eredmények azt jelzik, hogy az eddigiekhez még egy korábbi hőmérséklettartomány is járul amelyben az AP bomlása jellegzetességeiben eltér a többitől.

A kis aktiválási energiaértéket a szerzők azzal értelmezték, hogy a nagy vákuumban, a feszült („strained") szemcseközti anyag bomlása a bomlástermékek könnyebb deszorpciója és diffúziója miatt kisebb aktiválást igényel, mint nagyobb nyomásokon. Az aktiválási energiaértékekben tapasztalt változást a szublimáció és a bomlás közötti versennyel magyarázták, amely a töréspontnak megfelelő hőmérsékleten a bomlási folyamat kinetikáját megváltoztatja.



6. ábra. Az ammónium-perklorát bomlása során képződött klór-dioxid mennyiségének változása az idő függvényében. (Hőmérséklet 290 °C, ESR-mérések)

GOSHGARIAN és WALTON [47] közel hasonló módszerrel, 140—250 °C között, az ionintenzitások hőmérsékletfüggése alapján meghatározták minden egyes gáztermék képződésének aktiválási energiáját. Három értéket, 22,2, 29,5 és 44,4 kcal aktiválási energiát kaptak.

BOLDYREV és munkatársai [56] az AP bomlását a ClO_2 mennyiségének ESR-módszerrel történő meghatározásával követték.

A ClO_2/AP viszony alakulását az idő függvényében mutatja a 6. ábra. A ClO_2 mennyisége 1—2%-a az AP disszociációjakor képződött perklórsavnak.

A görbék alakja teljesen hasonló az AP bomlásának $\alpha - t$ görbéihez. A sebességi állandók hőmérsékletfüggéséből 27 kcal aktiválási energiát számítottak ki. A szerzők megvizsgálták a rézvegyületek és az AP-ba beépített szulfátionok hatását a ClO_2 képződésre. A rézvegyületek nagymértékben elősegítették a ClO_2 képződését. A beépített szufátion csökkentőleg hatott.

A kinetikai vizsgálatok eredményei egyértelműen mutatják, hogy a módosulatváltozás hőmérséklete körül az AP bomlása megváltozik. BIRCUMSHAW és NEWMAN [38] szerint a bomlás sebessége 240 °C után csökken és minimumot 250 °C-on ér el. A jelenséget a szerzők a rácsdimenziók csökkenésével értelmezték, mely az intersticiális ammóniumionok számát csökkenti. Mint lehetséges okot felvetették még a lassú fázisváltozást, valamint azt, hogy a köbös módosulat 250 °C-on a legstabilisabb.

5. táblázat

*A romboéderes AP bomlásának kinetikai adatai**

Anyag jellemzése	Hőmérsékletköz °C	Mérési módszer	Kinetikai egyenlet	Kinetikai egyenlet érvényessége α	Aktiválási energia kcal mol^{-1}	Frekvencia faktor logaritmusa ($perc^{-1}$)	Irodalom
por							
2× átkrist.	200—240	p, vákuum	indukciós periódus	$\tau = {}^1/_2 pt$	28,8		[80]
		p, vákuum	$P - T$		24,9		
		p, vákuum	$P - T$		27,7		
			elsőrendű		26,8		
2× átk. krist.		p, vákuum	$A - E$, $(n = 4)$	0,02—0,20	20,6		[84]
por		p, vákuum	$A - E$, $(n = 4)$	0,03—0,70	24,6		
tabletta		p, vákuum	$A - E$, $(n = 3)$	0,05—0,75	30,1		
BDH, 152—178 μm		p, 250 Torr	$A - E$, $(n = 3)$		32,6	12,40	[88]
tabletta		p, 250 Torr					
66 μm		p, 250 Torr	$A - E$, $(n = 3)$		32,6	12,34	
tabletta							
			τ (max)		32,1		
	215—234,5		$P - T$	0,03—0,5	33,5		[89]
Merck, por		v, 1 atm. levegő	$P - T$	0,54—0,9	32,7		
			$A - E$, $(n = 3)$	0,05—0,81	34,0		
			elsőrendű	0,3 —0,9	29,6		
Fischer							
3× krist.		p, vákuum	$A - E$, $(n = 4)$		29,8		[90]
			$A - E$, $(n = 3)$		26,9		
1× krist. por	214—236	w, vákuum	$A - E$, $(n = 4{,}5)$	0,0 —0,12	40,1		[91]
BDH, tabletta		w, vákuum és N_2	$A - E$, $(n = 3)$		33,49	12,73	[79]
Fischer, tabletta		p, vákuum	$A - E$, $(n = 3)$		34,1	13,04	
		p, 700 Torr, N_2	$A - E$, $(n = 2)$		30,2	11,25	
Szublimát		p, 730 Torr, levegő	$A - E$, $(n = 2)$		31,2	12,24	

3× krist.	217—238	p, összgáz (vákuum)	$A - E$, ($n = 4$)	0,02—0,45	28,7		[92]
			$A - E$, ($n = 3$)	0,42—0,96	29,2		
		p, (vákuum)	τ		29,8		
		p, (vákuum)	$A - E$, ($n = 4$)	0,01—0,45	26,9		
		p, (vákuum)	($n = 3$)	0,45—0,96	26,4		
por (< 53 μm)	207—235	p, összgáz (vákuum)	$A - E$, ($n = 4$)	0,01—0,9	30,3		
		p, összgáz (vákuum)	($n = 3$)	0,9 —0,99	28,3		
		p, vákuum	($n = 4$)	0,01—0,9	29,0		
			($n = 3$)	0,9 —0,99	26,7		
2× krist. por 50—100 μm		V, levegő 1 atm.	tapasztalati,* k_1		30,0	7,75	[87]
			$n = {}^3/_2$, k_2		30,0	10,1	
2× krist. por	200—250	p, összgáz (vákuum)	reakciósebesség	gyorsulási szakasz	30,0		[30]
				letörési szakasz	30,0		
	157—211	tömegspektrofotométer $Cl_2/HClO_4$	$P - T$	letörési szakasz	10,4		[51]
	211—232	tömegspektrofotométer $Cl_2/HClO_4$	$P - T$	letörési szakasz	55,0		[51]
	140—250	tömegspektrofotométer					
		NH_3, N_2, HCl	ionintenzitás vs. idő görbékből		22,2		[47]
		NO, H_2O, Cl, O_2, N_2O			29,5		
		NO_2, ClO, HClO, ClO_2, Cl_2			44,4		
2× krist., kristály	210—236	mikroszkópos	lineáris növekedés	l	33,0		[81]
			lineáris növekedés	t	31,0		
egykristály	211—231	mikroszkóp	interface				[83]
		vákuum,	előrehaladás		19,8		
		levegő 1 atm.	előrehaladás		21,1		
		N_2 35 atm			20,4		

* Jelmagyarázat:

p = nyomásmérés; τ = a bomlás lappangási szakasza; $P - T$ = Prout—Tompkins-egyenlet; $A - E$ = Arrami—Erofeyer-egyenlet; v = térfogatmérés; w = súlymérés; l = longitudinális irányban; t = átlós irányban; * $d\alpha/dt = k_1(1 - \alpha) + k_2(1 - \alpha)$

6. táblázat

*A köbös AP bomlásának kinetikai adatai**

Anyag jellemzése	Hőmérséklet köz °C	Mérési módszer	Kinetikai egyenlet	Kinetikai egyenlet érvényessége α	Aktiválási energia kcal mol^{-1}	Frekvencia faktor (perc^{-1})	Irodalom
por, 2× krist.		p, vákuum p, vákuum	 $P-T$ $P-T$, elsőrendű	($\tau = {}^1/_2\ p_f$ gyorsulási szakasz letörési szakasz letörési szakasz	17,1 23,0 17,5 20,5		[80]
2× krist. krist. por. tabl.		p, vákuum	$A-E$ ($n=2$) $A-E$ ($n=2$) $A-E$ ($n=2$)	 0,04—0,86 0,15—0,85 0,04—0,80	 25,3 24,8 29,9		[84]
3× krist. por 80 μm 56 μm 27,8 μm		w	 elsőrendű elsőrendű elsőrendű		 21,5 21,5 23,3		[40]
1× krist. por	250—300	w	$A-E$ ($n=1,2$)	0,0 —0,20	25,1		[91]
MCB, por 88—124 μm 61— 88 μm 43— 61 μm 43 μm BDH, tabl.		 adiabatikus w, (vákuum és N_2)	$A-E$ ($n=4$) $A-E$ ($n=2$)		 23,6 23,4 21,4 20,0 26,97		[85]
2× krist. por 50—100 μm		w	tapasztalati $u=2$, k_2		18,2	4,5	[87]
2× krist. por	270—340	p, összgáz vákuum	reakciósebesség		20,0		[30]
		ESR ClO_2/NH_4ClO_4 viszony			27,0		[56]
2× krist. por		mikroszkópos	lineáris növekedés		17,0		[81]

* Jelmagyarázatot lásd az 5. táblázatban.

MARKOWITZ és BORYTA [2] azonban a módosulatváltozáskor kristálytérfogat növekedést tapasztaltak, ami az előző értelmezésnek ellentmond. Legújabb kristály-diffrakciós vizsgálatok alapján a bomlás sebességének csökkenését 240 °C körül azzal magyarázzák, hogy a reverzibilis, elsőrendű módosulatváltozás mellett, valamivel 240 °C alatt, másodrendű inverzibilis átmenet is fellép, és ez a folyamat ellentétben az elsőrenddűvel, nem pillanatszerű [86].

MANELIS és RUBTSOV [87] felfogása szerint a fázisváltozás a reakció centrumai kifejlődésének sebességét befolyásolja és a bomlásért felelős elektron-csapdák számát változatlanul hagyja. A kristálytérfogat növekedése eszerint a reakciócentrumok létrejövetelének sebességcsökkentésével idézi elő a kisebb reakcióképességet.

A könnyebb áttekinthetőség érdekében külön táblázatban foglaltuk össze a rombos és a köbös módosulatra vonatkozó kinetikai adatokat.

Eltekintve a kiugró értékektől megállapítható, hogy a romboéderes módosulat bomlásának (200—240°) aktiválási energiái 27—32 kcal, a köbös módosulat aktiválási energiái pedig 21—26 kcal közé esnek.

Ugyanazon szerzők, azonos körülmények között végzett és azonos egyenlettel értékelt vizsgálatainak analíziséből kitűnt, hogy a legkisebb négyzetek elvét alkalmazva a romboéderes módosulat bomlására 33,91 $\pm$ 1,64 kcal aktiválási energiaérték adódik, a köbösére pedig 26,97 $\pm$ 2,36 kcal [79]. A 200—300 °C között meghatározott sebességi állandókat együtt értékelve 26,63 $\pm$ $\pm$ 0,87 kcal-t kaptak.

Magas hőmérsékletű bomlás kinetikai vizsgálata

Az AP magas hőmérsékletű bomlásával kapcsolatban kevesebb kinetikai vizsgálatot végeztek, mint az előző esetben.

Az első kinetikai munkát BIRCUMSHAW és NEWMAN [80] közölte. A méréseket 380—450 °C között végezték nyomásméréssel, a szublimáció mértékének csökkentése érdekében 40 Torr nitrogén jelenlétében. A bomlás végig letörési jellegű volt. A sebességi állandók kiszámítását a

$$p = kt^n \tag{15}$$

egyenlettel végezték. Az n értéke a hőmérséklet növelésével nőtt. Az aktiválási energiát nem számították ki.

Részletesebb kinetikai méréseket 400—440 °C között végezték, a termogravimetrikus módszerrel [93].

A sebességi állandókat a

$$m^{2/3} = -kt + \text{állandó}, \tag{16}$$

ahol az m az el nem bomlott AP súlya a t időben.

A sebességi állandó értéke a nitrogén nyomásának növelésével arányosan

($\sim p_{N_2}^{0,6}$) nőtt. 300—380 °C között reprodukálható eredményeket nem kaptak. Az aktiválási energia értékére 73,4 kcal adódott.

A behatóbb kinetikai vizsgálatokban GALWEY és JACOBS [94] az $\alpha - t$ görbéket a „contracting cube" formulával

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt \tag{17}$$

értékelték. A sebességi állandók hőmérsékletfüggéséből a reakció aktiválási energiájára 38,8 kcal-t kaptak, amit a későbbiekben más szerzők is reprodukáltak [95]. Közel hasonló aktiválási energiát nyertek atmoszféra nyomáson, a képződött gázok mennyiségének mérése alapján is [89].

Jelentősen kisebb (30,6 kcal) aktiválási energiaértéket közölt viszont JACOBS újabb munkájában [96]. A hőmérséklettartomány itt 287—375 °C volt.

OSADO és SAKAMOTO [40] mérései szerint a magas hőmérsékletű bomlás aktiválási energiája nagyobb mértékben változott (31—46 kcal között) a szemcseméretttel, mint az alacsony hőmérsékletű szakaszban.

Az alacsony hőmérsékleten részlegesen elbontott AP termikus bomlását magas hőmérsékleten SHIDLOWSKI és munkatársai [91] tanulmányozták. A bomlásmaradék jelentősen nagyobb aktiválási energiával bomlott, mint az eredeti anyag. A részlegesen elbontott AP nagyobb aktiválási energiája a bomlásra különösen kedvező reakcióhelyek elvesztésével és a maradék anyag kisebb reakcióképességével magyarázható. Sajnos a szerzők eredményeit fenntartással kell fogadni, mivel a letörési jellegű reakciót az autokatalitikus bomlásokra levezetett Avrami—Erofeyev-egyenlettel értékelték.

Az AP bomlását WAESCHE és VENOGRAD [97] a differenciál „scanning" kaloriméterrel tanulmányozták. Munkájukban elsősorban a gáznyomás és az adalékok hatását vizsgálták. Méréseik kinetikai analízisénél elsőrendű kinetikát tételeztek fel. Számításaikhoz a következő formulát használták

$$\frac{D_T}{(1 - \infty_T) W_0} = k_T q, \tag{18}$$

ahol a D_T a hőfejlődés sebessége T hőmérsékleten, $W_T = (1 - \infty_T)$, W_0 a minta súlya szintén a T hőmérsékleten, a reakcióhő (totál). A k_T hőmérsékletfüggéséből 400—450 °C között 61,1 kcal, 300—340° között 30 kcal aktiválási energiát számítottak ki. A nyomás növelése 1—30 atm. között a bomlás második exoterm csúcsát az alacsonyabb hőmérsékletek felé tolta el. A szemcseméret és a minta eredete lényeges hatást nem mutatott a második exoterm helyzetére.

A kinetikai adatokat a 7. táblázatban foglaltuk össze.

7. táblázat

*Az AP magashőmérsékletű bomlásának kinetikai adatai**

Anyag jellemzése	Hőmérséklet köz °C	Mérési módszer	Kinetikai egyenlet	Kinetikai egyenlet érvényessége α	Aktiválási energia kcal mol^{-1}	Frekvencia faktor logaritmus ($perc^{-1}$)	Irodalom
3× krist. por 104—178 μm	400—440	p, vákuum 200 Torr N_2	$c - c, n = 3/2$		73,4	20,72	[93]
2× krist. kristály tabletta bomlásmaradék	380—440	p, vákuum 400 Torr N_2	$c - c$, $n = 3$	0,2—0,8	38,8		[94]
Merck, por 46 μm	320—377	v, levegő 1 atm	$c - c$, $n = 3$		40,9		[89]
3× krist. tabl. 26—37 μm	380—440	p, levegő 1 atm	$c - c$, $n = 3$		44,8	11,28	[95]
3× krist. por 80 μm 56 μm 28 μm	370—400	w, N_2 1 atm	$c - c$, $n = 2$		46,7 35,7 31,0		[40]
BDH, MCB 2× krist. BDH tabl.	287—375	w, N_2 1 atm	$c - c$, $n = 3$ és 2		30,6	8,59	[96]
1× krist. por	400—470	w, levegő 1 atm	$A - E$, $n = 0,8$ $n = 1,1$	0,1—0,5 0,5—0,9	28,3 23,7		[91]
bomlásmaradék 230 °C-on	330—450	w, levegő 1 atm	$n = 0,6$ $n = 1,0$	0,0—0,4 0,4—0,8	39,1 35,5		
	300—340 400—450	differenciál scanning kaloriméter	(18. egyenlet) (18. egyenlet)		30,0 61,1		[97]

* Jelmagyarázatot lásd az 5. táblázatban is, $c - c$ = contracting cube egyenlet

A bomlástermékek hatása az AP bomlására

Az AP bomlásmechanizmusának megállapításához alapvetően fontos a bomlástermékek hatásának ismerete. BIRCUMSHAW és NEWMAN [38] figyelték meg először, hogy az ammónia jelentősen megnöveli a 230 °C-on végbemenő reakció indukciós periódusát, csökkenti a bomlás sebességét és mértékét. A későbbi részletesebb vizsgálatokból kitűnt, hogy az ammónia mind az alacsony, mind a magas hőmérsékletű bomlásra gátlólag hat [78, 98, 99].

Lényegesen kevesebb kísérletet végeztek perklórsav hatására vonatkozóan, annak ellenére, hogy a bomlás során képződött perklórsavnak igen nagy szerepet tulajdonítanak a reakció lejátszódásában. Az AP-hez előre hozzáadott perklórsav (1 : 50, $HClO_4$: AP súlyarány) 230 °C-on csökkentette a bomlás indukciós periódusát [38]. A bomlás sebességére és mértékére kifejtett hatásról a szerzők nem írtak.

OSADO és SAKAMOTO [40] DTA kísérletei szerint, az AP-hoz perklórsavat cseppentve a bomlás sebessége jelentősen megnőtt és az anyag már 250 °C-on elbomlott. Az alacsony hőmérsékletű bomlás sebességének 3-as faktorral való megnövekedését észlelték, amikor az AP tablettát (50 mg) 1 csepp 60% $HClO_4$-al cseppentették meg [79].

Az AP bomlására jelentős hatást gyakorol a víz is. Mikroszkópos vizsgálatok szerint a víz jelenlétében a nukleuszok növekedési sebessége változatlanul anizotrópos. Kis koncentrációban a víz a nukleuszok növekedésének sebességét csökkenti, a koncentráció növelésével a sebesség egy maximumig nő, majd ismét csökken.

A bomlástermékek, elsősorban a víz inhibiáló hatására mutatnak SVETLOV és KOROBAN [100] kísérletei. Kimutatták, hogy a bomlás mértéke az AP-bemérés és a reakcióedény térfogatának viszonyától függ. Az AP bomlása egy adott hőmérsékleten meghatározott nyomás eléréséig megy végbe. Munkájukban a perklórsav bomlásából származó Cl_2O_6 és az AP közötti reakciónak

$$NH_4ClO_4 + Cl_2O_6 = NH_4ClO_3 + Cl_2O_7 \qquad (19)$$

tulajdonítottak nagy szerepet. Ennek alapján a víz hatását a

$$Cl_2O_7 + 3H_2O = 2HClO_4 \cdot H_2O \qquad (20)$$

reakcióra vezették vissza.

WISE [99] kísérleteiben 500 Torr víz 275 °C-on a bomlás maximális sebességét $^1/_3$, mértékét pedig $^1/_2$-re csökkentette. Érdekes megfigyelésük volt, hogy az ammónia a tiszta bomlással ellentétben a katalitikus reakciót nem gátolta.

A víz inhibiáló hatását a

$$2\,HClO_4(sz) \rightleftharpoons ClO_3^+(sz) + ClO_4^-(sz) + H_2O(sz) \qquad (21)$$

reakció megfordításával értelmezték.

Az AP többi bomlástermékének hatására vonatkozóan kevés kísérlet ismeretes. SCHMIDT [98] megfigyelése szerint a sósav és a klór (280 °C-on) a bomlást 30%-os átalakulásig gyorsítja. Az utóbbi jelenlétében a bomlás 100%-ig végbemegy. Az indukciós periódus értékét egyik gáz sem befolyásolja.

A gázok hatását az AP gázfázisú bomlásában képződött termékek viszonyára tömegspektrofotométeres analízis segítségével MAJER és SMITH [57] tanulmányozta.

A N_2 a ClO_2 legnagyobb mértékű képződését magasabb hőmérséklet felé tolta el, és itt a mennyiségét is megnövelte. A gáztermékek (HCl, O_2, NO_2, ClO_2, Cl_2 és HClO) képződését nagymértékben befolyásolta az AP-gázhoz előre hozzákevert NO. A hatás érzékenyen függött a NO parciális nyomásától. NH_3 jelenlétében minden termék mennyisége csökkent, kivéve az NH_2Cl-ét.

Az AP szublimációja

Az AP szublimációja a bomlással párhuzamosan megy végbe. A szublimátumban nitrát, nitrit és hidrogén ionokat is találtak. A szublimáció a hőmérséklet növelésével és a nyomás csökkentésével nő. Nagyobb inert gáznyomás alkalmazása a szublimációt elnyomja, elősegíti viszont az AP bomlását. Hasonlóan a szublimáció kerül előtérbe az alacsony hőmérsékletű bomlás előrehaladásakor, 20—30%-os reakció után.

A szublimációs folyamatot először BIRCUMSHAW és PHILLIPS [93] tanulmányozták, vákuumban 260—320 °C között. A szublimáció sebességi állandóját a

$$\frac{dm}{dt} = k \qquad (22)$$

egyenlettel számították ki. A folyamatra 21,5 kcal aktiválási energiát adtak meg. A szublimációt a proton-átviteli folyamat lejátszódásával, a képződött ammónia és perklórsav diffúziójával és a hideg felületen történő kondenzációjukkal írták le. A nyomás hatását a diffúziós folyamat akadályozásával értelmezték.

Mivel az AP magas hőmérsékletű bomlására nyert aktiválási energiaértékek jelentősen nagyobbak voltak a szublimáció aktiválási energiájánál, GALWEY és JACOBS [94] arra következtettek, hogy a bomlás és a szublimáció kompetitív folyamatok, amelyek különböző mechanizmus szerint mennek végbe. Feltételezték, hogy a szublimáció ionpár elpárologtatását foglalja magá-

ba. Az ionpárt a perklórsav protonküldő sajátságával és a hidrogénkötés stabilizáló hatásával írták le. Az AP disszociációját a perklórsav erős sav jellege miatt valószínűtlennek tartották.

Számos kísérlet történt a fenti szublimációs mechanizmus és az ionpár létezésének bizonyítására. A lineáris pirolízis mérések szerint a szublimációs egyensúlyban a disszociáció mértéke korlátozott. A szublimációs hőre 25 kcal-t kaptak [101].

CASSEL és LIEBMAN [102] azt találták, hogy a szublimáció egyhatoda perklórsavra és ammóniára való egyszerű disszociáció, míg a maradék öthatodában salétromsav, sósav és víz képződik. A bruttó folyamatot a következő egyenlet szimbolizálja:

$$NH_4ClO_4 = (HClO_4 + NH_3)\,/_6 + 5(HNO_3 + HCl + H_2O)\,/_6. \qquad (23)$$

Az AP disszociációs nyomásának mérése, valamint az ammóniának a szublimációt gátló hatása a disszociatív szublimáció

$$NH_4ClO_4(sz) = NH_3(g) + HClO_4(g) \qquad (24)$$

mellett szólt [34]. A disszociációs nyomást — alacsony hőmérsékleten előkezelt AP-t használva — 237—347 °C között a szublimátum NH_4^+ és ClO_4^- ionjainak meghatározása alapján számították ki. A disszociációs nyomásra az alábbi összefüggést kapták:

$$\log P\,(\mathrm{mm}) = -\frac{6283{,}7}{T} + 10{,}56 \qquad (25)$$

A disszociációs hő értékére 58 $\pm$ 2 kcal/mól-t nyertek. Megállapították, hogy az AP elpárolgásával párhuzamosan, bomlása is végbemegy, ez a folyamat azonban nem befolyásolja az AP disszociációját. A szublimátumban 2—3 mól-%-ban Cl^--ionokat is találtak. Ammónia jelenléte a hélium-vivőgázban az AP disszociációját teljesen elnyomta. A szublimátum ammónium-kloridot is tartalmazott, amit a bomlásban képződő klór és ammónia közötti reakcióhoz

$$8\,NH_3 + 3\,Cl_2 = 6\,NH_4Cl + N_2 \qquad (26)$$

rendelték.

Az ionpár elpárolgásával leírt szublimáció ellen és a disszociatív szublimáció mellett döntő, közvetlen bizonyítékot a mátrix-izolációs-infravörös [103, 104] és a tömegspektrográfiás [46, 48, 52—54, 57] vizsgálatok hoztak. Ezek közül a probléma tisztázásában az első módszer még azzal az előnnyel is jár, hogy az elpárolgáskor képződött anyagok az inert gázban azonnal kifagynak, így további reakciójuk kiküszöbölhető. Ez az eljárás a gyengén kapcsolódó komplexek kimutatására is alkalmas, amelyek a tömegspektrofotométer-

ben az elektronütközés hatására disszociálhatnak. Mindkét módszerrel végzett vizsgálat a disszociatív szublimáció mellett szól; AP-ionpárt egyetlen esetben sem sikerült azonosítani.

Az újabb vizsgálatok a szublimáció aktiválási energiájára 28,04 kcal-t eredményeztek [79]. A sebességi állandót

$$1 - (1 - \alpha)^{1/3} = kt \tag{27}$$

egyenlettel számították ki. A méréseket atmoszféra nyomáson végezték.

A szublimáció kinetikáját 304—375 °C között RUSSEL-JONES és JACOBS [96] részletesebben is tanulmányozták, a minta súlycsökkenésének mérésével. Kísérleteikben a kb. 30%-ig elbontott AP-t használták. Atmoszféra nyomáson a sebességi állandó kiszámítására legmegfelelőbbnek a

$$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = kt \tag{28}$$

egyenletet találták. A sebességi állandó függetlennek bizonyult az AP eredetétől és tisztasági fokától, a bemérés növelésével viszont csökkent. Az aktiválási energia értéke 30,6 kcal.

Vákuumban a szublimáció sebességét szintén a fenti egyenlet írta le $\alpha = 0{,}9$-ig. Az aktiválási energia 30,0 kcal-nak adódott, ami pontosan fele a szublimációs entalpia kísérletileg és elméletileg meghatározott értékének.

Meg kell azonban említeni, hogy számos vizsgálat a szublimáció aktiválási energiájára az $^1/_2\ \Delta H$-tól ($\sim$ 30 kcal) eltérő értéket eredményezett. Így PELLETT és SAUNDERS [51] a perklórsav képződésére BIRCUMSHAW által mért értékkel megegyező aktiválási energiát (21 kcal) kapott.

20 kcal körüli aktiválási energiaértékek adódtak az AP magas hőmérsékletű, 470 °C feletti szublimációjára, a lineáris pirolízis mérési módszerre [105—114], míg 60 kcal 415—475 °C között [108]. A $^1/_2\ \Delta H$-nál kisebb aktiválási energia egyik oka az lehet, hogy ezekben a vizsgálatokban a diffúzió lényeges szerepet nem játszik. Változatlanul nyitott kérdés az alacsonyabb hőmérsékleteken kapott különösen nagy aktiválási energiaérték, és nem lehet kizárni, hogy ez részben a lineáris pirolízis sokak által bírált mérési módszer hiányosságainak a következménye.

A szublimáció sebessége rendkívül érzékeny a reakciótérben uralkodó gáznyomásra [96]. 270 °C-on és össznyomást az AP egyensúlyi nyomásától nitrogénnel 1 atmoszférára növelve a szublimáció sebessége kb. 200-szor lett kisebb. FUCHS [115] elméleti meggondolásaiból kiindulva a felületi diffúziót, valamint a gázfázison keresztül történő diffúziót figyelembe vevő egyenletet vezettek le, amely a vizsgált nyomás- és hőmérséklettartományban kielégítően leírta a mért adatokat. A szublimációs hőre atmoszféra nyomáson 60,8 vákuumban pedig 59,2 kcal-t kaptak. Ezek az értékek jó egyezésben vannak

a különböző módon a disszociatív szublimáció feltételezése alapján számított, illetve meghatározott értékekkel. Az eredményekből a szerzők arra következtettek, hogy az AP szublimációjában az ammónia és perklórsav diffúziója a gázfázisban a sebességmeghatározó lépés.

RUSSEL-JONES és JACOBS kísérleti eredményeire támaszkodva az AP szublimáció lehetséges modelljeit, elméleti szempontból GUIRAO és WILLIAMS [116] vizsgálta meg. A szerzők rámutattak, hogy a szublimáció sebességének nyomásfüggését az alacsony hőmérsékletű bomlás befolyásolhatja.

BOLDYREV és munkatársai [56] az általuk kialakított tömegspektrográfiás módszerrel meghatározták az AP-nak NH_3-ra és $HClO_4$-ra való disszociációja sebességét. 260—340 °C között a reakció sebességét a következő egyenlet írta le

$$\frac{dr}{dt_{r\to 0}} = 10^{9,09} \exp\left(-2{,}4 \cdot 10^3/RT\right) \sec^{-1}. \qquad (29)$$

A szublimációs koefficiensre $8 \cdot 10^{-2}$ értéket kaptak. Ez az adat jó egyezésben van RUSSEL-JONES és JACOBS becsült értékével és az AP disszociatív szublimációját támasztja alá.

Az AP bomlásának sebességmeghatározó lépése és mechanizmusa

Az AP bomlásmechanizmusának felderítése terén elsősorban BIRCUMSHAW és NEWMAN [38, 80, 93] munkái tekinthetők alapvetőeknek. Bár az AP bomlásáról kialakított első elképzeléseket az újabb vizsgálatok, különösen JACOBS és munkatársai eredményei, több vonatkozásban módosították, kétségtelen, hogy a fent említett munkák és azokban leírt gondolatok döntően meghatározták más szerzők munkáit és még ma is útmutatónak tekinthetők. BIRCUMSHAW és NEWMAN [80] szerint az AP bomlásában három különböző folyamat játszhat döntő szerepet:

1. Elektron-átviteli folyamat, amely a perklorátanion elektronjának az ammóniumkationra történő átcsúszását jelenti.

2. A proton-átviteli reakció, amely perklórsav és ammónia képződésével jár.

3. A perklorátanion termikus bomlása.

Az előzőekben ismertetett kísérleti eredmények alapján BIRCUMSHAW és NEWMAN feltételezték, hogy az AP 200—300 °C között az elektron-átviteli mechanizmus szerint bomlik el. Az elektron-átviteli folyamat a perklorátanion és az intersticiális helyeken levő ammóniumion között játszódik le.

$$ClO_4^- + NH_4^+ = ClO_4^{\cdot} + NH_4^{\cdot} \qquad (30)$$

$$NH_4^{\cdot} = NH_3 + H \quad 26 \pm 10 \text{ kcal}. \qquad (31)$$

A képződött perklorátgyök a kristály belsejében a kristálymező stabilizáló hatása következtében bomlásra nem képes, elbomlása csak akkor történik meg, ha a felületre vándorol. A felületnek az a pontja, ahol a perklorátgyök képződik pozitív töltéssel rendelkezik. Ez a pozitív töltés egyrészt a kristály belsejéből származó elektron által vagy a szomszédos helyről történő ammóniumion oda-diffúziójával semmisíthetődik meg.

A folyamatban képződött H-atom egyrészt a felületre diffundálhat és gázfázisba mehet át, vagy a kristály belsejében, ill. a felületén a ClO_4-gyökkel léphet reakcióba

$$H + ClO_4(b) = HClO_4(b) + 106 \text{ kcal} \tag{32}$$

$$ClO_4(b) + ClO_4(f) = ClO_4(b) + ClO_4(f) \tag{33}$$

$$H + ClO_4(f) = HClO_4(\text{gáz}) \tag{34}$$

(*b*: a kristály belső részét, *f* pedig a felületi részét jelenti) perklórsavat képezve.

Ez a reakcióút bomláshoz nem vezet, a perklórsavnak a felületre történő, az ammóniánál lassúbb diffúziója miatt azonban a részlegesen elbomlott anyag észlelt savasságát okozhatja.

Bomláshoz vezethet viszont, ha a hidrogénatom perklórsavval reagál

$$H + HClO_4 = H_2O + ClO_3 + 67 \text{ kcal} \tag{35}$$

klorátgyököt termelve, amely mint hatásos elektroncsapda a bomlás sebességének növekedését idézi elő. A perklórsav katalitikus hatását a szerzők a fenti reakcióhoz rendelték. Az ammónia inhibiáló hatását, — a (30) és (31) reakciók reverzibilitásának feltételezésével — a perklorátgyök képződésének csökkentésével és a szabad perklórsav elreagálásával értelmezték.

GALWEY és JACOBS első munkájukban szintén arra a következtetésre jutottak, hogy az AP alacsony hőmérsékleten végbemenő bomlásában a sebességmeghatározó folyamat az elektron-átviteli reakció [84]. Tekintettel arra, hogy az ionos kristályokban az anionról a kationra történő elektronátmenet megfelel az elektronnak a vegyértéksávból a vezetősávba való gerjesztésével, optikai adatokból ki lehetett számítani az elektron-átviteli folyamathoz szükséges aktiválási energia értékeit [117]. Ez az aktiválási energiaérték a szerzők számítása szerint 35 kcal, tehát csupán néhány kcal-val nagyobb a kinetikai mérésekből meghatározott aktiválási energia értékénél ($\sim$ 32 kcal). Az aktiválási energiaértékek azonosságát bizonyítékként használták az elektronátviteli folyamat érvényessége mellett. Az előzőekkel ellentétben, GALWEY és JACOBS feltételezték, hogy az AP bomlásában az első folyamat az AP molekuláris komplex képződése. A molekuláris komplex bomlása jelenti a további reakciólépéseket; a különálló perklorát és ammóniumgyökök bomlását kevésbé

tartották valószínűnek. A nukleuszok képződésében sebességmeghatározó lépésnek a perklorátgyök, azaz a pozitív lyuk képződését, a nukleuszok növekedésében pedig a molekuláris komplex bomlását tekintették. A molekuláris komplex bomlásában az első lépés a víz eltávozása, amely nitrogénatomot és klór-dioxidot hagy maga után. Tekintettel arra, hogy a bomlástermékek között klór-dioxidot találtak, feltételezték, hogy a klór-dioxid bomlása meglehetősen lassú és a reakciózónában nem teljes.

Az elektron-átviteli mechanizmus alapján írta le az AP bomlását számos, a fentieket követő kinetikai munka is [81, 30]. Alátámasztást kapott ez a mechanizmus a γ és röntgen sugárzásnak az AP stabilitására kifejtett jelentős befolyásával [67—69], a dotált AP megváltozott reakcióképességével [30] és különösen az elektronakceptor jellegű szennyező ionok [118], valamint félvezető oxidok [44, 45, 119—128] nagy katalitikus hatásával. A félvezető oxidok esetében lehetőség volt a katalitikus reakció sebességét ugyanazon katalizátor elektron, ill. defektelektron koncentrációja függvényében vizsgálni [120, 121, 124]. Ezek az eredmények egyértelműen arra mutattak, hogy az oxid defektelektron sűrűségének, elektronátvevő képességének növelésével nő a reakció sebessége, amiből a perklorátgyök képződésének sebességmeghatározó szerepére következtettek.

Schultz és Dekker [129] viszont Bircumshaw és Newman [80] kinetikai adatait az átmeneti állapotok elmélete alapján értékelve arra a következtetésre jutottak, hogy az AP bomlásában 200—300 °C között a proton-átviteli reakció játszik lényeges szerepet. A bomlás továbbvitelét az $NH_3 \cdot HClO_4$ gyengén kötött komplexének az „interface"-ről történő leszakadása, valamint az NH_3 és perklórsav közötti gázfázisú reakció jelenti.

Az AP bomlásmechanizmusának megállapítása szempontjából alapvető jelentőségű a reakció 30%-os átalakulás után történő leállása okának kiderítése. A jelenség értelmezésére feltételezték, hogy az AP bomlása a feszített mozaik-blokkok közötti anyagra korlátozódtak és a reakció a mozaik-blokkok belsejébe nem tud behatolni [38, 80, 84, 129]. Az alacsony hőmérsékletű szilárdfázisú bomláshoz bizonyos fokú folyamatosság szükséges a szilárd anyagban, ami a porózus szerkezetű maradékban nincs meg. Emellett szólnak a maradék anyag bomlására kapott nagyobb aktiválási energiaértékek (lásd 7. táblázat). A reakciótermékek mérgező hatását, mint egy lehetséges okot, elvetették.

Mivel a magas hőmérsékletű bomlás aktiválási energiája jelentősen különbözött az alacsony hőmérsékletűétől, joggal lehetett feltételezni, hogy a bomlás mechanizmusa is eltérő. Bircumshaw és Phillips [93] 400 és 445 °C-on a folyamatra 73,4 kcal aktiválási energiát számított ki. Bár a szerzők a proton-átviteli folyamat lehetőségét figyelembe vették, végeredményben azonban arra a következtetésre jutottak, hogy a sebességmeghatározó folyamat ebben a szakaszban a Cl—O-kötés szétszakadása. Bizonyítékként az

szolgált, hogy az alkáli-perklorátok bomlásában szintén ez a folyamat a sebességmeghatározó lépés és az aktiválási energiaérték nagyon közel van az AP bomlásának aktiválási energiaértékéhez.

GALWEY és JACOBS [94] a magas hőmérsékleten végzett kinetikai vizsgálataiból 38,8 kcal aktiválási energiát számítottak ki. Nézetük szerint a sebességmeghatározó folyamat a proton-átviteli reakció, amelyet az ammóniagáz oxidációja követ a perklórsav bomlástermékei által. A szublimáció mechanizmusával részletesen nem foglalkoztak, feltételezték viszont, hogy a szublimáció ionpár elpárolgása révén megy végbe. Felfogásuk szerint az AP szublimációja és magas hőmérsékleten végbemenő bomlása különböző mechanizmus szerint játszódik le.

A későbbi vizsgálatok eredményei ezt a képet egyrészt tovább finomították, másrészt több helyen alapvetően módosították. Ebből a szempontból a legfontosabb új eredményeknek a következők tekinthetők:

1. A perklorátionról az ammóniumionra történő elektronátmenetre optikai adatokból számított aktiválási energiaérték, 35 kcal [84], hibásnak tekinthető. Az AP kis frekvenciájú dielektromos állandója 5,1 [32] az AP abszorpciós éle pedig 2040 Å [30]. Figyelembe véve az AP törésmutatóját, valamint a formulát, a termikus aktiválási energia értékére 60 kcal adódik.

2. A tömegspektrográfiás vizsgálatok az AP molekuláris komplex létét nem igazolták, ezzel szemben ammónia és perklórsav képződésére mutattak.

3. Az AP gőznyomásának, párolgáshőjének és szublimációjának vizsgálata egyértelműen az AP disszociatív párolgása mellett szólt.

4. A perklórsav gázfázisú bomlásának vizsgálatából kitűnt, hogy az lényegesen stabilisabb anyag, mint gondolták [130].

Mindezen kísérleti tények ismeretében, az újabb kinetikai adatok alapján, melyek szerint az AP alacsony és magas hőmérsékletű bomlásának, valamint a szublimációjának aktiválási energiája azonos érték (30 kcal [79]), RUSSEL-JONES és JACOBS [79] feltételezték, hogy mindhárom folyamat a proton-átviteli mechanizmus szerint megy végbe az alábbi reakcióséma szerint:

$$\begin{array}{lccc} & \text{I.} & \text{II.} & \text{III.} \\ & NH_4^+ ClO_4^- \underset{-1}{\overset{1}{\rightleftharpoons}} & NH_3{-}H{-}ClO_4 \rightleftharpoons & NH_3{-}HClO_4 \\ & & & \downarrow\uparrow \\ \text{termékek} & & \longleftarrow & NH_{3(a)} + HClO_{4(a)} \\ & & & \downarrow\uparrow \quad \downarrow\uparrow \\ \text{szublimátum} & & \longleftarrow & NH_{3(g)} + HClO_{4(g)} \end{array} \qquad (36)$$

I. Egy AP ionpárt jelent a fél-kristály helyen,
II. az átmeneti állapotot,
III. a proton-átviteli folyamat végbemenetelét.

Mivel alacsony hőmérsékleten, ahol a bomlás gyorsabb, mint a szublimáció, az NH_3 és $HClO_4$ adszorbeálódva marad a szilárd AP felületen és ott bomlik, ill. reagál el egymással. A $HClO_4$ bomlása feltehetően bimolekuláris folyamatban megy végbe

$$2HClO_4(a) \rightleftharpoons H_2O + ClO_3 + ClO_4. \tag{37}$$

Az adszorbeálódott NH_3-t az instabilis klór-oxidok bomlásából származó atomos oxigén vagy maguk a klór-oxidok oxidálnák.

Fontos feltételezés, hogy az adszorbeálódott $HClO_4$ gyorsabban deszorbeálódik, mint az NH_3, ezért a reakció előrehaladásával a felület ammóniával telítődik, ami a reverzibilis disszociációs folyamat visszaszorulásához vezet. A szerzők nézete szerint ez okozza, hogy az AP bomlása, alacsony hőmérsékleten, 30%-os átalakulás után leáll. Ezzel összhangban vannak azok a megfigyelések, melyek szerint ammónia bevezetésekor a bomlás mértéke tovább csökken, bár az ammónia gátló hatására BIRCUMSHAW által adott értelmezést sem lehet teljesen kizárni

A hőmérséklet emelésével, 300 °C felett a disszociációs folyamat jelentősebbé válik, a képződött NH_3 és $HClO_4$ a felületen történő reakciójuk helyett deszorbeálódnak [79]. Kis gáznyomásnál a forró zónából gyorsan kidiffundálnak és a reakcióedény hideg részén rekombinálódnak (szublimáció). Ezzel párhuzamosan azonban végbemegy a $HClO_4$ bomlása és az NH_3 oxidációja is megindul (bomlás). Nagyobb gáznyomás alkalmazásakor, a diffúzió sebességének csökkentésével az utóbbi folyamat kerül előtérbe.

Az a tény, hogy az alacsony hőmérsékletű bomlás megszűnése után a szublimáció — tehát a proton-átviteli folyamat — tovább megy, azt mutatja, hogy az adszorbeálódott NH_3 a disszociációs folyamatot elnyomni nem képes. Ezt az ellentmondást a szerzők úgy kísérlik meg feloldani, hogy feltételezik, hogy a disszociációs folyamat visszaszorításával a felületi $HClO_4$ koncentrációja oly mértékben lecsökken, hogy a $HClO_4$ bimolekuláris bomlása helyett deszorpciója megy végbe.

WISE [99] szerint a proton-átviteli folyamatban képződött perklórsav bomlása, a salétromsavhoz hasonlóan, ionos termékeket ad

$$2HClO_4(sz) = ClO_3^+(sz) + ClO_4^-(sz) + H_2O(sz), \tag{38}$$

és az ammóniát a ClO_3^+ oxidálja

$$ClO_3^+ + NH_3 \rightarrow \text{termékek}. \tag{39}$$

A perklórsav fenti átalakulásával magyarázza a víz inhibiáló hatását. Nézete szerint ez a reakciólépés, mely a bomlás számára döntő jelentőségű, feltehetően csak az AP kristály megfelelő hibahelyein megy végbe, mivel a

bomlás 30%-os átalakulás után leáll, míg az AP disszociatív elpárolgás tovább megy.

A maradék AP szublimációja miatt — a poroton-átviteli reakción alapuló mechanizmus elfogadása ellenére — WISE az AP bomlásának leállását változatlanul az eredeti Bircumshaw-modellel értelmezi.

MAYCOCK és PAI VERNEKER [30] — akik a dotált AP reakcióképességének vizsgálata alapján a fenti Jacobs által javasolt reakciómechanizmust túlzott egyszerűsítésnek tartják — a 30 és 100%-os bomlást az eltérő reakciómechanizmussal és a kristály különböző hibahelyszerkezetével magyarázzák. Nézetük szerint 250 °C alatt változatlanul az AP elektron-átviteli mechanizmusa a domináló, amely friss felületek létrejövetelét kívánja meg. Frenkel-típusú hibák képződése azonban friss új felületeket nem eredményez, következésképpen a bomlás megszűnik. 300 °C felett az AP Schottky-hibákat tartalmaz, melyek képződése új felület előállásával jár és így a bomlás 100%-ig végbemegy.

JACOBS és PEARSON [131] a közelmúltban leírták az AP bomlásának részletes mechanizmusát az ismert bomlástermékek és a rendelkezésre álló termokémiai adatok figyelembevételével. Behatóbban a magas hőmérsékleten lejátszódó reakcióval foglalkoztak, de nézetük szerint ugyanezek a reakciólépések érvényesek az alacsony hőmérsékletű bomlásra is.

Magas hőmérsékleten, 315 °C felett, az AP disszociációs folyamatában képződött $HClO_4$ homogénfázisú bomlása a

$$HOClO_3 = HO + ClO_3 \qquad (40)$$

reakció szerint játszódik le. Sebességmeghatározó lépés a Cl—O-kötés szétszakadása. A kísérletileg nyert aktiválási energia értéke 45,1 kcal/mól, jó egyezésben van a Cl—O-kötés disszociációs energiájával, 47,6 kcal/mól.

A további reakciólépésekben ClO_2, ClO, atomos és molekuláris oxigén képződik. Az ammónia a perklórsav bomlástermékeinek bármelyikével oxidálható. Korábban az oxidációt az atomos oxigénnel írták fel, mivel a reakció molekuláris oxigénnel, katalizátorok távollétében, rendkívül lassú. Az atomos oxigénnel történő oxidáció viszont hidrogént is ad, kizárja viszont az N_2O képződését, ami alapvető eltérést jelent az AP bomlásában talált termékeloszláshoz képest.

Az újabb megfontolások legfontosabb oxidáló gyökként a ClO-t helyezik előtérbe.

A ClO a ClO_3 bomlásában képződik

$$ClO_3 \rightarrow ClO + O_2 \qquad -12{,}8 \text{ kcal/mól} \qquad (41)$$

A ClO_3-nak ClO_2 képződés irányában végbemenő reakciója

$$ClO_3 \rightarrow ClO_2 + O \qquad +47{,}6 \text{ kcal/mól} \qquad (42)$$

rendkívül endoterm folyamat, így termodinamikailag kevésbé valószínű. Nem annyira endoterm folyamat viszont a ClO_2-nak a perklórsav heterogénfázisú bomlásában való képződése

$$HClO_4 \xrightarrow{\text{felület}} HO_2 + ClO_2 \qquad +31{,}1 \text{ kcal/mól} \qquad (43)$$

Az AP bomlásában képződött ClO_2 egyrészt az atomos oxigénnel, másrészt klóratommal reagálhat el

$$O + ClO_2 \rightarrow ClO + O_2 \qquad -60{,}4 \text{ kcal/mól} \qquad (44)$$

$$Cl + ClO_2 \rightarrow ClO + ClO \qquad -5{,}5 \text{ kcal/mól} \qquad (45)$$

Bomlása kb. ötször gyorsabb, mint az oxigénatomnak a klór által katalizált rekombinációja.

Megerősítésre vár az a feltételezés, hogy a ClO_2 nem képződik vagy halmozódik fel a ClO_3 bomlásakor és csak a $HClO_4$ heterogénfázisú bomlásakor jön létre.

A további javasolt reakciólépések a következők:

$$NH_3 + ClO \rightarrow NH_2 + ClOH \qquad + 5{,}1 \text{ kcal/mól} \qquad (46)$$

$$NH_2 + O_2 \rightarrow HNO + OH \qquad - 6{,}2 \text{ kcal/mól} \qquad (47)$$

vagy

$$NH_2 + O_2 \rightarrow NO + H_2O \qquad -76{,}5 \text{ kcal/mól} \qquad (48)$$

vagy

$$NH_2 + O_2 \rightarrow NH + HO_2 \qquad +43{,}9 \text{ kcal/mól} \qquad (49)$$

Ezt az utóbbit azonban a reakcióhő értékek nem valószínűsítik.

A ClO regenerálódása a következő folyamatokban mehet végbe:

$$ClOH + OH \rightarrow ClO + H_2O \qquad -20{,}9 \text{ kcal/mól} \qquad (50)$$

$$ClOH + Cl \rightarrow ClO + HCl \qquad - 4{,}8 \text{ kcal/mól} \qquad (51)$$

a letörése pedig a

$$ClO + ClO \rightarrow ClOO + Cl \qquad + 1{,}5 \text{ kcal/mól} \qquad (52)$$

reakcióban.

A ClOO gyorsan bomlik a

$$Cl + ClOO \rightarrow Cl_2 + O_2 \qquad -50 \text{ kcal/mól} \qquad (53)$$

$$ClOO + M \rightarrow Cl + O_2 + M \qquad + 7{,}9 \text{ kcal/mól} \qquad (54)$$

lépések szerint.

Az N_2O képződés legvalószínűbb módja a

$$HNO + HNO = H_2O + N_2O \qquad -85{,}8 \text{ kcal/mól} \qquad (55)$$

vagy

$$HNO + NO \rightarrow OH + N_2O \qquad -16{,}5 \text{ kcal/mól} \qquad (56)$$

A HNO-gyök a fentieken kívül még a

$$HNO + O_2 \rightarrow NO + HO_2 \qquad +21{,}0 \text{ kcal} \qquad (57)$$

$$HNO + O_2 \rightarrow NO_2 + OH \qquad -6{,}6 \text{ kcal} \qquad (58)$$

$$HNO + OH \rightarrow H_2O + NO \qquad -69{,}3 \text{ kcal} \qquad (59)$$

reakcióban alakulhat át. NO_2 képződhet még az

$$NO + ClO \rightarrow NO_2 + Cl \qquad -9{,}0 \text{ kcal} \qquad (60)$$

$$NO + OClO \rightarrow NO_2 + ClO \qquad -14{,}5 \text{ kcal} \qquad (61)$$

folyamatokban. Az NO molekuláris oxidációja az AP bomlásának hőmérsékletén nem valószínű, mivel az egyensúly a NO képződés irányában van eltolva. A fenti reakcióegyenletek megadják az összes reakciótermék képződésének lehetőségét.

Az AP rácsába beépített ionok hatása az AP stabilitására

Maycock és Pai Verneker [30, 132] tanulmányozták először az APi kristályrácsába beépített idegen ionok hatását. Az első munkájukban a kromátinok és kalciumionok hatását vizsgálták [132]. A dotálásokat az AP és a dotálandó anyag oldatainak együttkristályosításával végezték. A beépült ionok mennyiségét nem határozták meg, feltételezték viszont, hogy a beépülés arányos a dotáló ionnak oldatban levő koncentrációjával. A kromátionok és bikromátionok 235 °C-on jelentősen növelték a bomlás sebességét. Hatásuk a dotáló ion koncentrációjának növelésével nőtt. A kalciumion hatását vákuumban nem tudták megvizsgálni, mivel a kalciumion nagymértékben megnövelte az AP szublimációját. Abból a tényből viszont, hogy a kalciumion jelenlétében az AP DTA-görbéjén 350 °C-on fellépő exoterm csúcs eltűnt, arra következtettek, hogy a kalciumion beépülése csökkenti az AP bomlékonyságát. Részletesebb munkájukban dotáló ionként ismét kalciumiont, valamint szulfátionokat használtak [30]. Az AP bomlását termogravimetrikus úton követték. A szublimáció csökkentése érdekében hélium atmoszférában végezték a méréseket. A szulfátion megnövelte, míg a kalciumion csökkentette a bomlás sebességét. A bomlás aktiválási energiája ugyanaz volt, mint a nem dotált minta esetében. Az eredményeket az elektron-átviteli mechanizmus

alapján értelmezték. A Ca^{2+} beépítése megnöveli a kation-üreshelyek számát, ezáltal csökken az intersticiális NH_4^+-ionok száma, feltételezve, hogy a vizsgált hőmérséklet-tartományban az AP Frenkel-típusú kristályhibákat tartalmaz. A szulfátionok az AP rácsában levő anion-üreshelyek koncentrációját növelik meg, amelyek elektron-akceptorként működve vezetnek a nagyobb bomlássebességhez.

A Schottky-típusú kristályhibákat tartalmazó AP-kristály esetében az üreshelyek (vacancy) koncentrációja között a következő összefüggés érvényes:

$$[\boxplus]\,[\boxminus] = \text{állandó} \tag{62}$$

egy adott hőmérsékleten. Az elektron-átviteli mechanizmus érvényessége esetén az elektroncsapdák, azaz az anion-üreshelyek számának növelése nyilvánvalóan kedvez a bomlás lejátszódásának. Ezzel összhangban a kation-üreshelyek számának növekedése a bomlást gátolja. A fenti eredményeket a szerzők bizonyítékként használják az AP elektronátvitellel lejátszódó bomlása mellett.

Bár ez a magyarázat plauzibilisnek látszik, sajnálatos, hogy a szerzők viszonylag kevés kísérleti adatot közölnek a dotálás hatásának bizonyítására. A 7. ábrán látható eredmények figyelmes tanulmányozásából kitűnik, hogy a szulfátionok beépítésének sebességnövelő hatása csak 0,1 mol% koncentráció esetében jelentkezett, ekkor is csak 240 és 340 °C-on. A kalciumion inhibiáló hatása pedig 0,001, ill. 340 °C-on, 0,01 mol%-nál. Mindkét esetben a dotáló ion koncentrációjával a bomlás sebessége (50%-os bomlás eléréséhez szükséges percek) minimum, ill. maximum görbe szerint változott. Eltekintve a maximumot, ill. minimumot eredményező ponttól, a többi koncentrációhoz tartozó mérési adatok gyakorlatilag azonos értéket jelentenek.

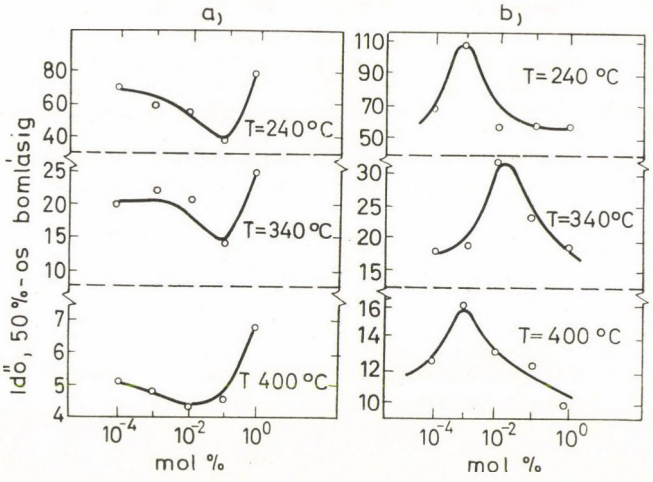
A kristályhibák megszűnésével magyarázták, hogy a kristályok „öregedése" megnövelte a bomlás indukciós periódusát és csökkentette a bomlás sebességét.

Az AP dotálásának hatását BOLDYREV és munkatársai [56] is tanulmányozták és a fentiekkel ellentétes eredményeket kaptak. Kísérleti adataikat a 8. ábra szemlélteti.

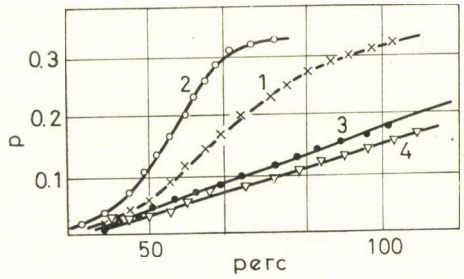
Az AP 230 °C-on végbemenő bomlását a kalciumion gyorsította, a szulfátionok és a foszfátionok pedig lassították. A beépített ionok hatását a protonátviteli mechanizmus alapján értelmezték, feltételezve, hogy a döntő lépés a folyamatban a proton elvonása az ammóniumionról és a proton mozgása a kristályrácsban

$$\begin{array}{c} NH_4^+ \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} NH_3\ (\text{adsz}) + H^+ \\ k_3 \Downarrow \Uparrow k_4 \\ NH_3\ (\text{gáz}) \end{array} \tag{63}$$

A proton elvonása az egyensúlyt a jobb oldal irányában tolja el, ezáltal kedvezőbb feltételeket teremt az AP termikus bomlása számára. A kation-üreshelyek alkalmas protonelvonó, ill. lokalizáló centrumoknak tekinthetők és ezek számának növelésével (kalciumionnal történő dotálás) a bomlás sebessége is megnő. Hasonló módon értelmezték a nagyobb vegyértékű anionok



7. ábra. Az ammónium-perklorát dotálásának hatása a különböző hőmérsékleten lejátszódó bomlására. a. szulfátionok hatása, b. kalciumionok hatása

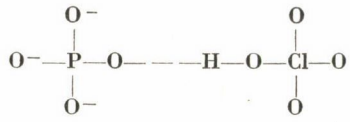


8. ábra. Az ammónium-perklorát dotálásának hatása a 230 °C-on lejátszódó bomlására. 1. tiszta ammónium-perklorát; 2. AP + $2 \cdot 10^{-2}$ mol% Ca^{2+}; 3. AP + 10^{-2} mol% SO_4^{2-}; 4. AP + $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ mol% PO_4^{3-}

inhibiáló hatását, figyelembe véve, hogy az anion-üreshelyek számának növelésével csökken a kation-üreshelyek koncentrációja.

A CO_2-laser és a tömegspektrométer alkalmazásával PELLETT és COFER [59] tanulmányozták az AP-ba együttkristályosítással beépített PO_4^{3-}- és izomorfikusan beépített MnO_4^--ionok hatását. A két ion hatása ellentétes. A foszfátion jelenléte a szilárdfázisú bomlás mértékét jelentősen csökkentette. A permanganátion viszont ugyanezt a reakciót elősegítette. A termékekben és

azok viszonyában előálló változás (NO_2 főtermék) a nagyobb mértékű oxidáció végbemenetelét jelzi. A foszfátionok inhibiáló hatását a PO_4^{3-} és a $HOClO_3$ között létrejött hidrogénhíd-kötéssel



magyarázták, amely a $HClO_4$-nek a reakciócentrumokhoz való felületi diffúzióját és az ezt követő gyököket termelő bomlását akadályozza.

A permanganátionok gyorsító hatását a szilárd anyagon végbemenő oxidáció elősegítésével értelmezték.

Besugárzás hatása az AP stabilitására

A röntgen- és γ-sugaraknak kitett AP termikus stabilitását a differenciál termikus analízis, a termogravimetria és a mikroszkópos vizsgálatok segítségével behatóan először FREEMAN és munkatársai [67—69, 133] vizsgálták. A két különböző sugárzás hatása lényegében megegyezett. A nem-besugárzott AP viselkedésétől az eltérések a következők voltak:

sugárzás hatására a módosulatváltozás előtti reakció mértéke nagyobb,

a módosulatváltozást azonnal egy különösen exoterm reakció követi,

jelentősebb mértékű a reakció 310—383 °C között, csökkent viszont a 385 °C felett.

A besugárzott kristályok bomlása, homogénen az egész kristályra kiterjedt, míg a termikus bomlás elsősorban bizonyos irányokban ment végbe.

A szerzők a megnövekedett reakcióképességet egyrészt a pozitív töltésű lyukak képződésével (amelyek elősegítik az elektron-átviteli folyamatot), másrészt a klorátionok létrejöttével (amelyek pedig hatásos gyorsítói az AP bomlásának) magyarázták.

Az ultraibolya fény hatására és alacsony hőmérsékletű bomlás indukciós periódusa csökkent, amit a felületi hibák számának növekedésével és ezen keresztül a nukleuszok képződésének kedvezőbb körülményeivel értelmeztek [93]. Hasonló eredményeket kaptak a közelmúltban HERLEY és LEVY is [90, 92]. Megállapították, hogy a —95 °C-on nem kondenzálódott termékek menynyisége a sugárzás hatására nem változott és ugyanaz maradt az anyag bomlásának aktiválási energiája is. A szerzők feltételezték, hogy a sugárzás következményeként a nukleuszok képződésének sebessége, a nukleuszok képződési helyeinek száma és a nukleuszok növekedésének sebessége is megnő.

Vizsgálatokat végeztek a sugárzás hatására meginduló bomlás jellegzetességeinek megállapítására is [134, 135]. Az AP viselkedése alapvetően különbözött a fém-perklorátokétól, mivel bomlása lényegesen nagyobb sebességű és

a radiolízis során klór is képződik. A radiolízis termékei a ClO^-, ClO_3^-, Cl^- és Cl_2. A termékek közül egyedül a ClO_3^- mutatott függést (maximum görbe) a sugárzás dózisától, amit a ClO_3^- radiolitikai bomlásának tulajdonítottak. EPR-vizsgálatokkal a besugárzott AP-ban NH_3^+ és ClO_3-gyököket mutattak ki [136—138]. Boyarchuk és munkatársai [139] EPR-mérésekkel meghatározták a fenti gyökök rekombinációjának sebességét is; az NH_3^+ esetében a sebességi állandóra $10^{8,5}$ exp $(-8300/RT)$ cm^3 sec^{-1} mol^{-1}, a ClO_3 esetében 10^{18} exp $(-2000/RT)$ cm^3 sec^{-1} mol^{-1} értékeket kaptak, 300—370 K között.

Az AP előzetes besugárzásának hatását Komarov és munkatársai [140] is vizsgálták. Kísérleteik elsődleges célja annak megállapítása volt, hogy a sugárzás hatása az AP stabilitására csak a képződött klorátionok katalitikus hatásának tulajdonítható, vagy más tényezőket is figyelembe kell venni. 200 KeV röntgensugárzásnak kitett AP lényegesen gyorsabban bomlott, mint amikor az AP-hoz annyi ammónium-klorátot adtak, amennyi a besugárzás során képződött. Eredményeikből arra következtettek, hogy a nagyobb reakcióképességért a sugárzás hatására létrejött kation- és anion-hibahelyek a felelősek. Kérdéses azonban, hogy a besugárzáskor képződött ammónium-klorát mennyiségének meghatározása pontos volt-e és sikerült-e az AP-hoz kevert ammónium-klorát esetében olyan homogén eloszlást biztosítani, mint amilyen a besugárzáskor előállhatott.

Az AP robbanása

Atmoszféra nyomáson az AP robbanása 430—450 °C között lép fel [101]. Ezt a hőmérsékletértéket minimális robbanási vagy gyulladási hőmérsékletnek szokás nevezni. Nem szabad összetéveszteni a robbanás kritikus hőmérsékletével. Az utóbbi a beméréstől független és azt jelenti, hogy ennél alacsonyabb hőmérsékleten az anyag nem robban fel.

Az AP robbanása termikus eredetű, a robbanáshoz vezető gyors bomlás során a minta hőmérsékletének növekedése vékony termoelem segítségével mérhető. A gyulladást rövid 1—2 perces indukciós periódus előzi meg, amely alatt a gázfejlődés mérhető sebességgel megy végbe. A robbanás pillanatában fényfelvillanás tapasztalható és a gázfelszabadulás pillanatok alatt lejátszódik. A robbanást megelőző lassú bomlás időtartamából (indukciós periódus) a $\log \tau = E/RT + C$ formula segítségével az aktiválási energia kiszámítható. Tekintettel az indukciós periódusok kis értékeire az aktiválási energia kiszámításánál figyelembe kell venni a minta felmelegedéséhez szükséges időt. Ez az érték a beméréssel és a kísérleti körülményekkel változik, általában 20—60 sec.

Galwey és Jacobs [101] ily módon a robbanáshoz vezető reakcióra (50 mg elporított AP-t használva, atmoszféra nyomású levegőn, 440—530 °C között) 41,5 kcal aktiválási energiát kaptak. A szerzők feltételezték, hogy az AP robbanásában a proton-átviteli folyamat játszik döntő szerepet.

Összefoglalás

E munka az ammónium-perklorát szerkezetéről, termikus bomlásának tanulmányozására alkalmazott kísérleti módszerekről, a bomlás kinetikájáról ad részletes tájékoztatást szerző saját eredményeinek és az irodalmi adatok kritikai feldolgozásával.

Summary

The structure of ammonium perchlorate, the methods used for studying its thermal decomposition, and the kinetics of decomposition are critically reviewed on the basis of literature data and the author's results.

IRODALOM

1. Vorländer, D., Kaascht, E.: Berichte **56B,** 1157 (1923).
2. Markowitz, M. M., Boryta, D. A.: Amer. Rocket Soc. J. **32,** 1941 (1962).
3. Evans, M. W., Beyer, R. B., McCulley, L.: J. Chem. Phys. **40,** 2431 (1964).
4. Volmer, M.: Liebig's Ann. **440,** 200 (1924).
5. Bussem, W., Herrmann, K.: Z. Krist. **67,** 405 (1928).
6. Schusterius, C. A.: Z. Krist. **76,** 455 (1931).
7. Gottfried, C., Schusterius, C. A.: Z. Krist. **84,** 65 (1932).
8. Swanson, H. E., Tatge, E.: Nat. Bur. Standards Vol. **7,** Cir. 539 (1957).
9. Venkatesan, K.: Proc. Indian Acad. Sci. **46A,** 134 (1957).
10. Smith, H. G., Levy, H. A.: Acta Cryst. **15,** 120 (1962).
11. Brakken, H., Harang, L.: Z. Krist. **75,** 538 (1930).
12. Herrmann, K., Ilge, W.: Z. Krist. **75,** 41 (1930).
13. Stammler, M., Bruenner, R., Schmidt, W., Orcutt, D.: Adv. X-ray Anal. **9,** 170 (1966).
14. Ibers, J. A.: J. Chem. Phys. **32,** 1448 (1960).
15. Richards, R. E., Schaefer, T.: Trans. Faraday Soc. **57,** 210 (1961).
16. Smith, H. G., Levy, H. A.: Abstract K-6, American Crystallographic Association Annual Meeting, Cornel Univ., New York, July. (1959).
17. Janik, J. M.: Inst. Nucl. Phys., Cracow Rept. No. *360,* 59 (1964).
18. Janik, J. M., Janik, J. A., Bajorek, A., Perlinski, K.: Phys. Status Solidi **9,** 905 (1965).
19. Rush, J. J., Taylor, T. I., Havens, W. W.: J. Chem. Phys. **35,** 2265 (1961).
20. Rush, J. J., Taylor, T. I., Havens, W. W.: J. Chem. Phys. **37,** 234 (1962).
21. Waddington, T. C.: J. Chem. Soc. 4340. (1958).
22. Dubovitskii, A. V., Buben, N. Ya., Manelis, G. B.: Zh. Strukt. Khim. **5,** 40 (1964).
23. Sevilla Benito, A., Perez Masia, A.: Annales, real. Soc. espan. Fiz. Quim. **58B,** 273 (1962).
24. Sevilla Benito, A., Perez Masia, A.: Annales. real. Soc. espan. Fiz. Quim. **58B,** 283 (1962).
25. Evans, M. W., Beyer, R. B., McCulley, L.: J. Chem. Phys. **40,** 2431 (1964).
26. Rosser, W. A., Inami, S. H., Wise, H.: AIAAJ. **4,** 663 (1966).
27. Zirkind, P., Freeman, E. S.: Nature **199,** 1280 (1963).
28. Wise, H.: J. Phys. Chem. **71,** 2843 (1967).
29. Maycock, J. N., Pai Verneker, V. R., Gorzynski, G. A.: Solid State Comm. **5,** 225 (1967).
30. Maycock, J. N., Pai Verneker, V. R.: Proc. Roy. Soc. **A307,** 303 (1968).
31. Schumacher, J. C., Stewart, R. D.: „Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 5. 2nd ed., Interscience Division, John Wiley and Sons, Inc., New York 1964.
32. Komarov, V. F., Boldyrev, V. V., Zhuravlev, V. K., Ivanov, G. V.: Kinetik i Kataliz **7,** 788 (1966).
33. Pearson, G. S.: Adv. in Inorg. and Radiochem. (Academic Press, New York) **8,** 177 (1966).
34. Inami, S. H., Rosser, W. A., Wise, H.: J. Phys. Chem. **67,** 1077 (1963).

35. DODE, M.: Compt. rend. **200,** 63 (1934).
36. DODE, M.: Bull. Soc. chim. France **5,** 170 (1938).
37. DODE, M.: Bull. Soc. chim. France **5,** 176 (1938).
38. BIRCUMSHAW, L. L., NEWMAN, B. H.: Proc. Roy. Soc. **A227,** 115 (1954).
39. SHMAGIN, L. F., SHIDLOVSKI, A. A.: Issled. v. Obl. Khim. i Technol. 112 (1965).
40. OSADA, H., SAKAMOTO, E.: Kogyo Koyaku Kyokaishi **24,** 236 (1963).
41. OSADA, H., KAKINOUCHI, S.: Kogyo Kayaku Kyokaishi **26,** 200 (1965).
42. ROMODANOVA, L. D., ROSHCHUPKIN, V. I.: Zh. Fiz. Khim. **36,** 1554 (1962).
43. KURATANI, K.: Rept. Aeronaut. Res. Inst. No. *372,* 79 (1962).
44. KURATANI, K.: Rept. Aeronaut. Res. Inst. No. *373,* 103 (1962).
45. KURATANI, K.: Rept. Aeronaut. Res. Inst. No. *374,* 115 (1962).
46. HEATH, G. A., MAJER, J. R.: Trans. Faraday Soc., **60,** 1783 (1964).
47. GOSHGARIAN, B. B., WALTON, J. A.: Technical Report AFRPL-TR-65-87 (1965).
48. MAYCOCK, J. N., PAI VERNEKER, V. R., JACOBS, P. W. M.: J. Chem. Phys. **46,** 2857 (1967).
49. PAI VERNEKER, V. R., MAYCOCK, J. N.: J. Chem. Phys. **47,** 3618 (1967).
50. HERLEY, P. J., LEVY, P. W.: J. Chem. Phys. **49,** 1493 (1968).
51. PELLETT, G. L., SAUNDERS, A. R.: Third ICRPG combustion Conference, John F. Kennedy Space Center, CPIA Publication No. 138, Vol. I, pp. 29—38 (1967).
52. PELLETT, G. L., SAUNDERS, A. R.: AIAA Sixth Aerospace Sciences Meeting, New York N. Y., AIAA Preprint 68-149 (1968).
53. BOLDYREVA, A. V., BEZRUKOV, B. I., BOLDYREV, V. V.: Kinetik i Kataliz **8,** 249 (1967).
54. BOLDYREV, V. V., KOROBEINITCHEV, O. P., PANKOV, V. N.: Kinetik i Kataliz **9,** 108 (1968).
55. KOROBEINITCHEW, O. P., BOLDYREV, V. V., KARPENKO, YU. YA.: Combustion. Explosion Shock Waves, No. I. 33 (1968).
56. BOLDYREV, V. V., ALEXANDROV, V. V., BOLDYREVA, A. V., GRITSAN, V. I., KARPENKO, YU. YA., KOROBEINITCHEV, O. P., PANFILOV, V. N., KHAIRETDINOV, E. F.: Combustion and Flame **15,** 71 (1970).
57. MAJER, J. R., SMITH, M.: Combustion and Flame **13,** 635 (1969).
58. PETRELLA, R. V., SPINK, T. L.: J. Chem. Phys. **47,** 1488 (1967).
59. PELLETT, G. L., COFER, W. R.: Paper Presented at the AIAA Seventh Aerospace Sciences Meeting, New York, January 20 (1969).
60. COATES, R. L., MYERS, G. E., STAPLETON, W. G.: ICRPG 2nd Combustion Conference, 1—5 Nov. 1965.
61. COATES, R. L.: Lockheed Propulsion Co., LP C Report 641-F, 30 December 1965.
62. STONE, R. L.: Anal. Chem. **32,** 1582 (1960).
63. DANIELS, R.: Report U. S. Army Missile Command, Redstone Arsenal, Alabama, September 1964.
64. ALEXANDROV, V. V., GLADKIKH, V. M.: Kinetik i Kataliz **10,** 685 (1969).
65. GORDON, S., CAMPBELL, C.: Anal. Chem. **27,** 1102 (1955).
66. MARKOWITZ, M. M., HARRIS, R. F.: J. Phys. Chem. **63,** 1519 (1959).
67. FREEMAN, E. S., ANDERSON, D. S.: J. Phys. Chem. **63,** 1344 (1959).
68. FREEMAN, E. S., ANDERSON, D. S., CAMPISI, J. J.: J. Phys. Chem. **64,** 1727 (1960).
69. FREEMAN, E. S., ANDERSON, D. A.: J. Phys. Chem. **65,** 1662 (1961).
70. PETRICCIANI, J. C., WIBERLEY, S. E., BAUER, W. H., CLAPPER, T. W.: J. Phys. Chem. **64,** 1309 (1960).
71. AYRES, W. M., BENS, E. M.: Anal. Chem. **33,** 568 (1961).
72. BOHON, R. L.: Anal. Chem. **33,** 1451 (1961).
73. ERDEY, L., GÁL, S., LIPTAY, G.: Talanta **11,** 913 (1964).
74. KRIEN, G.: Explosivestoffe **13,** 205 (1965).
75. BURCAT, A., CARMON, B., PELLY, I., STEINBERG, M.: Israel J. Chem. **6,** 859 (1968).
76. SOLYMOSI, F., BÁNSÁGI, T.: Acta Chim. Hung. megjelenés alatt.
77. SIMCHEN, A. E., INBAR-ROSEM, L.: Israel J. Chem. **5,** 11 (1967).
78. SIMCHEN, A. E., INBAR-ROSEM, L.: Israel J. Chem. **6,** 937 (1968).
79. DAVIES, J. V., JACOBS, P. W. M., RUSSEL-JONES, A.: Trans. Faraday Soc. **63,** 1737 (1967).
80. BIRCUMSHAW, L. L., NEWMAN, B. H.: Proc. Roy. Soc. A, **227,** 228 (1955).
81. RAEVSKII, A. V., MANELIS, G. B.: Dokl. Akad. Nauk. SSSR **151,** 886 (1963).
82. RAEVSKII, A. V., MANELIS, G. B., BOLDYREV, V. V., VOTINOVA, L. A.: Dokl. Akad. Nauk. SSSR **160,** 1136 (1965).
83. KRAEUTLE, K. J.: J. Phys. Chem. **74,** 1350 (1970).
84. GALWEY, A. K., JACOBS, P. W. M.: Proc. Roy. Soc. A **254,** 454 (1960).
85. INAMI, S. H., ROSSER, W. A., WISE, H.: Trans. Faraday Soc. **62,** 723 (1966).

86. CHESELSKE, F. J.: Aerojet-General Rept. 0372-01F, AD 458854, AF 49, 638, March, 15 1965.
87. MANELIS, G. B., RUBTSOV, YU. I.: Zh. Fiz. Khim. **40,** 770 (1966).
88. JACOBS, P. W. M., KUREISHY, A. R. T.: „Eighth Symposium (International) on Combustion." The Williams and Wilkins Co., Baltimore, Md., 1962, pp. 672—677.
89. SOLYMOSI, F., RÉVÉSZ, L.: Kinetik i Kataliz **4,** 88 (1963).
90. HERLEY, P. J., LEVY, P. W.: Nature **211,** 1278 (1966).
91. SHIDLOVSKI, A. A., SHMAGIN, L. F., BULANOVA, V. V.: Izvest. Vysshikh Uchebn. Zavedenii, Khim. i Khim. Tekhnol. **8,** 533 (1965).
92. HERLEY, P. J., LEVY, P. W.: J. Chem. Phys. **49,** 1500 (1968).
93. BIRCUMSHAW, L. L., PHILLIPS, T. R.: J. Chem. Soc. 4741 (1957).
94. GALWEY, A. K., JACOBS, P. W. M.: J. Chem. Soc. 837 (1959).
95. KURATANI, K.: Aeronautical Research Institute, University of Tokyo, Report No. 372. Vol. 28, p. 82 (1962).
96. JACOBS, P. W. M., RUSSELL-JONES, A.: J. Phys. Chem. **72,** 202 (1968).
97. WAESCHE, R. H. W., VENOGRAD, J.: The Combustion Institute Western States Section Meeting (1967), Nr. 8.
98. SCHMIDT, W. G.: NASA Cr-66457, Aerojet-General Corp., Sacramento.
99. ROSSER, W. A., INAMI, S. H., WISE, H.: Combustion and Flame **12,** 427 (1968).
100. SVETLOV, B. S., KOROBAN, V. A.: Kinetik i Kataliz **8,** 456 (1967).
101. NACHBAR, W., WILLIAMS, F. A.: Ninthe Symposium (International) on Combustion. Academic Press, New York, 1963. p. 345.
102. CASSEL, H. M., LIEBMAN, I.: J. Chem. Phys. **34,** 343 (1961).
103. MACK, J. L., WILMOT, G. B.: J. Phys. Chem. **71,** 2155 (1967).
104. MACK, J. L., TOMPA, A. S., WILMOT, G. H.: Spectrochim. Acta **18,** 375 (1962).
105. ANDERSEN, W. H., BILLS, K. W., DEKKER, A. O., MISHUCK, E., MOE, G., SCHULTZ, R. D.: Jet Propulsion **28,** 831 (1958).
106. COATES, R. L.: First Combustion Instability Conference, Orlando, CPIA Publication, Vol. I. No 68.
107. COATES, R. L.: AIAAJ. **3,** 1257 (1965).
108. GUINET, M.: Office National d'Études et de Recherches Aérospatiales, France, T. P 316, 1965; Rech. Aérospatiale, No. 109, 41—49 (1965).
109. POWLING, J.: Eleventh Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, Pa., 1967, pp. 447—456.
110. LIEBERHERR, J. F.: Twelfth Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute 1969.
111. ANDERSEN, W. H., CHAIKEN, R. F.: Aerojet-General Corp., Azusa, Calif., Technical Memo 809, 1959.
112. ANDERSEN, W. H., CHAIKEN, R. F.: J. Amer. Rocket Soc. **31,** 1379 (1961).
113. SCHULTZ, R. D., DEKKER, A. O.: Sixth Symposium (International) on Combustion, Reinhold, New York, p. 618, 1957.
114. JACOBS, P. W. M., POWLING, J.: Combustion and Flame **13,** 71 (1969).
115. FUCHS, N. A.: Physik. Z. Sowjetunion **6,** 224 (1934).
116. GUIRAO, C., WILLIAMS, F. A.: J. Phys. Chem. **73,** 4302 (1969).
117. SEITZ, F.: Modern theory of solids. New York, McGraw-Hill 1940.
118. SOLYMOSI, F., DOBO, K.: Fifth International Symposium on the Reactivity of Solids, Elsevier Publishing Co., Amsterdam 1965.
119. GALWEY, A. K., JACOBS, P. W. M.: Trans. Faraday Soc. **55,** 1165 (1959).
120. SOLYMOSI, F., RÉVÉSZ, L.: Nature **192,** 64 (1961).
121. SOLYMOSI, F., KRIX, E.: J. Catalysis **1,** 468 (1962).
122. HERMONI, A., SALMON, A.: Eighth Symposium (International) on Combustion, Williams Wilkins Co., Baltimore, p. 656, 1962.
123. SOLYMOSI, F., RÉVÉSZ, L.: Z. Anorg. Chem. **322,** 86 (1963).
124. SOLYMOSI, F.: Combust. Flame **9,** 141 (1965).
125. JACOBS, P. W. M., KUREISHY, A. R. T.: J. Chem. Soc., 556 (1962).
126. INAMI, S. H., ROSSER, W. A., WISE, H.: Combust. Flame **12,** 41 (1968).
127. SOLYMOSI, F., DOBÓ, K.: Magy. Kém. Folyóirat **72,** 124 (1966).
128. JACOBS, P. W. M., KUREISHY, A. R. T.: Eighth Symposium (International) on Combustion, Williams and Wilkins Co., Baltimore, 672 (1962).
129. SCHULTZ, R. D., DEKKER, A. O.: Sixth Symposium (International) on Combustion, Reinhold Publishing Corp., New York, N. Y., 1957, pp. 618—626.
130. LEVY, J. B.: J. Phys. Chem. **66,** 1092 (1962).
131. JACOBS, P. W. M., PEARSON, G. S.: Combust. Flame **13,** 419 (1969).

132. Pai Verneker, V. R., Maycock, J. N.: J. Inorg. Nucl. Chem. **29**, 2723 (1967).
133. Freeman, E. S., Anderson, D. A.: Symposium on Physical and Chemical Effect of High Energy Radiation. American Society for Testing and Materials. 58 (1964).
134. Odian, G., Acker, T., Pletzke, T.: J. Phys. Chem. **69**, 2477 (1965).
135. Odian, G., Acker, T., Pletzke, T.: Radiation Applications Inc., Long Island, N. Y. Report R.A.I. 314 (1963).
136. Cole, T.: J. Chem. Phys. **35**, 1169 (1961).
137. Fujimoto, M., Morton, J. R.: Can. J. Chem. **43**, 1012 (1965).
138. Hyde, J. S., Freeman, E. S.: J. Phys. Chem. **65**, 1636 (1961).
139. Boyarchuk, Yu. M., Buben, N. Ya., Dubovitskii, A. V., Manelis, G. B.: Kinetik i Kataliz **5**, 823 (1964).
140. Komarov, V. F., Boldyrev, V. V., Zhuravlev, V. K., Ivanov, G. V.: Kinetik i Kataliz **7**, 788 (1966).
141. Galwey, A. K., Jacobs, P. W. M.: J. Chem. Soc. 5031 (1960).

Kémiai Közlemények 36. kötet 1971 p. 293—310

A KVANTUMKÉMIA ALKALMAZÁSA A GYÓGYSZERKUTATÁSBAN

NÁRAY-SZABÓ GÁBOR
aspiráns

(Chinoin Gyógyszer- és Vegyitermékek Gyára, Budapest és Budapesti Műszaki Egyetem, Fizika Tanszék)

Érkezett 1970. október 9-én

Bevezetés

A modern gyógyszerkutatásban egyre inkább tért hódítanak a farmakonok tudatos tervezésére irányuló törekvések, szemben a régi idők gyakorlatával, amikor a rendelkezésre álló választékból próbálgatás alapján keresték ki a hatásos vegyületeket. A tervszerű kutatást elősegítette a kémiai szerkezet és a gyógyszerhatás közötti kapcsolat felismerése, aminek eredményeképpen lehetőség nyílt arra, hogy egy-egy hatékony anyaghoz hasonló szerkezetű vegyületek családjából válasszák ki a legalkalmasabbakat. Így szintetizálták a bakteriosztatikus hatású szulfamidok egész sorát, a penicillinféleségeket stb. Ezek a kvalitatív jellegű tapogatózások azonban nem mindig teszik lehetővé a tervszerű munkát, és a vaktában történő próbálkozások nagy száma, a kémiai és állatkísérletek magas költségei miatt nagymértékben emelkedik a gyógyszer ára. Felmerül annak az igénye, hogy valamiféle rendszert teremtsenek a kutatásban, mert a hatékony anyag felfedezése még igen gyakran csak a szerencse műve.

Az egzakt gyógyszertervezés még a távoli jövő tudománya, de többfelé próbálkoznak azzal, hogy a gyógyszerek aktivitását előre megjósolják. Egyik lehetőség, hogy a fizikai-kémiai paraméterekből indulnak ki és a matematikai statisztika módszereivel, a hatásmechanizmus mélyebb ismerete nélkül állapítanak meg párhuzamot pl. a megoszlási hányados vagy a bazicitás és az aktivitás között [85]. Amennyiben a hatékonyság egzakt mennyiséggel definiálható, kiszámítására empirikus úton közelítő egyenleteket lehet felállítani [5, 6, 64, 87, 88]. A fizikai-kémiai paraméterek között felhasználják a kvantumkémiai számítások eredményeit is, és több összefoglaló munka emeli ki az elektronszerkezet ismeretének fontosságát a gyógyszerkutatásban [4, 7, 23, 69, 79]. A számítások alapján a hatásmechanizmusra is következtethetünk, mert ezek felvilágosítást nyújtanak a gyógyszermolekula reaktivitására, térszerkezetére és más fontos jellemzőire vonatkozóan.

Az alábbiakban összefoglaljuk az utóbbi 15 év során végzett vizsgálatok eredményeit és áttekintést adunk a kutatások jelenlegi állásáról. Először

röviden ismertetjük az alkalmazott módszerek alapjait, majd rátérünk a gyógyszermolekulák kvantumkémiai leírására és a gyógyszerhatás elektronszerkezeti vonatkozásainak tárgyalására. Végül röviden értékeljük az eddigi eredményeket és rámutatunk a fennálló lehetőségekre, illetve problémákra.

Számítási módszerek

Az elektronrendszerek — mint például a molekulák — számítására legtöbbször a Hartree—Fock-féle egyelektronmodellből indulnak ki [11, 91]. Ekkor a rendszer teljes hullámfüggvényét a $\psi_i(\mathbf{x}_i)$ egyelektronpályák antiszimmetrikus szorzataként állítják elő, így jön létre a Slater-determináns:

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \ldots, \mathbf{x}_N) = N \det\{\psi_1(\mathbf{x}_1), \psi_2(\mathbf{x}_2), \ldots, \psi_N(\mathbf{x}_N)\}, \tag{1}$$

ahol det a zárójelben álló függvényekből képzett determinánst jelenti, N normálási tényező. $\mathbf{x}_i$-ben az i-edik elektron három térkoordinátáját és spinjét foglaltuk össze: $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, s_i)$. A Hartree—Fock közelítésben a rendszer elektronjainak energiáját megszabó Hamilton-operátor molekulákra a következő:

$$H = -\frac{1}{2}\Sigma\Delta_i - \sum_{i,s}\frac{Z_s}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_s|} + \sum_{s,t}\frac{Z_s Z_t}{|\mathbf{R}_s - \mathbf{R}_t|} + \sum_{i<j}\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|},$$

ahol Δ_i a Laplace-operátor, $\mathbf{r}_i$ az i-edik elektron helyvektora, $\mathbf{R}_s$ és Z_s az s-edik mag helyvektora, ill. töltése.

Ismeretes, hogy a Hamilton-operátor várható értékét az alábbi kifejezés adja:

$$E = 2\sum_{i,j} T_{ij}(i|f|j) + \sum_{i,j,k,l}(ij|g|kl)(2T_{ik}T_{jl} - T_{ij}T_{kl}), \tag{2}$$

ahol T_{ij} az $S_{ij} = \int \psi_i^* \psi_j \, dv$ elemekből felépített átfedési mátrix inverzének (ij) eleme, és

$$\begin{aligned}(i|f|j) &= \int \psi^*(\mathbf{r}_1)\left[-\frac{1}{2}\Delta_i - \sum_s \frac{Z_s}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{R}_s|}\right]\psi_j(\mathbf{r}_1)\,dv_1, \\ (ij|g|kl) &= \int\int \psi_i^*(\mathbf{r}_1)\psi_j^*(\mathbf{r}_2)\frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|}\psi_k(\mathbf{r}_1)\psi_l(\mathbf{r}_2)\,dv_1 dv_2,\end{aligned} \tag{3}$$

Atomok számításánál a ψ_i egyelektron-függvényeket Slater-pályákból építhetjük fel:

$$\psi_i^A = \sum_k a_{ik}\varphi_k,$$

és az a_{ik} koefficienseket úgy választjuk meg, hogy a (2) energiakifejezés minimális legyen. A szélsőérték probléma végeredményben nemlineáris egyenlet-

rendszerhez vezet az a_{ik} együtthatók kiszámítására, amit iterációval oldhatunk meg. Molekulák esetében az atompályák lineárkombinációiból előállított molekulapályákkal közelítik az egyelektron-függvényeket (LCAO—MO). Az atompályák általában Slater-függvények vagy ezek kombinációi (hibridek) lehetnek, melyek centruma a különböző atommagokon van. A molekulapályák tehát így írhatók:

$$u_k = \sum_{r=1}^{n} c_{kr}\chi_r \,, \tag{4}$$

ahol χ_r az r-edik centrumon levő atompálya. Az egyelektron-függvények a molekulapályák lineárkombinációi:

$$\psi_i^M = \sum a_{ik}u_k \,.$$

Az energiaminimum elérése végett az a_{ik} és c_{kr} együtthatók is változtathatók.

Látható, hogy a (2) energiakifejezés nagyobb molekulák esetében rendkívül bonyolult, a kiszámítandó elektronkölcsönhatási integrálok száma a betöltött állapotok számának negyedik hatványával nő. A fellépő többcentrumos integrálok kiszámítása csak numerikus úton történhet, és még számítógép segítségével is aránylag sok időt vesz igénybe. Ma még csak kisebb molekulák *ab initio* számítása végezhető el, de a π-rendszerek tárgyalása rendkívül nehéz. A számítási munka csökkentése céljából többféle egyszerűsítést javasoltak, jelenleg legelterjedtebbek azok, melyeknél bizonyos integrálokat kísérleti adatok alapján becsülnek meg és ezekből számítják ki a rendszer többi tulajdonságát [91].

Az említett szemiempirikus módszerek alapvető feltevése az $\sigma-\pi$ szeparabilitás, vagyis az, hogy egy molekula σ-, ill. π-kötésben levő elektronjai egymástól elkülönítve tárgyalhatók. A molekula igen sok lényeges tulajdonságát, így pl. gerjesztési energiáit, ionizációs potenciálját, reakciókészségét elsősorban a π-rendszer szabja meg, így elég ennek részletes vizsgálata, a σ-törzs hatását csak átlagolva vesszük figyelembe. Újabban kidolgoztak szemiempirikus módszereket a σ-elektronok számítására is [12], és pl. a molekula dipólusmomentumát a σ-, valamint π-töltések összegéből kialakuló töltéseloszlásból határozzák meg [35]. A legfejlettebb szemiempirikus módszerek a molekula valamennyi vegyértékelektronját figyelembe veszik.

Az alábbiakban a π-rendszerek számítására szolgáló legegyszerűbb közelítést, a Hückel-módszert tárgyaljuk röviden, majd néhány szót szólunk a molekulák kémiai viselkedését kvalitatíve leíró kvantumkémiai indexekről is [11, 73, 91].

Hückel-közelítés

Valamely több centrum között delokalizálódó σ-elektronrendszerben az egyes részecskék hullámfüggvényét a (4) egyenlet szerint írhatjuk fel. A rend-

szer egyensúlyi állapotában ezeknek a hullámfüggvényeknek az alábbi sajátértékegyenletet kell kielégíteniök:

$$\left(-\frac{1}{2}\Delta + V_k\right) u_k = \varepsilon_k u_k , \tag{5}$$

ahol a V_k potenciális energiában a magvonzás és az elektronok kölcsönös taszítása szerepel. A Hückel-közelítésben V_k-t közelebbről nem definiáljuk, de feltesszük, hogy valamennyi π-elektron esetében ugyanaz, $V_k = V$.

Az (5) sajátértékegyenlet legegyszerűbben mátrixalakban oldható meg, ekkor keressük $\varepsilon_k = \int u_k^* \left(-\frac{1}{2}\Delta + V\right) u_k dv$ minimumát a c_{kr} együtthatók függvényében. A minimalizálás az alábbi egyenletrendszerhez vezet:

$$\begin{aligned}
&c_{11}(\alpha_1 - \varepsilon_k) + c_{12}(\beta_{12} - \varepsilon_k S_{12}) + \ldots + c_{1n}(\beta_{1n} - \varepsilon_k S_{1n}) = 0 \\
&c_{21}(\beta_{21} - \varepsilon_k S_{21}) + c_{22}(\alpha_2 - \varepsilon_k) + \ldots + c_{2n}(\beta_{2n} - \varepsilon_k S_{2n}) = 0 \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
&c_{n1}(\beta_{n1} - \varepsilon_k S_{n1}) + c_{n2}(\beta_{n2} - \varepsilon_k S_{n2}) + \ldots + c_{nn}(\alpha_n - \varepsilon_k) = 0
\end{aligned} \tag{6}$$

ahol

$$\alpha_r = \int \chi_r \left(-\frac{1}{2}\Delta + V\right) \chi_r dv$$

a Coulomb-integrál,

$$\beta_{rs} = \int \chi_r \left(-\frac{1}{2}\Delta + V\right) \chi_s dv$$

a rezonancia-integrál és

$$S_{rs} = \int \chi_r \chi_s dv$$

az átfedési integrál. A Hückel-módszer alapfeltevése, hogy

$$\begin{aligned}
&S_{rs} = 0, \text{ ha } r \neq s \\
&\beta_{rs} = 0, \text{ ha r és s nem szomszédos atomok} \\
&\alpha_r = \alpha_s = \alpha \text{ csak a centrum (C, N, O stb.) minőségétől függ} \\
&\beta_{rs} = \beta_{tu} = \ldots = \beta \text{ csak a kötés (C—N, C—C stb.) minőségétől függ.}
\end{aligned} \tag{7}$$

α és β értékét úgy választják meg, hogy néhány modellvegyület esetében a számítások eredményei a tapasztalattal egyezzenek.

A (6) homogén lineáris egyenletrendszernek csak akkor van megoldása, ha determinánsa zérus, vagyis a (7) feltevések figyelembevételével

$$\begin{vmatrix} \alpha - \varepsilon_k & \beta & \dots & 0 \\ \beta & \alpha - \varepsilon_k & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \beta & \dots & \alpha - \varepsilon_k \end{vmatrix} = 0$$

Ebből ε_k-ra n-edfokú egyenletet kapunk, melynek megoldásai az egyes pályák energianívóit adják. A probléma matematikai kezelése rendkívül egyszerű, a megoldásra standard módszerek állnak rendelkezésre.

A Hückel-közelítés a benne alkalmazott lényeges elhanyagolások ellenére kielégítő kvalitatív képet ad az egyes molekulák töltéseloszlásáról, gerjesztett állapotairól stb. Egyszerűségénél fogva a számítógépek tömeges használatát megelőzően rendkívül elterjedt volt és a farmakológiailag aktív molekulák vizsgálatánál — melyek legtöbbször kiterjedt π-rendszert tartalmaznak — szinte kizárólag ezt alkalmazták. A Hückel-közelítés, mint a legtöbb szemiempirikus módszer, elsősorban hasonló típusú molekulákból álló családok tárgyalására alkalmazható a legtöbb sikerrel. Ilyenkor az egyszerűsítő feltevésekkel a számításba vitt hiba a család minden tagjánál közelítőleg ugyanaz, és az egyes kémiai tulajdonságok reális alapon hasonlíthatók össze egymással.

A számítógépek elterjedése következtében ma már főként a finomabb Pariser—Parr—Pople-módszert (PPP) alkalmazzák. Itt a π-elektronok kölcsönhatását explicite is figyelembe veszik, és az egyszerűsítéseket az ún. differenciális átfedés, a $\chi_r\chi_s$ szorzat ($r \neq s$) elhanyagolásával és a törzs-integrálok pontosabb becslésével érik el. A π-elektronkölcsönhatás figyelembevétele miatt a számításnál iterációt kell alkalmazni, ami jelentős pluszmunkát jelent, de az eredmények, elsősorban az elektrongerjesztési energiák még bonyolult heteroatomos rendszerek esetében is jól tükrözik a kísérleti tapasztalatot [11, 91].

Kvantumkémiai indexek

A különböző molekulák fizikai és kémiai tulajdonságainak értelmezésére bevezették az ún. kvantumkémiai indexeket, melyek az egyes számítások eredményeiből közvetlenül származtathatók. Ezen indexek és a megfelelő tulajdonságok között párhuzam van, egyes esetekben egzakt függvénykapcsolat is megállapítható, így pl. a kötésrend és az egyensúlyi magtávolság között. Az alábbiakban sorra veszünk néhányat a legfontosabbak közül [11, 73, 91].

Töltés-kötésrend

A Hückel-módszer eredményeként kapott molekulapályák c_{ij} koefficienseiből alkotott alábbi kifejezés

$$q_i = \sum_j n_j c_{ij}^2 ,$$

ahol n_j a j-edik pálya betöltési száma, az i-edik atomon lokalizált π-elektrontöltést adja. Hasonlóképpen

$$p_{lm} = \sum_j' n_j c_{lj} c_{mj}$$

a szomszédos l és m atomok közötti kötésrendet jelenti. A fenti definíciók általánosításai az egyszeres, kétszeres töltés, ill. kötés fogalmának, így pl. a számítások szerint a piridiniumion nitrogénjének töltése nem $+1$, hanem a delokalizáció miatt ennél kisebb pozitív szám. Ugyanígy a benzolban, a tapasztalatnak megfelelően, valamennyi kötés rendje azonos, egy és kettő között van.

Az egyes atomok töltésének ismerete felvilágosítást ad a molekula dipólusmomentumáról, a reaktivitásról és egyéb tulajdonságokról, pl. infravörös rezgési frekvenciáról. A kötésrendek elsősorban a kötéshosszt, a kötés rezgési erőállandóját és ezen keresztül az IR-sávok helyzetét határozzák meg.

Energianívók

Az ionizációs potenciálok, a polarográfiás féllépcső-potenciálok kapcsolatba hozhatók a molekula legfelső betöltött, illetőleg legalacsonyabb üres elektronállapotának energiájával. Ezeket az angol név után HOMO,* ill. LEMO** rövidítéssel jelöljük. Az elektrondonor tulajdonságok a HOMO, az akceptorsajátságok a LEMO energiájával vannak összefüggésben. Így pl. párhuzam állapítható meg több aromás szénhidrogén polarográfiás oxidációs, ill. redukciós féllépcsőpotenciálja és a számított HOMO, ill. LEMO energiája között. Ugyancsak értelmezhető a charge-transfer komplexek kialakulása is ezen fogalmak segítségével.

Szabadvegyérték-index

Adott atom szabadvegyérték-indexe a vele szomszédos atomok kötés rendjéből számítható ki:

$$N_m = N_{max} - \sum_{\substack{l \\ \text{szomsz.}}}' p_{lm},$$

ahol N_{max} a maximális szabad vegyérték, a szóbanforgó atom hibridizációs állapotától függ [47]. N_m az illető atom kapcsolódási készségét fejezi ki és elsősorban gyökös mechanizmusú szubsztitúciós reakciók esetében nagyjából parallel változik az adott centrum reaktivitásával. Ez az összefüggés a reaktivitás izolált molekulamodellje alapján mutatható ki, amelyben felteszik, hogy a vegyülési készség elsősorban a reakciópartnerek elektronszerkezetétől függ, a reagensek egymásra kifejtett perturbáló hatását elhanyagolják. A nukleofil

* Highest Occupied Molecular Orbital.
** Lowest Empty Molecular Orbital.

és elektrofil szubsztitúciók sebessége az adott centrum töltésével változik párhuzamosan. Ezen egyszerű kép alapján kielégítően lehet értelmezni a különböző szubsztituensek irányító hatását, és sok esetben meg lehet jósolni a szubsztitúció várható helyét a molekulában.

A fenti elgondolás továbbfejlesztett formája a Fukui-féle határelektronsűrűség használata a reaktivitás értelmezésére [20, 21]. Ez két hipotetikus elektron sűrűségét jelenti, melyek a HOMO-n, ill. LEMO-n helyezkednek el annak megfelelően, hogy milyen mechanizmus szerint játszódik le a szubsztitúció.

Lokalizációs energia

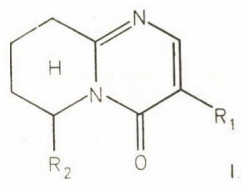
Ha valamely reakció vizsgálatánál figyelembe vesszük a reagens perturbáló hatását is, sokkal megalapozottabb modellhez jutunk, mint az izolált molekulaközelítés esetében. Ez a perturbáció legegyszerűbben azzal az energiával hozható kapcsolatba, mely ahhoz szükséges, hogy az illető reagens kötéséhez szükséges számú elektron a támadási centrumon lokalizálódjék. Pozitív ion, szabad gyök, ill. negatív ion esetében 2, 1, ill. 0 elektronnak kell lenni a szóban forgó atomon ahhoz, hogy az átalakulás végbemehessen. Minél kisebb azon energia, mellyel ezt az állapotot létre lehet hozni, annál gyorsabban játszódik le a reakció. A lokalizációs energia kiszámítása a Hückel-módszer alapján egyszerűen elvégezhető, és segítségével értékes következtetéseket vonhatunk le a reaktivitásra vonatkozóan.

Gyógyszermolekulák kvantumkémiai vizsgálata

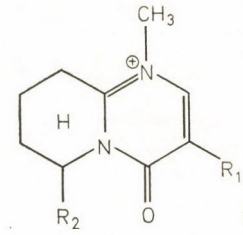
A legtöbb biokémiai kutatás esetében az első lépés a vizsgált metabolitok, hatóanyagok és más biológiailag aktív vegyületek kémiai sajátságainak tisztázása. Ebben a fázisban még nem fektetnek nagy súlyt a biológiai hatás vizsgálatára, de csak az így összegyűjtött ismeretek alapján lehet további következtetéseket levonni. A különböző, kísérleti úton meghatározott adatokhoz kiegészítésül a kvantumkémiai számítások eredményeit is hozzáfűzhetjük, ami több esetben megkönnyíti a szerkezeti és egyéb anomáliák értelmezését.

Valamely új gyógyszer kikísérletezése során rendszerint úgy járnak el, hogy több analóg szerkezetű vegyület közül választják ki a leghatásosabbat. Igy egész családokat szintetizálnak, ezek kémiai tulajdonságainak ismerete elengedhetetlenül szükséges a további munka sikeres elvégzéséhez. Kezdeti fázisban, a család egyes tagjai szerkezetének megállapításakor nagy szerepük van a spektroszkópiai módszereknek (UV, IR, NMR, tömegspektroszkópia), és új vegyület előállításához a reaktivitásra vonatkozó ismeretekre is szükség van. A kvantumkémia segítségével lehetőség nyílik egy-egy vegyületcsalád egységes tárgyalására, ami megkönnyíti a további vizsgálatok eredményeinek rendszerezését.

Ilyen számításokat végeztünk a Chinoin Gyógyszer és Vegyitermékek Gyárában különböző homopirimidazol-származékok előállítása során.* Ezen vegyületek közül több igen hatékony analgetikum, két jellegzetes szerkezetet az I és II képlet mutat. Meghatároztuk kb. 25 modellvegyület elektroneloszlását, melyet a $\sigma + \pi$ töltések összegével közelítettünk, néhány esetben kiszámítottuk az elektrongerjesztési energiákat is. A kapott eredmények alapján sikerült rendszerezni az UV, IR és NMR színképi adatokat [61], a dipólusmomentum számított és mért értékének összevetéséből pedig egyes vegyületeknél következtetéseket tudtunk levonni a molekula konformációjával kapcsolatban [60].



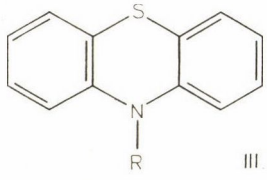
I.



II.

Vizsgálatokat végeztünk a molekulák reaktivitására vonatkozóan is [60]. A töltéseloszlás, ill. szabadvegyérték-indexek alapján kielégítően sikerült értelmezni a brómozás, metilezés, borohidrides redukció és Claisen-kondenzáció irányát. A számítások ahhoz a meglepő eredményhez vezettek, hogy a II szerkezet esetében a kvaterner nitrogénről a pozitív töltés jelentős része az anellációs pontban levő 10-es szénatomra tolódik ($q_C = 0{,}25 - 0{,}35$, $q_N = 0{,}65 - 0{,}70$). Ez magyarázatot ad arra, hogy lúgos közegben miért ad le protont a molekula. A pozitív töltés kialakulása következtében a szomszédos 9-es szénatomon a C—H kötések lazulnak, így a só—bázis átalakulás könnyen végbemehet.

Az irodalomban több munka található, melyek szerzői karcinogének vagy egyéb farmakológiailag aktív molekulák vizsgálatára alkalmazták a kvantumkémia módszereit [25, 48, 49, 51, 58, 59, 73, 75, 77]. Ezen kutatások célja nem az, hogy a gyártást megelőző fejlesztési munkát segítsék, hanem az elektroneloszlás ismeretében nagymértékben hozzájárulnak a hatásmechanizmus felderítéséhez. Pl. a fenotiazinok (III képlet) elektrondonor sajátságainak



III

* Ezúton mondok köszönetet DÁVID ÁGOSTONnak és MÉSZÁROS ZOLTÁNnak a témában folytatott számtalan diszkusszióért.

tanulmányozása igen fontos ezen vegyületek metabolizmusának felderítésében. Itt ugyanis szabad gyökök is kialakulhatnak, ami igen jellegzetesen befolyásolja az egyes reakciók lefutását. Mivel a szabad gyökök minden részletre kiterjedő kísérleti tanulmányozása (pl. ionizációs potenciál mérése) gyakran nehézségekbe ütközik, igen hasznos lehet egyes fizikai-kémiai jellemzők számítás útján történő becslése. Ennek alapján összehasonlításokat tehetünk különböző molekulák között, ami nagymértékben megkönnyíti a metabolizmus részleteinek tisztázását [51, 73].

Gyógyszerhatás és elektronszerkezet

A gyógyszerekre vonatkozó kvantumkémiai számítások legnagyobb része a hatásmechanizmus felderítését célozza. Ismeretes, hogy a farmakológiai aktivitás igen sokféle tényezőtől függ, a szervezetbe jutó vegyület hosszú utat tesz meg, míg a hatás helyére jut. Eközben nagy szerepet játszik a felszívódás sebessége, az oldhatóság, diffúzióképesség stb., melyek együttes figyelembevétele jelenleg lehetetlennek tűnik [78]. Ezért a mechanizmus vizsgálata során a fenti tényezőktől eltekintenek, és felteszik, hogy valamennyi anyag, mely a biokémiai reakcióban részt vesz, akadálytalanul jut el a hatás helyére. A biológiai anyagtranszport szerepét csak pótlólag veszik figyelembe, de a kísérletek során ügyelnek arra, hogy a különböző anyagok hatékonyságának összehasonlításakor ennek zavaró hatása minél kisebb mértékben érvényesüljön. Ezért az aktivitás kvantitatív jellemzése néha nagy nehézségekbe ütközik, és ugyancsak komoly problémát jelent az *in vitro* vizsgálatok elvégzése is, főként akkor, ha a hatásmechanizmusról csak kevés adat áll rendelkezésre. A hatékonyságot rendszerint az egész szervezetre vonatkoztatják és általában kvalitatíve adják meg.

A fent említett nehézségek következtében a kvantumkémiai számítások eredményeit sem lehet mindig egzakt kapcsolatba hozni a farmakológiai aktivitással. A levont következtetések rendszerint fenomenologikus jellegűek, de néhány esetben az elektronszerkezet alapján a hatásmechanizmus részleteihez is hozzá lehet szólni. A főbb területeket, melyeknél a kvantumkémiai megfontolások fontosak lehetnek, PULLMAN az alábbiakban jelöli meg [78]:

a) Összefüggés a szerkezet és aktivitás között hasonló szerkezetű vegyületek sorozatánál, a gyógyszer aktív helyeinek meghatározása.

b) A gyógyszer sejten belüli hatáshelyének felkeresése.

c) A fenti két tényező kölcsönhatásának természetére és eredményére vonatkozó vizsgálatok.

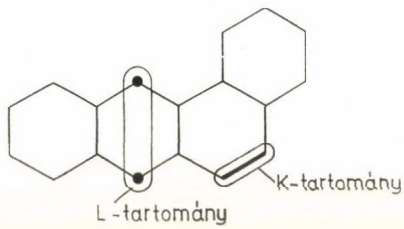
d) A gyógyszerek metabolizmusának természete és mechanizmusa (aktiváció, detoxikáció).

Alábbiakban áttekintést adunk a különböző területeken végzett kutatásokról a vizsgált témák szerint összefoglalva az eredményeket.

Karcinogének és antikarcinogének

Az első publikáció, mely a karcinogén aktivitást az elektronszerkezet alapján próbálja magyarázni, 1938-ból származik [90]. Az ötvenes évek táján sokan foglalkoztak a kérdés elektronszerkezeti vonatkozásaival (l. az összefoglaló műveket [72, 73]), később a kutatások intenzitása csökkent. Ennek egyrészt az az oka, hogy a rákkutatásban a biokémia szerepét inkább más típusú vizsgálatok (citológia, genetika stb.) vették át, másrészt az alkalmazott kvantumkémiai közelítések primitív volta sokakban ébresztett jogos kétségeket a számítások megbízhatóságát illetően.

Kondenzált gyűrűs szénhidrogének karcinogén aktivitásának értelmezésére a PULLMAN házaspár dolgozott ki elméletet, melynek alapján sikerrel



1. ábra

magyarázható 37 modellvegyület viselkedése [74]. Megállapították, hogy ezekben a vegyületekben két tartomány van, mely az aktivitást befolyásolja. Egyik a *K*-tartomány (l. az 1. ábrát), a modellvegyületek fenantrén-részének 9 és 10 helyzetű szénatomja, a másik az *L*-tartomány pedig valamely antracén-részlet mezo-szénatomját foglalja magában. Aktív *K*-tartomány és inaktív L-tartomány jelenléte szükséges ahhoz, hogy a vegyület rákkeltő hatású legyen. Az előbbi megállapítást úgy értelmezték, hogy a *K*-tartomány kettőskötésére addicionálódik a biológiai receptor, mely a kóros állapotot kiváltja és a vegyülési készség szabja meg, hogy elindulhat-e a tumorképződés. Az *L*-tartomány viszont Diels—Alder-típusú reakciók támadási helye lehet, melynek következtében a vegyület inaktiválódik, nem képes a receptorral kötésbe lépni. Az aktivitást a lokalizációs energia segítségével becsülték meg és az elméletet kiterjesztették szubsztituált, valamint heteroaromás vegyületekre is.

A fenti hipotézisből kiindulva MASON [52] a sugárzás rákkeltő hatását is megkísérelte értelmezni és rámutatott a karcinogének elektrondonor-tulajdonságainak fontosságára is. FUKUI és munkatársai a reaktivitás becslésére az általuk kidolgozott elmélet alapján a határelektronsűrűséget alkalmazták [15, 18, 19, 55]. A tumorkeltő hatás értelmezésére más vizsgálatokat is végeztek [28, 31, 46, 47, 50, 92].

Az előbb vázolt elmélet fenomenologikus jellegű, nem nyújt mélyebb betekintést a hatásmechanizmus részleteibe. Jelenleg még azt sem tudjuk,

vajon a karcinogének közvetlenül fejtik-e ki hatásukat, vagy pedig előbb részt vesznek valamilyen metabolizmusban, melynek végterméke indítja meg a tumorképződést [3]. Mindenesetre az elektronszemlélet alapján sok esetben sikerrel értelmezhető az aktivitás, és új szempontok merülnek fel a kutatásokban.

A fenti vizsgálatokhoz kapcsolódik az antikarcinogének hatásmechanizmusának tanulmányozása. A tumorképződést nemcsak sugárzással vagy hormonok adagolásával gátolhatjuk, hanem hatásosak a különböző purin antimetabolitok is. A nukleinsavak *de novo* szintézise során ugyanis a különböző prekurzorokból inozinsav, ebből pedig adenilsav, ill. guanilsav keletkezik (l. a 2. ábrát). A purin antimetabolitok gátolják az inozinsav átalakulását és ezál-

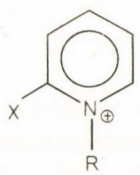


2. ábra

tal csökkentik a nukleinsavak szintézisének intenzitását, ami elsősorban a kórosan szapora ráksejtek elburjánzását gátolja, így jön létre az antitumor-aktivitás [82].

Látható, hogy az antimetabolitoknak hasonló tér- és elektronszerkezettel kell rendelkezniök, mint a megfelelő purinbázisoknak, csak igy tudnak az átalakítást irányító enzimmel reakcióba lépni. Az elektronszerkezetbeli sajátságok összehasonlítására kvantumkémiai számításokat is végeztek. Így vizsgálták a bazicitást [58], a legnegatívabb nitrogén helyzetét a molekulán belül [76], a HOMO és LEMO energiáját [58], valamint a π-elektroneloszlást [48—49]. Ennek alapján próbáltak összehasonlításokat tenni az egyes modellvegyületek antitumor-aktivitása között [82]. A talált összefüggések sokkal kevésbé szignifikánsak, mint a karcinogének aktivitásának értelmezésénél.

A kórosan meggyorsuló nukleinsav-szintézis gátlásával létrejövő antitumor-aktivitás egyik érdekes példáját láthatjuk a 6-aminonikotamid (IV) esetében [81]. Ha ez a molekula épül be a légzőláncban fontos szerepet játszó difoszfopiridin-nukleotid-kationba a nikotinsavamid (V) helyére, a koenzim



IV. X = H nikotinsavamid

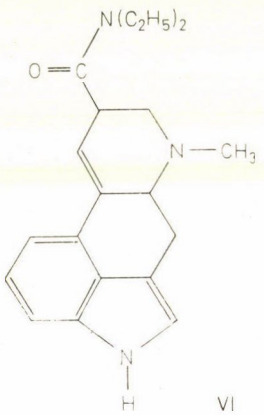
V. X = NH_2 6-aminonikotamid

elektronátvivő képessége és evvel az anyagcsere is nagymértékben csökken [73]. Az elektronátvivő képesség a LEMO energiájával függ össze, ez pedig a 6-aminonikotamid esetében jóval magasabban fekszik, mint a nikotinsavamidnál. Ezáltal értelmezhető az aminocsoport bevitelével bekövetkező elektronszerkezetbeli változás hatása. A nukleinsav-metabolizmus gátlásával elérhető antitumor-aktivitás egy másik példáját PERAULT és PULLMAN tárgyalja [66].

Idegműködést befolyásoló gyógyszerek

A farmakológiai vonatkozású kvantumkémiai munkák közül több foglalkozik az idegműködést befolyásoló hatóanyagok vizsgálatával. Ismeretes, hogy az ingerület létrejötte és vezetése az idegben ionos mechanizmus szerint történik [54]. Az idegszálat szemipermeábilis membrán határolja, ez különböző káliumionkoncentrációt tart fenn a környezet és az ideg belseje között, ami potenciálkülönbséget idéz elő. Az ingerület ezen potenciálkülönbség megváltozásával jön létre, melynek következtében az idegszálon akciós áram fut végig. Mindazon anyagok tehát, melyek befolyásolják a membránpotenciált, ingerületet idézhetnek elő.

SZENT-GYÖRGYI *és munkatársai* [30, 36] a hallucinogének, mint pl. az LSD (VI) vagy a fenotiazin-származékok (III) hatásmechanizmusának vizs-



VI

gálatánál feltételezték, hogy ezek jó elektrondonor tulajdonsága okozza az abnormális pszichikai viselkedést. Elektron leadásával depolarizációt vagy hiperpolarizációt idézhetnek elő, ami ingerület-sorok kialakulásához vezet. Az elektrondonációs képesség a HOMO energiájával van kapcsolatban, ily módon kvantitatíve is össze lehet hasonlítani az egyes vegyületek aktivitását [34, 65, 80, 89].

Hasonlóképpen vizsgálták az amfetamin-származékok központi izgatóhatását [57], a lokális anesztetikumokat [1, 4], és a foszfortartalmú ideggázo-

kat is [16, 83]. Különböző imidazolin-származékok analgetikus aktivitásának vizsgálatánál NEELY és munkatársai [64] figyelembe vették azt is, hogy a gyógyszernek a hatáshelyre el kell jutnia, mielőtt aktivitását kifejthetné. Így a HANSCH által kidolgozott lineáris szabadenergia-modellből kiindulva [26] a gyógyszer oktanol—víz-elegyben mért megoszlási hányadosával kapcsolatban levő ún. lipofil faktor, valamint a HOMO energiájának függvényében egyenletet adtak meg, melyből az esetek több mint 90%-ánál helyesen lehet megjósolni az analgetikus hatást.

Bakteriosztatikumok

Többféle vegyület, mint pl. a szulfonamidok, azáltal fejtik ki bakteriosztatikus hatásukat, hogy a kórokozók anyagcseréjében fontos biotranszformációkat kompetitíve gátolják. Ilyen reakciók, pl. az acetilezés, dezacetilezés és metilezés, melyek relatív sebességét aránylag könnyen kapcsolatba hozhatjuk a kvantumkémiai indexekkel [78]. Ezáltal a farmakológiai aktivitás nagyságát elméletileg is megbecsülhetjük. CAMMARATA a különböző benzoil-, ill. fenilszubsztituált szulfanilamidok aktivitásának számítására az alábbi egyenletet javasolta [5]:

$$\lg (1/C_r) = 2{,}04c_N + 146{,}69q_N - 1549{,}99q_N^2 + 17{,}63 \text{ (benzoil)}$$

$$\lg (1/C_r) = 2{,}26c_N + 122{,}36q_N - 456{,}63q_N^2 - 3{,}19 \text{ (fenil)}$$

Itt C_r a vegyület minimális inhibíciós koncentrációja E. colival szemben, c_N az amino-nitrogén atompálya-koefficiense [l. a (4) egyenletet], q_N pedig a nettó töltés. Szulfonamidokra vonatkozóan más szerzők is végeztek vizsgálatokat [13].

PERAULT és PULLMAN [67, 68] az acetil-, ill. metiltranszferáz enzim aktivitását vizsgálták a szubsztrát elektronszerkezetének függvényében és összefüggést találtak az enzimreakciók relatív sebessége és különböző kvantumkémiai paraméterek között. Más szerzők a nitrofurán-származékok [27], az aktinomicin D [71], valamint a tetraciklin [6a] bakteriosztatikus aktivitása és elektronszerkezete között találtak kapcsolatot. Fenti vizsgálatok közé sorolhatók még a piridin és kinolin *N*-oxidok fungicid aktivitására [14], valamint a kinolinmetanol-származékok antimaláriás aktivitására és fototoxicitására [86] vonatkozó kvantumkémiai fejtegetések is.

Gyógyszermolekulák elméleti konformációanalízise

Újabban több szerző érdekes számításokat végzett a Hückel-módszer továbbfejlesztett változatával (Extended Hückel Theory, EHT), melyek során különböző farmakológiailag aktív molekulák preferált konformációit tanul-

mányozták. Az EHT szemiempirikus módszer, mely kiválóan alkalmas a konformációanalízis elméleti megközelítésére és sok esetben a kísérleti bizonyítékok beszerzése előtt sikerült megállapítani egyes vegyületek legkedvezőbb térállását [39]. KIER egy sor farmakológiailag aktív molekula esetében végzett számításokat [37—44] abból a célból, hogy kiderítse, milyen térállás mellett legkedvezőbb a farmakológiai hatás. Minthogy a legtöbb esetben a receptor szerkezete, sőt mibenléte is kétséges, még a gyógyszermolekula térállásának precíz ismeretében is nehéz megállapítani a receptor-hatóanyag komplex geometriai viszonyait. Néhány esetben azonban értékes információk nyerhetők az aktivitás értelmezésére vonatkozóan. Így pl. a hisztamin kétféle, közel azonosan preferált konformációban léphet kapcsolatba a receptorral, ezáltal értelmezhető kétirányú aktivitása [39]. A konformációanalízis alapján a gyulladásgátló hatás értelmezésére is tettek kísérletet és megpróbálták felderíteni a receptor aktív centrumának helyzetét [38, 44]. Az EHT lehetővé teszi, hogy a $\sigma + \pi$ töltéseloszlást is meghatározzuk, amiből további következtetéseket lehet levonni [22, 39, 63].

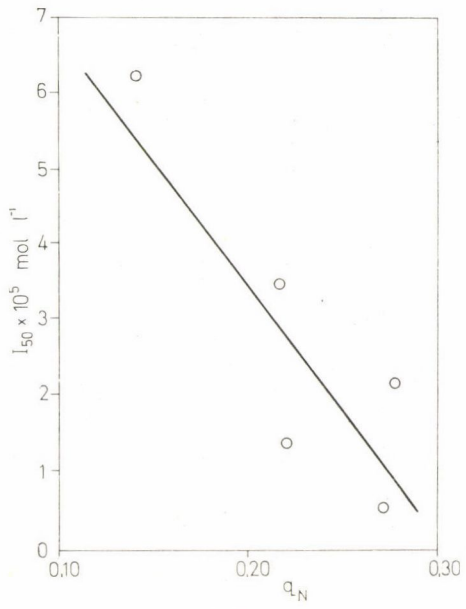
Fenti törekvések a kvantumkémia legérdekesebb farmakológiai alkalmazásai közé tartoznak. Ezt elsősorban azért állíthatjuk, mert a különböző vizsgált molekulák térszerkezete olyan bonyolult lehet (mint pl. a progeszteron [38]), hogy kísérleti módszerekkel nem mindig lehet a teljes konformációanalízist elvégezni. Ilyenkor a számítások jelentős segítséget nyújthatnak a probléma megoldásában [86a]. Mindazonáltal a receptorok szerkezetének hiányos ismerete miatt a gyógyszerhatásra vonatkozó következtetések is csak tapogatózó jellegűek lehetnek.

Egyéb vizsgálatok

Az irodalomban a legváltozatosabb farmakológiai problémák kvantumkémiai megközelítésére vonatkozóan találunk példákat. Így tanulmányozták a növekedést elősegítő aktivitást [8—10, 18, 32, 45], ahol elsősorban a reaktivitási indexekkel próbálták a farmakológiai aktivitást kapcsolatba hozni. FUKUI [18] rámutatott a növekedést elősegítő és karcinogén hatás lehetséges kapcsolatára is. Több szerző tanulmányozta különböző enzim-inhibitorok elektronszerkezete és aktivitása közötti kapcsolatot [2, 6, 29a, 51a, 62, 84]. PURCELL [84] *N*-szubsztituált piperidin-származékok kolinészteráz-inhibíciója esetén párhuzamot talált az amino-nitrogén Hückel-módszerrel számított π-elektronsűrűsége és az 50%-os inhibíciót előidéző koncentráció (I_{50}) között (3. ábra). CAMMARATA és STEIN [6] hívták fel a figyelmet arra, hogy az aktivitás értelmezésénél a σ-elektroneloszlást is figyelembe kell venni.

Vizsgálták még a fotoszenzibilizációt [93], a nikotinhatást [17, 29], az antidiuretikumokat [24], izomkontrakciót [33], valamint a gyógyszermolekulák megoszlási hányadosa és kvantumkémiai paramétereik közötti összefüg-

gést is [87, 88]. A megoszlási hányados felvilágosítást ad arról, hogy a gyógyszer milyen koncentrációban juthat el a hatás helyére és összefüggésbe hozható az aktivitással [26].



3. ábra

Értékelés

A kvantumkémia farmakológiai alkalmazására irányuló próbálkozásokat kezdetben — elsősorban a biokémikusok részéről — sok kritika érte. Ez érthető is, mert a gyógyszerek hatásmechanizmusának felderítése olyan összetett probléma, aminek az elektronszerkezeti vonatkozások legfeljebb egy kis részét teszik ki. Maguk az alkalmazott számítási módszerek sem voltak mindig megbízhatóak, ezért a levont következtetéseket ritkán lehetett szabatosan megalapozni. A kezdeti érdeklődés, mely az új szemléletmód felmerülésének tudható be, megcsappant és a kvantumkémia biológiai alkalmazására irányuló próbálkozások a hatvanas évek közepén alábbhagytak.

A farmakológiai kutatások elektronszerkezeti vonatkozásai újabban azonban egyre több érdeklődőt vonzanak. Az elmúlt két évben az ilyen tárgyú dolgozatok száma az előző évek átlagához képest a kétszeresére nőtt. A néhány éve megszervezett cserehálózat révén bárki hozzájuthat a különféle kvantumkémiai programokhoz, így a módszerek részletesebb ismerete nélkül, könnyen kivitelezhetők a számítások és az eredmények interpretálását maguk a farmakológusok végezhetik. Másrészt az alkalmazott módszerek is egyre finomodnak, pl. figyelembe veszik a σ-rendszert is az elektroneloszlás számításánál

[6, 61, 70, 72, 87]. A konformációanalízisre alkalmazott javított Hückel-módszer (EHT) igen szép eredményekre vezet [37, 44, 63, 22] és újabban szteránvázas vegyületekre *ab initio* számításokat is végeztek azzal a céllal, hogy a kapott eredményekből a gyógyszerhatásra következtessenek [70].

Fentiek alapján bizakodással tekinthetünk a kvantumkémia gyógyszerkutatásban való további alkalmazása elé. Kétségtelen, hogy nem ez az egyedüli és nem is a legfontosabb szemléletmód a farmakológiai aktivitás vizsgálatánál, de eddig is értek el olyan eredményeket elméleti úton, melyek megelőzték a kísérleti bizonyítékokat [39]. Ezek beszerzése a biológiailag aktív molekulák bonyolult szerkezete miatt gyakran áthidalhatatlan nehézségekbe ütközik. Bizonyos esetekben, pl. az idegműködés befolyásolásánál, az elektronszerkezeti vonatkozások igen fontosak lehetnek és a kvantumkémiai szemléletmód sok érdekes, új szempontot nyújthat. Ezért igen valószínűnek látszik, hogy a témáról egyre több publikáció jelenik majd meg és amennyiben ez az új, még születőben levő tudományág megerősödik és kiszélesedik, elképzelhető, hogy szert tesz ipari jelentőségre is.

Ezúton mondok köszönetet GOMBÁS PÁL professzornak munkám támogatásáért és KAPUY EDÉNek szíves érdeklődéséért.

Összefoglalás

A bevezető rész rövid áttekintést ad a Hartree—Fock ab initio eljárásról, valamint a leggyakrabban használt félempirikus módszerekről. Ismerteti azokat a kvantumkémiai indexeket, amelyek szemléletessé teszik a számítások végeredményét. A gyógyszermolekulák kvantumkémiai tárgyalására vonatkozó munkák ismertetésére a karcinogének és antikarcinogének, az ideg működését befolyásoló szerek, baktériumsztatikumok elektronszerkezetével, hatásmechanizmusával foglalkozó fejezetekben kerül sor. Egy külön fejezet foglalkozik a gyógyszermolekulák konformációanalízisével. Az egyéb alkalmazási területek — növekedést segítő szerek, enzim inhibitorok, fotoszenzibilizáció — áttekintése után olvasható értékelésben a szerző hangsúlyozza, hogy a kvantumkémiai módszerek a gyógyszerkutatásban egyre nagyobb szerephez jutnak.

Summary

The introduction gives a short survey of the Hartree—Fock Ab Initio method and of the most frequently used semiempirical approaches. The quantumchemical indexes that serve to illustrate the results of calculations are described. The quantum-chemical treatment of various pharmaceuticals is given in chapters dealing with the electronic structure and mechanism of action of cancerogenic, anticancerogenic and bacteriostatic substances, and of drugs affecting the nervous system. A separate chapter is devoted to the conformational analysis of drug molecules. After reviewing some other fields of application, such as substances assisting growth, enzyme inhibitors, photosensitizers, the author emphasizes that quantum-chemical methods acquire increasing importance in the study of pharmaceuticals.

IRODALOM

1. AGIN, D., HERSH, L., HOLTZMANN, D.: Proc. Natl. Acad. Sci. US. **53,** 952 (1965).
2. BAN, T.: Jap. J. Pharmacology **12,** 72 (1962).
3. BOYLAND, E. cikke, Electronic Aspects of Biochemistry, Szerk. B. PULLMAN, Academic Press, New York—London, 1964., 155. o.
4. BÜCHI, J., MÜLLER, K., PERLIA, X., PREISWERK, M. A.: Arzneim.-Forsch. **16,** 1263 (1966).
5. CAMMARATA, A.: J. Med. Chem. **11,** 1111 (1968).
6. CAMMARATA, A., STEIN, R. L.: J. Med. Chem. **11,** 829 (1968).
6a. CAMMARATA,A., YAU, S. J.: J. Med. Chem. **13,** 93 (1970).
7. CAVALLITO, C.: Ann. Rev. Pharmacol. **8,** 39 (1968).
8. COCORDANO, M.: Compt. rend. Acad. Sci. **266,** 897 (1968).
9. COCORDANO, M., RICARD, J.: Physiol. veg. **1,** 129 (1963).
10. COCORDANO, M., RICARD, J., JULG, A.: J. Theoret. Biol. **12,** 291 (1966).
11. DAUDEL, R., LEFEBVRE, R., MOSER, C.: Quantum Chemistry, Interscience Publ., Inc., New York—London, 1959.
12. DEL RE, G.: J. Chem. Soc. (London) 4031 (1958).
13. FOERNZLER, E. C., MARTIN, A. N.: J. Pharm. Sci. **56,** 608 (1967).
14. FUKUI, K., IMAMURA, A., NAGATA, C.: Bull. Chem. Soc. Japan **33,** 122 (1960).
15. FUKUI, K., IMAMURA, A., NAGATA, C.: Gann **51,** 119 (1960).
16. FUKUI, K., MOROKUMA, K., NAGATA, C., IMAMURA, A.: Bull. Chem. Soc. Japan **34,** 1224 (1961).
17. FUKUI, K., NAGATA, C., IMAMURA, A.: Science **132,** 87 (1960).
18. FUKUI, K., NAGATA, C., YONEZAWA, T.: J. Am. Chem. Soc. **80,** 2267 (1958).
19. FUKUI, K., NAGATA, C., YONEZAWA, T., INAMOTO, Y., IMAMURA, A.: Gann **51,** 67 (1960).
20. FUKUI, K., YONEZAWA, T., NAGATA, C.: J. Chem. Phys. **20,** 722 (1952).
21. FUKUI, K., YONEZAWA, T., NAGATA, C.: J. Chem. Phys. **22,** 1433 (1954).
22. GIORDANO, W., HAMANN, J. R., HARKINS, J. J., KAUFMAN, J. J.: Mol. Pharmacol. **3,** 307 (1967).
23. GREEN, J. P.: Proc. NATO Advan. Study Inst. (2) 95 (1965).
24. GREEN, J. P. cikke, Mechanisms of Release of Biogenic Amines, Szerk. B. UVNÄS, Pergamon Press, London, 1965.
25. GREEN, J. P., MALRIEU, J. P.: Proc. Natl. Acad. Sci. US. **54,** 659 (1965).
26. HANSCH, C.: J. Med. Chem. **11,** 920 (1968).
27. HIRANO, K., YOSHINE, S., OKAMURA, K. O., SUZUKA, I.: Bull. Chem. Soc. Japan **40,** 2229 (1967).
28. HOFFMAN, F.: Theor. chim. Acta **15,** 393 (1969).
29. INOUYE, A., SHINAGAWA, Y.: Bull. Chem. Soc. Japan **35,** 701 (1962).
29a. INOUYE, A., SHINAGAWA, Y., TAKAISHI, Y.: Arch. Intern. Pharmacodyn. **144,** 319 (1963).
30. ISENBERG, I., SZENT-GYÖRGYI, A., BAIRD, S. L., Jr.: Proc. Natl. Acad. Sci. US. **46,** 1307 (1960).
31. ISHIDATE, M., HANAKI, A.: Nature **191,** 1198 (1961).
32. JULG, A., COCORDANO, M.: Compt. rend. Acad. Sci. **254,** 1070 (1962).
33. KANG, S., GREEN, J. P.: Nature **222,** 794 (1969).
34. KANG, S., GREEN, J. P.: Nature **226,** 645 (1970).
35. KARLSSON, G., MARTENSSON, O.: Theoret. chim. Acta **13,** 195 (1969).
36. KARREMAN, G., ISENBERG, I., SZENT-GYÖRGYI, A.: Science **130,** 1191 (1959).
37. KIER, L. B.: Mol. Pharmacol. **3,** 487 (1967).
38. KIER, L. B.: J. Med. Chem. **11,** 441 (1968).
39. KIER, L. B.: J. Med. Chem. **11,** 915 (1968).
40. KIER, L. B.: J. Pharmacol. Exp. Ther. **164,** 75 (1968).
41. KIER, L. B.: J. Pharm. Sci. **57,** 1188 (1968).
42. KIER, L. B.: Mol. Pharmacol. **4,** 70 (1968).
43. KIER, L. B.: J. Pharm. Sci. **59,** 112 (1970).
44. KIER, L. B., WHITEHOUSE, M. W.: J. Pharm. Pharmacol. **20,** 792 (1968).
45. KOSHIMIZU, K., FUJITA, T., MITSUI, T.: J. Am. Chem. Soc. **82,** 4041 (1960).
46. LACASSAGNE, A., ZAJDALA, F., BUU-HOI, N. P., CHALVET, O., DAUB, G. H.: Int. J. Cancer **3,** 238 (1968).
47. LADIK, J.: Kvantumbiokémia. Gondolat, Budapest, 1967.
48. LADIK, J., BICZÓ, G.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **62,** 401 (1969).
49. LADIK, J., BICZÓ, G.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **63,** 53 (1970).
50. MAINSTER, M. A., MEMORY, J. D.: Biochim. Biophys. Acta **148,** 605 (1967).
51. MALRIEU, J. P., PULLMAN, B.: Theor. chim. Acta **2,** 293 (1964).

51a. MARTIN, Y. C.: J. Med. Chem. **13,** 145 (1970).
52. MASON, R.: Brit. J. Cancer **12,** 469 (1958).
53. MERRIL, C. R., SNYDER, S. H., BRADLEY, D. F.: Biochim. Biophys. Acta **118,** 316 (1966).
54. NACHMANSOHN, D.: Chemical and Molecular Basis of Nerve Activity, Academic Press, New York—London, 1959.
55. NAGATA, C., FUKUI, K., YONEZAWA, T., TAGASHIRA, Y.: Cancer Res. **15,** 233 (1955).
56. NAGATA, C., IMAMURA, A., FUKUI, K., SAITO, H.: Gann **54,** 401 (1963).
57. NAGY, M., NÁDOR, K.: Arzneim.-Forsch. **17,** 1228 (1967).
58. NAKAJIMA, T., PULLMAN, B.: Bull. Soc. chim. France, 1502 (1958).
59. NAKAJIMA, T., PULLMAN, B.: J. Chim. phys. **55,** 793 (1958).
60. NÁRAY-SZABÓ G., nem közölt eredmény.
61. NÁRAY-SZABÓ, G., DUDAR, E., HORVÁTH, G.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., közlésre benyújtva.
62. NEELY, W. B.: Mol. Pharmacol. **1,** 137 (1965).
63. NEELY, W. B.: J. Med. Chem. **12,** 16 (1969).
64. NEELY, W. B., WHITE, H. C., RUDZIK, A.: J. Pharm. Sci. **57,** 1176 (1968).
65. ORLOFF, M. K., FITTS, D. D.: Biochim. Biophys. Acta **47,** 596 (1961).
66. PERAULT, A., PULLMAN, B.: Biochim. Biophys. Acta **52,** 266 (1961).
67. PERAULT, A., PULLMAN, B.: Biochim. Biophys. Acta **66,** 86 (1963).
68. PERAULT, A., PULLMAN, B.: Biochim. Biophys. Acta **75,** 1 (1963).
69. PERKOW, W.: Arzneim.-Forsch. **16,** 1287 (1966).
70. PREUSS, H., magánközlés.
71. PULLMAN, A.: Biopolymers Symposia **1,** 47, 141 (1964).
72. PULLMAN, A., PULLMAN, B.: La Cancérisation par les substances chimiques et la structure moléculaire, Masson, Paris, 1955.
73. PULLMAN, A., PULLMAN, B.: Quantum Biochemistry, Interscience Publ., Inc., New York—London, 1963.
74. PULLMAN, A., PULLMAN, B.: Adv. Cancer Res. **3,** 117 (1955).
75. PULLMAN, A., PULLMAN, B.: Bull. soc. chim. France, **766** (1958).
76. PULLMAN, A., PULLMAN, B.: Bull. soc. chim. France, 973 (1958).
77. PULLMAN, A., PULLMAN, B., BERTHIER, G.: Compt. rend. Acad. Sci. **243,** 380 (1956)
78. PULLMAN, B. cikke, Electronic Aspects of Biochemistry, Szerk. B. PULLMAN, Academic Press, New York—London, 1964. 559. o.
79. PULLMAN, B. cikke, Theoretical Physics and Biology, Szerk. M. MAROIS, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1969, 113. o.
80. PULLMAN, B.: Aggressologie **9,** 19 (1968).
81. PULLMAN, B., PULLMAN, A.: Cancer Res. **19,** 337 (1959).
82. PULLMAN, B., PULLMAN, A.: Rev. Mod. Phys. **32,** 428 (1960).
83. PULLMAN, B., VALDEMORO, C.: Biochim. Biophys. Acta **43,** 548 (1960).
84. PURCELL, W. P.: J. Med. Chem. **9,** 294 (1966).
85. PURCELL, W. P., CLAYTON, J. M.: Ann. Rep. Med. Chem. 314 (1968).
86. PURCELL, W. P., SUNDARAM, K.: J. Med. Chem. **12,** 18 (1969).
86a. PYSH, E. S.: Science **167,** 290 (1970).
87. ROGERS, K. S., CAMMARATA, A.: Biochim. Biophys. Acta **193,** 22 (1969).
88. ROGERS, K. S., CAMMARATA, A.: J. Med. Chem. **12,** 692 (1969).
89. SNYDER, S. H., MERRIL, C. R.: Proc. Natl. Acad. Sci. US. **54,** 258 (1965).
90. SCHMIDT, O.: Z. physik. Chem. **39,** 39 (1938).
91. STREITWIESER, A.: Molecular Orbital Theory for Organic Chemists, John Wiley Sons, Inc., New York—London, 1962.
92. TARRAGO, G., PULLMAN, B.: J. chim. phys. **55,** 782 (1958).
93. YEARGERS, E., AUGENSTEIN, L.: Nature **212,** 251 (1966).

Kémiai Közlemények 36. kötet 1971 p. 311—333

KISMENNYISÉGŰ IDEGEN ANYAGOK MEGHATÁROZÁSÁRÓL VOLFRÁMBAN ÉS VEGYÜLETEIBEN

HORKAY-BORSÓS KLÁRA
HEGEDŰS J. ANDRÁS
a kémiai tudományok kandidátusa

(Egyesült Izzólámpa és Villamossági Rt., Budapest)

Érkezett 1970. november 16-án

Közismert, hogy az anyagok fizikai-kémiai tulajdonságait a bennük kis mennyiségben jelenlevő idegen elemek döntő mértékben befolyásolják.

A nagytisztaságú fémek előállítási technológiája az utóbbi években jelentős fejlődésen ment át. Az egyre növekvő tisztasággal és nyomnyi anyagok pontos adagolásával kapcsolatos követelmények lépten-nyomon új feladatok elé állítják az analitikusokat is. Ennek tulajdonítható, hogy napjainkban az analitikai kémia egyik fő problémája szerte a világon, a megfelelő vizsgálati módszerek kidolgozása nagytisztaságú anyagok nyomszennyezőinek meghatározására. A volfrám különleges sajátságai miatt az ilyen természetű munkák a volfrám és vegyületei esetében fokozottabb nehézségek leküzdésével járnak.

Hasonlóan a molibdén és vegyületei nyomanalitikájával foglalkozó irodalmi összeállításunkhoz*, jelen munkánknak is az a célja, hogy rövid áttekintést nyújtsunk arról, kik és milyen módszerekkel határoztak meg kis mennyiségben előforduló legkülönbözőbb idegen elemeket a volfrámban, illetve a volfrám-előállítás kiindulási anyagaiban és az előállítás során keletkező közbenső termékekben.

Tekintettel arra, hogy a „Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Wolfram, System-Nr. 54, 1933" és az O. PROSKE, H. BLUMENTHAL, F. ENSSLIN szerkesztésében 1953-ban megjelent „Analyse der Metalle" című könyv 2. kötetében e témakörre vonatkozóan még igen kevés anyag található, összeállításunkat a Chemical Abstracts 1948—1968 között megjelent referátumaiból kiindulva készítettük. Nem vettük figyelembe az analitikai kézikönyvekben és monográfiákban elszórtan található leírásokat és utalásokat, mert ezek az egyes analitikai szakterületek művelői előtt ismeretesek. Úgy véljük azonban, hogy hivatkozunk valamennyi ide vonatkozó és lényegbevágó közleményre, mely az említett időszakban megjelent. A meghatározásra került elemek és a meghatározáshoz használt módszerek szerinti csoportosításban táblázatot készítettünk azon közlemények alapján, melyeknél ezeket az adatokat meg-

* HORKAY-BORSÓS K., HEGEDŰS A. J., Kémiai Közlemények *34*, 107 (1970).

találtuk. A táblázatban a hivatkozási szám kurziválásával külön megjelöltük a W-ércre vonatkozó munkákat, és külön oszlopban tüntettük fel azokat a dolgozatokat, amelyek a vizsgálatokhoz gyorsabbnak, érzékenyebbnek, korszerűbbnek tekinthető emissziós-, abszorpciós-, röntgen-, tömegspektroszkópiai, illetve radiokémiai módszereket alkalmaztak.

Az irodalom értékelése

A kismennyiségű idegen anyagok meghatározására alkalmas módszerek kidolgozása a volfrámnál főként fizikai-kémiai tulajdonságai szempontjából fontos elemekre irányult. Ezek részben az ércből visszamaradt káros szennyezőelemek, részben pedig a fémbe kedvező technológiai tulajdonságok biztosítására szándékosan bevitt adalékok.

Lényegesen kevesebb azoknak az elemeknek a száma, amelyeknél a vizsgálat elsősorban az ércből való kinyeréssel kapcsolatos. Ilyen fémek feltehetően a Nb, Ta, Sc, a ritkaföldfémek és esetleg a Mo is.

A táblázatban az elemek vegyjele alatt bekarikázott szám látható. Ez az elem sorszáma a meghatározásával foglalkozó dolgozatok száma alapján. E sorszámokból látható, hogy az érdeklődési sorrend: Fe, Mo, Cu, Al, Ni, O, Si, Sn, Mg, Ca, Cr, Zn, Pb, Mn, As, Na.

A gázok (O, N, H) meghatározását ismertető közlemények száma az utóbbi években növekedett meg feltűnően [9, 26, 32, 39, 54, 58, 59, 60, 62, 67, 71, 72, 73, 79, 80, 82, 96, 102, 103, 114, 123, 124, 125, 127, 128, 129, 139, 140, 147, 149, 160, 161, 162, 165, 189, 196, 198, 226, 227, 245, 246, 247, 252, 270, 271, 281, 288, 289, 293]. Mennyiségük ismerete egyaránt fontos akár oldott gáz, akár vegyület formájában vannak jelen, mert mindkét esetben jelentősen befolyásolják a fém fizikai-kémiai tulajdonságait. Meghatározásuk többnyire vákuumolvasztásos, vákuumextrakciós, radiokémiai vagy tömegspektrometriás módszerekkel történik. E módszerek tökéletesítése és a kisebb mennyiségek pontosabb meghatározásának lehetősége döntően hozzájárult a gázok (oxidok, nitridek, hidridek) iránti érdeklődés fokozódásához, hiszen pontosabb elemzési adatok birtokában egyre inkább mód nyílik az anyag jobb megismerésére, a korábbi ismeretek kiegészítésére, átértékelésére s esetleges korábbi ellentmondások feloldására. Harrington és munkatársai [102] szikraforrású tömegspektrometriás eljárással kis koncentrációban jelenlevő gázok meghatározásán túlmenően koncentráció-eloszlást is vizsgálnak. A C, O és N eloszlását is követni tudják zónás olvasztással tisztított volfrám-rudakban mikroszikrás gerjesztéssel. A gázok meghatározása iránt megnövekedett érdeklődést a hivatkozások nagy számán kívül az is bizonyítja, hogy ebben a tárgykörben néhány összefoglaló, a különböző módszereket értékelő, egymással összehasonlító közlemény [82, 124, 125, 161] is megjelent.

Ami a többi elemek minőségi és mennyiségi meghatározására szolgáló vizsgálati módszereket illeti, a súlypont természetesen a műszeres analitika irányába tolódott el. Az általunk figyelembe vett 294 dolgozat közül 80 ismertet abszorpciós, 54 pedig emissziós spektroszkópiás, illetve lángfotometriás módszert. A vizsgált elemek szerinti hivatkozások gyakorisága azonban az emissziós spektroszkópiai módszernél a legnagyobb, és ezért először ezeket az eljárásokat tárgyaljuk. A látszólagos ellentmondás abból ered, hogy az emissziós spektrálanalitikai dolgozatok általában több elem meghatározását írják le, míg a kolorimetriás munkák gyakran foglalkoznak egy elem meghatározásának metodikájával, nem ritkán több dolgozatban visszatérőleg.

Volfrám esetében nem valósítható meg minden további nélkül a spektrálanalitikai metodika egyik legnagyobb előnyét jelentő közvetlen gerjesztési eljárás. A W-nak ugyanis rendkívül komplex, vonaldús a spektruma (több ezer vonal), ami már önmagában sok nyomelem koincidenciájára ad lehetőséget, még nagy diszperziójú készülék alkalmazása esetén is. Ezen túlmenően a fellépő jelentős háttérsugárzás, a WO_3 könnyű illékonysága és nem túl magas ionizációs potenciálja a benne levő kevésbé illékony nyomszennyezők kimutatási érzékenységét csökkenti. Előfordulhat, hogy még 0,1%-nyi szennyezés sem detektálható. Ezért a volfrám kedvezőtlen mátrix-hatását csökkenteni kell, vagy teljesen ki kell küszöbölni. Ez többféleképpen történhet:

a) A W nehezen illó vegyületét állítják elő, s egyidejűleg gondoskodnak a többi elem illékonyságának növelésével azok frakcionált kipárologtatásáról. A volfrámot rendszerint W-karbiddá alakítják át. Ha ez a folyamat a szükséges feltételek biztosításával magában az ívben megy végbe, akkor direkt spektrálanalitikai [42, 51, 53, 77, 78, 99, 103, 135, 151, 154, 166, 178, 181, 269, 276], ha viszont a W-karbid kialakítása és a kipárologtatott elemek vizsgálat előtti felfogása külön berendezésben történik, fizikai dúsításos spektrálanalitikai eljárásról beszélünk [43, 76, 240].

b) A W illékony vegyületét (W-oxid, -halogenid, -oxid-halogenid) állítják elő, majd fő tömegét elpárologtatják, és a kísérő elemek visszamaradt koncentrátumát vizsgálják [68, 176]. Ez a fizikai dúsításos eljárás másik válfaja.

c) A szennyezőket kémiai úton választják el a W-mátrixtól. Ez az ún. kémiai dúsításos spektrálanalitikai eljárás ([100, 101, 180, 214, 230], s részben a [63]).

A direkt spektrálanalitikai eljárásoknál a vizsgálandó mintát hevítéssel többnyire WO_3-á alakítják, s ez szolgál egységes kiindulási anyagként az elemzéshez. Előnye, hogy ily módon a különféle formában előforduló minták egyfajta standard-sorozattal, egyetlen mérőgörbe alapján vizsgálhatók. A hevítéssel történő átalakítás általában nem okoz problémát, kivéve a tömör, nagyobb ∅-jű fémdarabok esetét, amikor ez meglehetősen hosszadalmas.

Dyck [53], Farrar [63], Gabler [74] fém W-por vizsgálatára közölnek eljárást. A fémporból történő vizsgálat kedvez a volfrámspektrum háttérbe

1. táblázat

Mért elem	Hivatkozási szám az irodalomjegyzékben	A meghatározás módja				
		emissziós spektroszkópia, lángfotometria*	abszorpciós spektroszkópia	radiokémia	röntgen-spektroszkópia	tömegspektrometria
Ag (24)	43, 60, 63, 68, 74, 151, 153, 154, 208, 210	43, 63, 68, 74, 151, 153, 154, 208		60, 210		
Al (4)	*1*, 2, 26, *36*, *38*, 41, 42, 43, 47, 53, 63, 65, 66, 68, 74, 76, 77, 78, 99, 103, *118*, 131, 131a, 135, 136, 151, 153, 154, 166, 168, 170, 171, 176, 177, 194, 208, 214, 218, 221, 222, 240, 241, 244, 251, 253, 257a, 268, 269, 277	*1*, 2, 42, 43, 53, 63, 65, 66, 68, 74, 76, 77, 78, 99, 103, 135, 136, 151, 153, 154, 166, 170, 171, 176, 177, 208, 214, 240, 244, 268, 269, 277	*38*, 41, 131, 154, 168, 194, 218, 241	47, 131a, 221, 222, 253, 257a	251	13, 26
As (10)	*1*, 18, 26, 29, *40*, 42, 43, 63, 65, 66, 74, 78, *100*, 101, 106, 116, *118*, 131a, 135, 136, 153, 154, 167, 170, *207*, 208, *234*, 240, 276	*1*, 42, 43, 63, 65, 66, 74, 78, *100*, 101, 135, 136, 153, 154, 170, 208, 240, 276		29, 116, 131a		26
Au (32)	63	63				
B (24)	42, 43, 58, 63, 74, 103, 151, 153, 154, 208	42, 43, 63, 74, 103, 151, 153, 154, 208		58		13
Ba (23)	26, 43, 63, 68, 135, 136, 170, 176, 210, 282, 283	43, 63, 68, 135, 136, 170, 176		210, 282, 283		26
Be (26)	43, 63, 74, 103, 153, 154, 208	43, 63, 74, 103, 153, 154, 208				
Bi (13)	42, 43, 63, 65, 66, 74, 97, 136, 151, *162a*, 170, 176, *207*, 208, *213*, 230, *234*, 240, 244, *248*, *259*, 263, 272	42, 43, 63, 65, 66, 74, 136, 151, 170, 176, 208, 230, 240, 244, 272	97, *248*		*162a*	

C (19)	26, 58, 69, 70, 82, 86, 87, 92, 102, 103, 114, 124, 125, 158, 161, 242			58		26, 102
Ca (7)	26, 33, 34, 35, *36*, *38*, 43, 53, 60, 63, 68, 74, 76, 77, 78, 103, 104, 108, 135, 136, 153, 154, *162a*, 170, 176, 177, *207*, 208, 210, 218, 251, *259*, 268	33*, 34*, 43, 53, 63, 68, 74, 76, 77, 78, 103, 104*, 108*, 135, 136, 153, 154, 170, 176, 177, 208, 268		60, 210	*162a*, 251	13, 26
Cd (17)	43, 50, 63, 65, 66, 68, 74, 136, 170, 176, 208, 210, 214, 230, 240, 244, 263, 272	43, 63, 65, 66, 68, 74, 136, 170, 176, 208, 214, 230, 240, 244, 272	50	210		
Cl (31)	131a, 188, 193			131a		13
Co (8)	26, 43, 45, 47, 49, 60, 63, 68, 74, 94, 113, 135, 136, 146, 151, 170, 176, 177, 181, 191, 192, 208, 209, 210, 214, 219, *233*, *234*, 250, 251, 263	43, 63, 68, 74, 135, 136, 151, 170, 176, 177, 181, 208, 209, 214, *233*	45, 47, 191, 192, 263	47, 49, 60, 210	113, 219, 250, 251	26
Cr (9)	26, 29, 42, 43, 47, 49, 60, 63, 65, 66, 68, 74, 76, 78, 103, 135, 136, 151, 153, 154, 170, 208, 209, 210, *233*, *234*, 240, 244, 251	42, 43, 63, 65, 66, 68, 74, 76, 78, 135, 136, 151, 153, 154, 170, 208, 209, *233*, 240, 244		29, 47, 49, **60**, 210	251	26
Cs (30)	26, 63, 210	63		210		26
Cu (3)	26, 29, 30, *36*, 42, 43, 47, 60, 63, 65, 66, 68, 74, 76, 78, 81, 90, 94, 103, 113, *118*, 131a, 135, 136, 146, 151, 153, 154, 170 176, 191, 192, 204, *207*, 208, 209, 210, 215, 218, 219, 224, *232*, *233*, *234*, 240, 244, 251, 263, 273	42, 43, 63, 65, 66, 68, 74, 76, 78, 103, 135, 136, 151, 153, 154, 170, 176, 208, 209, *233*, 240, 244	30, 47, 81, 90, 191, 192, 204, 215, 218, 273	29, 60, 131a, 210	113, 219, 251	26
F (30)	58, 182, 223		182	58		

1. táblázat folytatása

Mért elem	Hivatkozási szám az irodalomjegyzékben	A meghatározás módja				
		emissziós spektroszkópia, lángfotometria*	abszorpciós spektroszkópia	radiokémia	röntgen-spektroszkópia	tömegspektrometria
Fe (1)	*1*, 2, 16, 26, 29, 31, *36*, *37*, *38*, 42, 43, 47, 49, 51, 53, 60, 63, 65, 66, 68, 74, 75, 76, 77, 78, 94, 103, 135, 136, 138, 146, 151, 153, 154, 168, 170, 171, 176, 177, 181, 191, 192, 203, *207*, 208, 209, 210, 214, 218, 219, 220, 224, 235, 240, 244, 251, 256, *259*, 263, 268, 269, 277, 279	*1*, 2, 42, 43, 51, 53, 63, 65, 66, 68, 74, 76, 77, 78, 135, 136, 151, 153, 154, 170, 171, 176, 177, 181, 208, 209, 214, 240, 244, 268, 269, 277	16, 31, *38*, 47, 75, 103, 138, 154, 168, 191, 192, 203, 218, 220, 263	29, 47, 49, 60, 210	219, 251	13, 26
Ga (27)	25, 63, 131a, 210, 235a, 258, 261, 262	63	25, 261	131a, 210, 235a, 258		
Ge (32)	63	63				
H (16)	26, 59, 62, 71, 72, 82, 103, 124, 125, 128, 140, 160, 161, 165, 189, 198, 252, 270, 288					26
Hf (27)	47, 49, 63, 144, 202, 287	63, 202	287	47, 49		
Hg (29)	63, 74, 208, 210	63, 74, 208		210		
In (28)	26, 43, 63, 131a, 208, 210	43, 63, 208		131a, 210		13, 26
K (14)	7, 26, 28, 43, 46, 53, 55, 55a, 60, 63, 68, 76, 78, 104, 107, 108, 131a, 168, 193, 210, 253, 257a, 277, 282, 283	43, 53, 63, 68*, 76, 78, 104*, 107*, 108*, 277, 283	168	7, 28, 46, 55, 55a, 60, 131a, 210, 253, 257a, 282, 283		26

Li (30)	26, 43, 63	43, 63				26
Mg (7)	26, *36*, *38*, 42, 43, 51, 53, 63, 65, 66, 68, 74, 76 77, 99, 103, 135, 136, 151, 153, 154, 166, 170, 171, 176, *207*, 208, 214, 240, 244, 251, 269	42, 43, 51, 53, 63, 65, 66, 68, 74, 76, 77, 99, 103, 135, 136, 151, 153, 154, 166, 170, 171, 176, 208, 214, 240, 244, 269			251	26
Mn (10)	26, *36*, *38*, 42, 43, 68, 74, 76, 103, 135, 136, 151, 153, 154, 166, 170, 171, 176, 180, 181, 206, 208, 209, 210, 214, 219, 244, 251	42, 43, 68, 74, 76, 103, 135, 136, 151, 153, 154, 166, 170, 171, 176, 180, 181, 208, 209, 214, 244	*38*	210	219, 251	26
Mo (2)	*1*, 2, 20, 21, 23, 24, 26, 28, 29, *36*, *37*, *38*, 42, 47, 60, *61*, 63, 74, 76, 78, 85, 88, 93, 103, *110*, *119*, 122, 143, 145, 148, 150, 151, 153, 154, 156, 164, 174, 177, 178, 181, 186, *207*, 208, 210, *211*, 218, 229, *233*, *234*, *236*, 249, 254, 255, *259*, 285	*1*, 2, 42, 63, 74, 76, 78, 151, 153, 154, 177, 178, 181, 208, *233*, *236*	20, 21, 23, 24, *38*, 85, 103, *110*, 119, 122, 143, 156, 186, 218, 229, 255, 285	28, 29, 47, 60, 93, 210	*61*	26, 29a
N (12)	9, 26, 58, 59, 62, 71, 72, 82, 102, 103, 114, 123, 124, 125, 128, 160, 161, 165, 189, 196, 252, 270, 271, 281		123	58		26, 102, 196
Na (11)	7, 15, 26, 29, 35, 42, 43, 46, 51, 55, 55a, 60, 63, 68, 74, 76, 78, 104, 108, 131a, 153, 154, 193, 208, 210, 221, 222, 225, 253, 257a, 268	15*, 42, 43, 51, 63, 68*, 74, 76, 78, 104*, 108*, 153, 154, 208, 268		7, 29, 46, 55, 55a, 60, 131a, 210, 221, 222, 225, 253, 257a		26
Nb (18)	*36*, *38*, 47, 56, 63, 74, 117, *130*, *152*, *162a*, *179*, *199*, 208, 254, *278*, 290, *291*	63, 74, *152*, *179*, 208	*38*, 47, 56, 117, *291*		*162a*	

1. táblázat folytatása

Mért elem	Hivatkozási szám az irodalomjegyzékben	A meghatározás módja				
		emissziós spektroszkópia, lángfotometria*	abszorpciós spektroszkópia	radiokémia	röntgen-spektroszkópia	tömegspektrometria
Ni (4)	26, 42, 43, 47, 60, 63, 65, 66, 68, 74, 76, 78, 91, 94, 99, 103, 113, 135, 136, 146, 151, 153, 154, 170, 175, 176, 177, 180, 181, 191, 192, 205, 208, 209, 210, 214, 216, 217, 218, 219, 231, *233*, *234*, 240, 244, 250, 251, 257a, 263	42, 43, 63, 65, 66, 68, 74, 76, 78, 99, 103, 135, 136, 151, 153, 154, 170, 176, 177, 180, 181, 208, 209, 214, *233*, 240, 244	47, 91, 175, 191, 192, 205, 217, 218, 231, 263	60, 210, 257a	113, 219, 250, 251	13, 26
O (5)	26, 32, 39, 54, 58, 59, 60, 62, 67, 71, 72, 73, 79, 80, 82, 96, 102, 103, 124, 125, 127, 128, 139, 140, 147, 149, 160, 161, 162, 165, 189, 198, 226, 227, 245, 246, 247, 252, 270, 281, 288, 289, 293			32, 58, 60, 73, 226, 227		26, 39, 102 293
P (22)	43, 47, 49, 60, 63, 64, 101, 105, 187, *207*, *234*, *286*	43, 63, 101	105, *286*	47, 49, 60		
Pb (9)	42, 43, 63, 65, 66, 68, 74, 99, 103, 113, 135, 136, 151, 153, 154, 170, 176, *207*, 208, 214, 218, 224, 230, *233*, 240, 244, *259*, 263, 272	42, 43, 63, 65, 66, 68, 74, 99, 103, 135, 136, 151, 153, 154, 170, 176, 208, 214, 230, *233*, 240, 244, 272	218		113	
Pt-csoport (31)	26, 63	63				26
Rb (28)	60, 63, 210, 282, 283	63		60, 210, 282, 283		
Re (25)	22, 44, 47, *48*, 115, 131a, 141, 212, 257a, 264, 265		22, 47, *48*, 212, 265	131a, 257a	141	

Ritka földfémek (27)	26, *36*, *37*, *38*, 63, *162a*, 282	63	*38*	282	*162a*	26
S (24)	*37*, 60, 120, 121, 142, 155, *157*, *207*, 218, 243		155	60, 121		
Sb (15)	26, 43, 63, 65, 66, 74, 98, 135, 136, 151, 170, 176, *207*, 208, 210, 230, *234*, 240, 244, 272	43, 63, 65, 66, 74, 135, 136, 151, 170, 176, 208, 230, 240, 244, 272	98	210		26
Sc (25)	*5*, 17, *84*, *137*, *184*, *185*, 195, 210, *280*		*5*, *137*, *185*, 195	210, *280*		
Se (32)	210			210		
Si (5)	*1*, 2, 11, *36*, *37*, *38*, 42, 43, 47, 51, 53, 60, 63, 65, 66, 74, 76, 77, 78, 99, 103, 131a, 135, 151, 153, 154, 166, 168, 170, 177, 193, *207*, 208, 210, 218, 222, 240, 257a, 266, 267, 268, 269, 274, 275, 277	*1*, 2 42, 43, 51, 53, 63, 65, 66, 74, 76, 77, 78, 99, 103, 135, 151, 153, 154, 166, 170, 177, 208, 240, 268, 269, 277	11, 47, 168, 193, 218, 266, 267	60, 131a, 208, 210, 222, 257a		13
Sn (6)	10, 12, 19, 26, 42, 43, 51, 63, 65, 66, 68, 74, 78, 99, 103, 112, *133*, *134*, 135, 136, 151, 153, 154, *162a*, *163*, 170, 176, *197* *207*, 208, 228, 230, *233*, *234*, 240, 244, *257*, 272, 294	42, 43, 51, 63, 65, 66, 68, 74, 78, 99, 103, 135, 136, 151, 153, 154, 170, 176, 208, 230, *233*, 240, 244, 272			*162a*, *257*	26
SO_4 (32)	188					
Sr (27)	*36*, *38*, 43, 63, 68, 210	43, 63, 68	*38*	210		

1. táblázat folytatása

Mért elem	Hivatkozási szám az irodalomjegyzékben	A meghatározás módja				
		emissziós spektroszkópia, lángfotometria*	abszorpciós spektroszkópia	radiokémia	röntgen-spektroszkópia	tömegspektrometria
Ta (20)	27, *36*, *38*, 47, 49, 60, 63, 117, *152*, 173, 177, *179*, *199*, *200*, 210	63, *152*, 177, *179*	*38*, 117, *200*	27, 47, 49, 60, 210		13
Ti (12)	14, 42, 43, 63, 65, 66, 74, 93, 103, 122, 135, 136, 146, 151, 153, 154, *162a*, 170, 177, 180, 181, 208, 240, 251, 255	42, 43, 63, 65, 66, 74, 103, 135, 136, 151, 153, 154, 170, 177, 180, 181, 208, 240	14, 122, 255	93	*162a*, *251*	
Th (20)	3, 4, 13, 47, 49, 60, 63, 89, 126, 144, 169, 190, 237, 238, 284	63	190	3, 4, 47, 49, 60, 237		13, 29a
Tl (30)	63, 173, 208	63, 208				
U (30)	109, *260*, 282		109, *260*	282		
V (21)	42, 63, 74, 103, 135, 136, 151, 170, 208, 209, *233*, *234*, 239	42, 63, 74, 103, 135, 136, 151, 170, 208, 209, *233*	239			
Zn (9)	26, 29, 42, 43, 45, 60, 63, 65, 66, 68, 74, 94, 103, 113, 135, 151, 153, 154, 170, 176, 194, *207*, 208, 210, 214, 219, 240, 244, 251, 263	42, 43, 63, 65, 66, 68, 74, 103, 135, 151, 153, 154, 170, 176, 208, 214, 240, 244	45, 194	29, 60, 210	113, 219, 251	26
Zr (23)	47, 49, 57, 63, 93, 122, 144, 208, 210, 255, 287	63, 208	47, 57, 122, 255, 287	47, 49, 93, 210		13

szorításának, mivel kevésbé illékony, mint a WO_3, s így nagyobb érzékenység érhető el. A fémporból történő vizsgálathoz a minta nagy diszperzitásfokú kell legyen (max. 200 mesh). Ha ez nem áll fenn, a mintákat oxidálással, majd H_2-es redukcióval kell diszpergálni. A redukció során azonban fennáll az a veszély, hogy az illékonyabb szennyezésekben veszteség következik be [63, 74]. A módszer épp ezért főként az eleve finom fémporalakban jelenlevő minták elemzésére előnyös. Mint általánosan ajánlható eljárás, különböző kiindulási anyagok vizsgálata esetén kevésbé jöhet számításba.

Akár WO_3, akár fém W-por alakjában van jelen a minta, a spektrálanalitikai vizsgálat előtt különféle adalékanyagok hozzáadásával homogén keveréket készítenek. Ezzel hozzájárulnak a W-spektrum gyengítéséhez, elősegítik az idegen elemek minél hatékonyabb részvételét a kisülésben, és- vagy a vonatkoztató elem bevitelét is elérik. Ilyen céllal sokféle anyagot próbáltak ki. Az optimális körülmények biztosítására vonatkozó tapasztalatok gyakran eltérőek, ami természetesen összefügg a különböző gerjesztési paraméterek, elektród-formák és spektrográfok alkalmazásával is.

A por alakú mintákból történő direkt spektrálanalitikai eljárások mellett megemlítjük Shteinberg [244] módszerét, amely szerint a W vagy WO_3 mintát először oldják, majd üreges katódban bepárolva, He kisülésben gerjesztve vizsgálják. Így 10^{-4}—$3 \cdot 10^{-6}$% koncentrációig tudnak meghatározásokat végezni.

A W-por és WO_3-minták direkt spektrálanalitikai vizsgálatánál a próba mennyisége általában nem haladja meg a 0,1 g-ot, a legkisebb mérhető mennyiség pedig általában 10—1 ppm körül van. Ebben a tartományban a mérési eredmények variációs koefficiense gyakran eléri a 30%-ot.

Indirekt dúsításos eljárások alkalmazására általában akkor kerül sor, ha a meghatározandó anyag mennyisége túl kicsi. Segítségükkel 10^{-5}—10^{-6}%-os idegenanyag mennyiségek is meghatározhatók. A fizikai dúsításos eljárások [43, 68, 176] alkalmazásának előfeltétele a reprodukálható párologtatási, lehajtási, transzportálási körülményeket biztosító berendezés [108]. E meghatározások relatív hibája a kis koncentrációknál általában kisebb, mint a direkt eljárásoké (10%).

A kémiai dúsítással egybekötött spektrálanalitikai eljárásoknál az oldott próbából a mérendő elemeket ioncserével, extrakcióval, kollektoros együttlecsapással stb. először különválasztják az alapanyagtól, s az így nyert mintát vagy közvetlenül, vagy esetleg még megfelelő adalékokkal előkészítve gerjesztik és vizsgálják. Bár az ilyen eljárásoknál mindig számolni kell a nagytisztaságú vegyszerekkel kapcsolatos problémák felbukkanásával, a legjobb reprodukálhatósággal (5—10%) mégis ezeknél találkozunk. Ebben valószínűleg szerepet játszik a nagyobb kiindulási próbamennyiség is, ami azonban — ha csak kevés minta áll rendelkezésre — hátrányt jelent. Említésre méltó, hogy Farrar [63] különböző kémiai elválasztási módszerek felhasználásával (külön

elválasztás a Cu- és a Pt-csoport elemeire és a ritkaföldfémekre) a W-ban 61 elem meghatározására közöl eljárásokat, amelyekkel 95 ppm össz-szennyező szint megállapítására képes.

Akár a direkt, akár a dúsításos spektrálanalitikai eljárásokat tekintjük, miután egyik sem abszolút módszer, kidolgozásukhoz hitelesítő próbákra, ún. „standard-mintákra" van szükség. A standard-minták kérdése minden spektrálanalitikai módszernél jelent némi problémát, ami a W esetében még fokozottabban áll fenn. Az ideális az lenne, ha rendelkezésre állna pontosan ismert összetételű standard sorozat az egész vizsgálandó koncentrációtartományban. Mivel W esetén ilyen többnyire nincs, általában mesterségesen előállított standard mintákkal megszerkesztett mérőgörbékkel kell dolgozni. A standardok elkészítési módjára és helyességére vonatkozóan azonban eltérőek a vélemények. Előállításukhoz nagy (ill. pontosan ismert) tisztaságú kiindulási alapanyagra, egyesek ismert koncentrációjú oldatból nedves úton, mások spektráltiszta fémoxidokkal porkeveréses úton történő preparálást javasolnak. Találhatunk olyan szerzőket is, akik standard sorozatukat a mérendő elemet nagyobb és pontosan ismert koncentrációban tartalmazó természetes kiindulási anyagból spektráltiszta W-, ill. WO_3-al hígítva állítják elő. Szerintük ez áll legközelebb a természetesnek nevezhető standard fogalmához.

A standardok helyességével kapcsolatban GABLER [74] megállapította, hogy vizsgálati körülményei között nincs különbség a természetes és az olyan szintetikus standardok között, amelyeket a szennyező elemek oxidjaival preparálva készítettek. TUMANOV szerint [269] pedig kizárólag szintetikus standardokkal helyes dolgozni, mert a kémiai elemzési adatok nem megbízhatóak.

Az ilyen nem egységes kép kialakulásához minden bizonnyal hozzájárul egyfelől a nyomszennyezést tartalmazó standardok igen kényes előállítási technológiájának eltérő pontossága, másfelől az, hogy az ismert összetételűnek vélt kiindulási standard elemzési adatainak különböző a megbízhatósága. A standard sorozat elkészítése a kémiai dúsításos vizsgálatoknál a legkevésbé problematikus.

A „direkt" és a különféle dúsítással egybekötött eljárásokat együttesen tekintve, a táblázatban feltüntetett, csaknem minden fémszennyező meghatározására találhatunk emissziós spektrálanalitikai módszert. Hogy ezek közül melyiket célravezetőbb alkalmazni, mindig a feladat jellegétől függ. Amint az a fentiekből már korábban kitűnt, nem közömbös a minta előfordulási formája, a mérendő elem minősége és mennyisége, a kívánt pontosság, sőt az sem, hogy sorozat vagy egyedi vizsgálatokat kívánunk végezni.

Véleményünk szerint az emissziós spektrálanalitikai módszer előnyei direkt eljárásnál érvényesülnek legjobban. Ez lehet a magyarázata annak is, hogy a szerzők többsége direkt módszerek kidolgozására, ill. tökéletesítésére törekszik, a dúsításos eljárások kétségtelen nagyobb érzékenysége és jobb

reprodukálhatósága ellenére. Mi szintén direkt eljárást használunk üzemi WO_3- és W-minták Al-, Mg-, Mn-, Si- [166] és 1968 óta Ca-, Fe-, Ga-, Ni-nyomainak mennyiségi meghatározására.

Az emissziós spektrálanalitikai módszer előnyei üzemi folyamatos ellenőrző vizsgálatoknál és gyors kvalitatív összehasonlító áttekintő elemzéseknél mutatkoznak legfrappánsabban. Sok alkotó határozható meg egyidejűleg és ezáltal az emissziós spektroszkópiai analízis lényegesen kisebb idő- és anyagi ráfordítást igényel, vagyis gazdaságosabb, mint más eljárások. Lehetőséget nyújt továbbá — néhány nehezen gerjeszthető elem kivételével — csaknem valamennyi fémes elem érzékeny kimutatására és túlnyomórészt elegendő pontossággal történő meghatározására. A minta minőségi összetételéről nyerhető áttekintés igen fontos lehet előre nem várt rendellenességek okainak felderítésénél.

A táblázatban feltüntetett elemek közül 31 (tehát nagyjából minden második) elemnél előfordul abszorpciós spektroszkópiai módszer. Közülük a Mo, Fe, Ni, Cu, Al, Si, Co, Nb, Re és Zr elemek mindegyikével ötnél több (a Mo-nél pl. 17, a Fe-sal 15) dolgozat foglalkozik. Ez az arány még nagyobb lenne, ha tekintetbe vettük volna az 1948 előtti irodalmat, mert az akkori nyomanalitikai módszerek túlnyomó része kolorimetriás eljárás (pl. B. LANGE: Kolorimetrische Analyse. Verl. Chemie, Berlin, 1941). De megjegyezzük, hogy a Mo, Re és Sc mérése az általunk feldolgozott időszakban is elsősorban abszorpciós spektroszkópiai módszerrel történt.

A molibdénre az emissziós spektroszkópiai módszer alkalmazása, különösen a karbidképzéses eljárásoknál, nehézségekbe ütközik, mivel a Mo analóg módon viselkedik a W-mal. Az abszorpciós spektroszkópia viszont még ppm alatti koncentrációknál is sikerrel használható. BUSEV [22] extrakciós fotometriás módszerével $6 \cdot 10^{-5}\%$ Mo határozható meg W-ban, BUSS [24] pedig Na_2WO_4- és $CaWO_4$-ban ppb Mo meghatározására közöl módszert. Nálunk már idestova 30 éve jól bevált gyors üzemi ellenőrzésre a rodanidos eljárás OSRAM-cég által ajánlott egyszerű változata, mely szerint 0,1 g WO_3-at 3 ml 0,5 *n* NaOH-ban oldunk, az oldatot 1 ml vízzel 10 ml-es üvegdugós rázóhengerbe öblítjük, lakmuszpapír jelenlétében $\sim$ 1,5 ml 2%-os HCl-val semlegesítjük, 0,2 ml 10%-os Na_2CO_3-oldattal elkeverjük, majd 1 ml 20%-os borkősav-oldatot, 0,2 ml 2%-os HCl-at, 0,3 ml 12%-os KSCN-oldatot, 0,7 ml amil-alkoholt, 1 ml frissen készített $SnCl_2$-oldatot (12 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ + 10 ml konc. HCl 100 ml-re hígítva) adunk hozzá és alaposan összerázzuk. A mérést standard sorozattal összehasonlítva, vagy fotométerrel végezzük. Lehet egyszerűsíteni a módszert oly módon, hogy az $SnCl_2$-ot, bórkősavat és HCl-at egyszerre, összetett oldat formájában adjuk a rázóhengerbe mosott Na-volfrámát oldathoz, és ezt követően adagoljuk az amil-alkoholt, majd a KSCN-ot. E módszert ajánlásunkra később mások is átvették [143, 218].

Busev *és munkatársai* [22], ill. Döge *és munkatársai* [47, 48] ppm alatti-Re mennyiségek meghatározására dolgoztak ki módszert. A W-ércekben előforduló kis mennyiségű Sc mérésével Alimarin [5] Nazarenko [185] és Kuo [137] foglalkozott; utóbbi 0,05 γ/ml koncentrációig.

Az Al, Fe, Cu és Ni ppm körüli mennyiségének pontos meghatározására számos abszorpciós spektroszkópiai módszert közölnek [41, 168, 241, 47, 75, 90, 91, 204, 217, 220, 263]. E módszereknek közös vonása, hogy a nyomszennyezőket előzetesen extrakcióval, kollektoros lecsapással vagy ioncserés kromatográfiával elválasztják a W-tól, mivel a mátrix is képezhet színes vegyületet a vizsgálathoz alkalmazott reagenssel. Előfordul, hogy maszkírozást kell végezni. Gyakran külön minta szükséges minden egyes elem meghatározásához. Ezen okok miatt az abszorpciós spektroszkópiai módszerek hosszadalmasabbak s üzemi ellenőrzésre kevésbé előnyösek. Felszerelési igény tekintetében az olcsóbb műszeres eljárások közé tartoznak ugyan, de a műveletek összetettsége miatt gyakran követelnek meg elméletileg és gyakorlatilag jól képzett személyzetet.

Az abszorpciós spektroszkópiai eljárások abszolút mérőmódszerek. Pontosságban lényegesen felülmúlják az emissziós spektrálanalitikai módszert. Gyakoriak az 5% rel. hibán belül végezhető meghatározások. Ellenőrzési célokra, döntő elemzésekhez, más módszerek etalonjainak hitelesítésére a leginkább használt nyomanalitikai módszerek [103, 154]. Jelentőségük főként egyedi, pontos mérések esetén nagy. Ezért fontos állandó kézbentartásuk, fejlesztésük. A pontosabb extrakciós folyamatok, elválasztási módszerek és a kisebb mennyiségek meghatározására alkalmas mikrokolorimetriás eljárások kidolgozása elsősorban ezt a célt szolgálja.

A radiokémiai eljárás nagy érzékenysége és szelektivitása folytán ma az egyik legtökéletesebb nyomanalitikai módszer. Kimutatási határ szempontjából legalább 1—2 nagyságrenddel felülmúlja az emissziós spektrálanalitikát. Általában 10% rel. hibán belüli pontosság érhető el ppm alatt is. Ilyen koncentrációtartományban döntő elemzésre is szokták használni. A vizsgálatokat általában 100 mg próbából végzik, és egyetlen bemérésből számos elem határozható meg [29, 47, 49, 60, 131a, 210].

Az erősen aktiválódó W-mátrix zavaróhatásának csökkentése és az érzékenység fokozása érdekében gyakran alkalmaznak ioncserés-kromatográfiás elválasztást. Rendkívüli előny a radioanalitikai eljárásoknál, hogy az elválasztásoknak nem szükséges kvantitatívnak lenniük, és hogy szemben a korábban ismertetett eljárásokkal, a felhasznált vegyszerek tisztasága nem befolyásolja az elemzés eredményét, mert az elválasztás besugárzás után történik. Az Egyesült Izzólámpa és Villamossági Rt. számára Szabó *és munkatársai* [257a, 131a, 55, 55a, 221, 222, 235a] dolgoztak ki Al, As, Cl, Cu, Ga, In, K, Na, Ni, Re, Si meghatározására volfrámban, részben roncsolásmentes, részben ioncserés, ill. extrakciós elválasztással egybekötött roncsolásos aktivá-

ciós eljárásokat. Ezek érzékenysége némely esetben eléri a ppb tartományt is.

PINTE [210] táblázatban állítja össze a W nyomszennyezőinek aktivációs, emissziós-spektrográfiás és tömegspektrometriás módszerrel nyert elemzési eredményeit. Adatai szerint az aktivációs és a tömegspektrometriás eljárások teljesítőképessége lényegesen felülmúlja az emissziós spektrográfiáét. Az aktivációs és a tömegspektrometriás elemzési adatok közt mutatkozó eltérést elsősorban a vizsgálathoz használt próbamennyiségek közti különbségre vezeti vissza. A tömegspektrometriás módszerrel ugyanis kisebb próbamennyiségből végzik a meghatározásokat, s így inkább érvényre juthatnak az inhomogenitások.

A röntgenfluoreszcens módszer jelenlegi fejlettségi fokán, műszertől függően, $Z > 8-12$ elemek vizsgálatára alkalmas. Nehéz mátrix — így a volfrám is — a kimutathatóság koncentrációhatárát illetően jelent korlátokat.

Az egyes nyomelemek optimális kimutatási határa volfrámban általában nem haladja meg a néhány század százalékot, $_{13}$Al-, $_{14}$Si-, ill. $_{15}$P-nál pedig 5% körül van [159], direkt módszer alkalmazása esetén. Az eljárás előnyeinek (több elem egyidejű, egymás melletti meghatározása, a méréseknek az emissziós spektrográfiához viszonyított kisebb rel. hibája) kihasználása érdekében több szerző foglalkozik a mátrixhatás kiküszöbölésével. Ezt HUBBARD *és munkatársai* [113] ditizonos extrakcióval; PÜSCHEL *és munkatársai* [219] 1-(2-piridil-azo)-2-naftol-os, röviden PAN-os; SPANO *és munkatársai* [251] pedig ioncserés elválasztással oldják meg. Az így előkészített mintából igen sok elem határozható meg egymás mellett kb. 0,1 ppm koncentrációig, mintegy 10% rel. hibán belül. Nálunk MARTIN [162a] dolgozott ki és alkalmaz direkt RFA módszereket volfrámit ércek Bi, Ca, Nb, Sn, Ti és Y tartalmának meghatározására.

A tömegspektroszkópia alkalmazása a fémanalitikában az utóbbi években indult rohamos fejlődésnek [127a]. A kettősfókuszálású berendezések megjelenésével lehetővé vált, hogy egyetlen felvétellel a minta valamennyi nyomeleméről áttekintő képet nyerjünk. Egyenáramú ív- vagy nagyfrekvenciás szikragerjesztéses szilárdtest tömegspektrográfiás vizsgálati módszernél nem érvényesül kedvezőtlen W-mátrix hatás, nincs szükség a minta kémiai előkészítésére, csaknem minden elem közel azonos kimutatási határral és meglehetősen széles koncentrációtartományban vizsgálható [2a, 13, 26]. Érzékenységben a tömegspektrometria jelentősen felülmúlja az abszorpciós és emissziós spektroszkópiai módszereket (pl. MORRISON, G. H. ed.: Trace Analysis, Physical Methods. John Wiley, New York—London, 1965), pontossága viszont jelenleg még az emissziós spektroszkópiáé mögött marad. Lehetővé teszi az izotópok mennyiségének pontos meghatározását és vegyületek kimutatását is. A mennyiségi analízis viszonylag egyszerű, mert egy megfelelő mátrix-izotópra vonatkoztatott vonalfeketedés — expozíciós idő [Coulomb] kalibráló görbével valamennyi szennyezés meghatározható.

A szilárdtest tömegspektroszkópia hátrányaként szokták megemlíteni, hogy normál laboratóriumi feltételek mellett naponta kettőnél több minta nem analizálható és a két felvétellel regisztrált adathalmaz kiértékelése és kiszámítása lényegesen több időt igényel egy napnál. Ez az emissziós spektroszkópiai eljárással szemben határozott korlátot jelent gyártásellenőrző módszerként való bevezetésnél. Gyakran zavart okoz az ún. „emlékezési jelenség", vagyis alkotók átvitele az egyik felvételről a következőre. A szikraforrást körülvevő alkatrészekre fröcskölődött anyag ugyanis a következő minta ionizálásakor újraionizálódik, miáltal lehetetlenné válik annak eldöntése, hogy a vizsgált anyag szennyezéséről, ill. komponenséről van-e szó, vagypedig memória effektus révén az előtte vizsgált minta egyik alkotójáról.

Baun [13] a volfrám creep-tulajdonságai szempontjából fontos Al, Ca, Cl, Fe, In, Ni, Si nyomokat és más okokból is lényeges B, Ta, Th, Zr alkotókat analizált mennyiségileg Westinghouse és NBS USA normál- és van Arkel-módszerrel készült volfrámrudakban és egykristályokban. A volfrám nyomanalitikájával kapcsolatban Craig [29a, 127a] Mo és Th meghatározáshoz szükséges W-tömegspektrumot mutat be.

A kettősfókuszálású tömegspektrometriás módszer kialakulóban levő eljárás, melynek metodikai és apparatív tökéletesítése napjainkban nagy iramban folyik. Térhódítása biztosra vehető és feltételezhetjük, hogy egyes kutatóhelyeken már jóval előrébb tartanak e téren, mint amennyire az a publikált anyag alapján gondolható. A módszer itthoni alkalmazásáról egyelőre nem lehet szó a magas készülékárak miatt.

Lehetséges azonban a W termikus ionemissziójának egyszerű és olcsó eszközökkel való mérése is nyomanalitikai, tisztaság-vizsgálati célok elérése érdekében. Mi egyedi (néhányszor 10 mg-os) W-szálak és -spirálok összalkálifém (főként K és Na) szennyezését, felületi szennyezettségét ellenőriizzük az ionáram amperometriás mérésével [108a]. Más alkalomból [108b] W-szálat, illetve alumínium-oxiddal bevont W-spirált Ni- vagy más ellenelektródhoz közel helyezve Ar- vagy H_2-töltésű gázkisülésű csőbe szereltünk, és a létrehozott gázkisülés fényében spektrometriásan detektáltuk az anódnak kapcsolt mintából termikusan emittált és az anódesés tartományában gerjesztett Na-ionokat. Mindkét eljárás, főleg az utóbbi, igen érzékeny, és könnyen elképzelhető fejlesztésük és tökéletesítésük.

Kitűnik az elmondottakból, hogy ipari analitikai ellenőrzésre nem lehet egyetlen módszert mint optimálisat megjelölni, mivel egyikük sem tekinthető legjobbnak, ha az összes szempontokat figyelembe vesszük. Annyi azonban megállapítható, hogy a fejlődés jelenlegi stádiumában üzemi sorozatelemzések céljára az emissziós; egyedi, nagyobb pontosságot követelő mérésekhez az abszorpciós spektroszkópiai; ppm alatti mennyiségek mérésére pedig az aktivációs módszerek alkalmazása a legelőnyösebb.

Összefoglalás

Áttekintjük és értékeljük a fém-wolframban és wolframvegyületekben kis mennyiségben előforduló idegen elemek meghatározásával foglalkozó analitikai módszereket. Táblázatban csoportosítjuk az utolsó 20 évben megjelent 303 közlemény adatait a meghatározásra került elemek és a meghatározási módok szerint, továbbá összehasonlító értékelést adunk az egyes analitikai eljárások hatékonyságáról.

Summary

Analytical methods for the determination of impurities of metallic tungsten and tungsten compounds are surveyed. Data of 303 publications which appeared in the last 20 years are arranged in tables, according to the determined elements and to the methods of determination. A comparative evaluation is given about the effectiveness of the single analytical procedures.

IRODALOM

1. Addink, N. W. H.: Spektrochim. Acta **5,** 495 (1953).
2. Addink, N. W. H., Dikhoff, J. A. M., Schipper, C., Witner, A., Groot, T.: Spectrochim. Acta **7,** 45 (1955).
2a. Ahearn, A. J. Szilárd anyagok szikraforrású tömegspektrometriája. 11th Annual Conf. on M. S. and Allied Topics Comm. E 14, San Francisco, Cal. 1963. 223. o.
3. Alekszandrov, A. N.: Uch. Zap. Mordovsk. Univ. **18,** 15 (1961).
4. Alekszandrov, L. N.: Zav. Lab. **26,** 975 (1960).
5. Alimarin, I. P., Fagyejeva, V. I.: Vesztn. Moszk. Unyiv., Szer. II, Him. **18,** 67 (1963).
6. Ames Lab.: Annual Summary Res. Rep. in Chem. 1S-1500. Section C. 1119. undated.
7. Antal, E., Szabó, E., Simonits, A., Quittner, P.: Radiochem. Conf., Abstr. Pap. Bratislava 1966, 79. oldal.
8. Aubouin, G., Laverlochere, J.: Comm. Energie At. (France), Rappt 2359, 12 pp (1963).
9. Awasthi, S. P., Sahasranaman, S., Sundaresan, M.: Analyst **92,** 650 (1967).
10. Bagshawe, B. *és munkatársai:* J. Iron Steel Inst. (London) **168,** 51 (1951).
11. Bagshawe, B., Truman, R. J.: Analyst **79,** 17 (1954).
12. Bakinovszkaja, L. M., Skrobot, E. P.: Szb. Naucsn. Tr., Gosz. Naucsn.-Isszled. Inszt. Cvetn. Metal. **1965/23,** 348.
13. Baum, W. L., Fischer, D. W.: U. S. Dept. Com., Office Tech. Serv., AD268-232 43 pp (1961).
14. Bauszova, N. V.: Tr. Inszt. Him., Akad. Nauk. SZSZSZR. Ural. Filial. **1966/10,** 97.
15. Bauszova, N. V., Resetnyikova, G. A.: Tr. Inszt. Him., Akad. Nauk. SZSZSZR. Ural Filial. **1966/10,** 103.
16. Belcher, C. B.: Anal. Chim. Acta **29,** 340 (1963).
17. Belopolszkij, M. P., Popov, N. P.: Tr. Vszesz. Naucsn.-Isszled. Geol. Inszt. **125,** 101 (1966).
18. Blechta, V.: Chem. Prumysl **14,** 373 (1964).
19. Brit. Standards 1121: Pt. 22: 1951 7 pp. ls.
20. Buganov, H. G., Tatajev, O. A., Bagdaszarov, K. N.: Szb. Naucsn. Szoobs. Dagesztan. Unyiv., Katedra Him. **1967/2,** 54.
20a. Bureau of Mines Information Circular 8397. (1968).
21. Busev, A. I., Byrko, V. M., Grandberg, I. I.: Vesztn. Moszkov. Unyiv. Szer. 11, **15,** 76 (1960).
22. Busev, A. I., Byrko, V. M., Kondakova, G. K.: Zs. Anal. Him. **22,** 1028 (1967).
23. Buss, H., Kohlschütter, H. W., Miedtank, S.: Z. anal. Chem. **178,** 1 (1960).
24. Buss, H., Kohlschütter, H. W., Walter, L.: Z. anal. Chem. **191,** 273 (1962).
25. Buxbaum, P., Vadasdi, K. G.: Chem. Anal. (Warsaw) **14,** 429 (1969).
26. Cornu, A., Bourguillot, R., Stefani, R.: Energ. Nucl. **9,** 386 (1967).
27. Corth, R.: Anal. Chem. **34,** 1607 (1962).
28. Cosgrove, J. F.: Am. Soc. Testing Materials, Spec. Tech. Publ. No. 261, 40 (1959).
29. Cosgrove, J. F., Morrison, G. H.: Anal. Chem. **29,** 1017 (1957).
29a. Craig, R. D., Wolstenholme, W. A.: Ind. Chim. Belge **29,** 329 (1964).
30. Crawley, R. H. A.: Anal. Chim. Acta **13,** 373 (1955).

31. Crawley, R. H. A., Aspinal, M. L.: Anal. Chim. Acta **13,** 376 (1955).
32. Csapiznyikov, B. A., Csepel, L. V., Pronman, J. M., Andrejev, A. V.: Elektron. Uszk. **1966,** 440.
33. Chiaki, Eiichi., Tomita, Yoshifumi., Ezawa, Masayoshi.: Japan Analyst **15,** 967 (1966).
34. Chiaki, Eiichi., Tomita, Yoshifumi., Ezawa, Masayoshi.: Bunseki Kagaku **15,** 976 (1966).
35. Csivina, B. S.: Trudi Komisszii Anal. Him. Akad. Nauk. SZSZSZR. Otgyel. Him. Nauk. **4,** 274 (1952).
36. Csuenko, L. I.: Inform. Szb. Vszesz. Naucsn.-Iszled. Geol. Inszt. **51,** 113 (1961).
37. Csuenko, L. I.: Tr. Vszesz. Naucsn.-Iszled. Geol. Inszt. **117,** 3 (1964).
38. Csuenko, L. I.: Tr. Vszesz. Naucsn.-Iszled. Geol. Inszt. **125,** 66 (1966).
39. Csupakin, M. S., Glavin, G. G., Karpov, Ju. A., Kormilicsin, D. V.: Dokl. Akad. Nauk. SZSZSZR. **158,** 689 (1964).
40. Daló, H. R.: Anales direc. nacl. quim. **5,** 88 (1952).
41. Danneil, A.: Tech.-wiss. Abhandl. Osram-Ges. **7,** 350 (1958).
42. Day, G. T.: Can. Spectry. **9,** 118 (1964).
43. Degtyáreva, O. F., Osztrovszkaja, M. F.: Zs. Anal. Him. **18,** 245 (1963).
44. Denkin, A. M., Sinyakova, S. I.: Izv. Akad. Nauk SZSZSZR. Szer. Him. **7,** 1620 (1968).
45. Donaldson, E. M., Charette, D. J., Rolko, V. H. E.: Talanta **16,** 1305 (1969).
46. Döge, H. G.: Anal. Chim. Acta **38,** 207 (1967).
47. Döge, H. G., Ehrlich, G., Grosse-Ruyken, H., Grossmann, O., Neef, B.: Reinststoffe Wiss. Tech. Intern. Symp. 2. Dresden 1965/2. 485 (kiadva 1966).
48. Döge, H. G., Grosse-Ruyken, H.: Microchim. Acta **1967,** 98.
49. Döge, H. G., Grosse-Ruyken, H.: Isotopenpraxis **4,** 262 (1968).
50. Drapkina, D. A., Brudz, V. G., Szmirnova, K. A., Dorosina, N. J.: Zs. Anal. Him. **17,** 940 (1962).
51. Dvorak, J., Wanek, W.: Chem. Anal. (Warsaw) **7,** 201 (1962).
52. Dyck, R.: Anal. Chem. **37,** 1046 (1965).
53. Dyck, R., Veleker, T. J.: Anal. Chem. **31,** 390 (1959).
54. Ehrlich, G., Friedrich, K.: Neue Hütte 8, 27 (1963).
55. Elek, A., Szabó, E.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **57,** 385 (1968).
55a. Elek, A., Szabó, E., Simonits, A., Quittner, P.: Radiochem. Conf., Bratislava (1966).
56. Elinson, S. V., Mirzojan, N. A.: Zs. Anal. Him. **21,** 1436 (1966).
57. Elinson, S. V., Nyezsnova, T. I.: Zav. Lab. **30,** 396 (1964).
58. Emgelmann, Ch., Gosset, J., Loeuillet, M.: Mem. Sci. Rev. Met. **63,** 1081 (1966).
59. Escoffier, P.: Chim. Anal. **49,** 208 (1967).
60. Eychenne, M., Bayle, P., Blanc, D., Laverlochere, J., Strat, J. L.: Chim. Anal. **49,** 355 (1967).
61. Fagel, J. E. Jr., Liebhafsky, H. A., Zemany, P. D.: Anal. Chem. **30,** 1918 (1958).
62. Fagel, J. E. Jr., Witbeck, R. F., Smith, H. A.: Anal. Chem. **31,** 1115 (1959).
63. Farrar, R. B., Randolph, D. C. S., Sullivan, H. H.: Res. Rept. July 5, 1967, Contract W-7405-eng-26. 41p.
64. Fedorov, A. A.: Szb. Tr. Centr. Naucsn.-Isszled. Inszt. Csorn. Met. No. 37, 53 (1964).
65. Filimonov, L. N., Makulov, N. A., Zaharova, Z. A.: Matyeriali 2-vo Vszeszajuz. Szovescsanyija Spektroszkopisztov-Analitikov Cvetnoj Met. 1955, 19 (publ. 1957).
66. Filimonov, L. N., Makulov, N. A., Zaharova, Z. A.: Trudi Komisszii po Anal. Him. Akad. Nauk. SZSZSZR. Inszt. Geohim. i Anal. Him. **12,** 227 (1960).
67. Fischer, W., Mehlhorn, R.: Reinststoffe Wiss. Tech. Intern. Symp., 1., Dresden 1961, 525 (Publ. 1963).
68. Fratkin, Z. G., Shebunin, V. S.: Trudi Komisszii po Anal. Him. Akad. Nauk SZSZSZR. Inszt. Geohim. i Anal. Him. **15,** 127 (1965).
69. Frazer, J. W., Holzmann, R. T.: U. S. At. Energy Comm. UCRL-6020, 7 pp. (1960).
70. Friedrich, K.: Mikrochim. Acta **1963,** 674.
71. Friedrich, K., Barthel, J., Kunze, J.: J. Less. Common Metals **14,** 55 (1968).
72. Fuchs, A., Reinhard, H., Niebuhr, J., Beck, R.: Arch. Eisenhüttenw. **34,** 361 (1963.)
73. Fujii, Isao., Muto, Haruo., Miyoshi, Katsuhiko.: Bunseki Kagaku **13,** 249 (1964).
74. Gabler, R. C. Jr., Peterson, M. J.: U. S., Bur. Mines, Rept. Invest. No. 6632, 40 pp. (1965).
75. Gabler, A. R., Hammer, R. M., Shubert, R. C.: Anal. Chem. **33,** 1937 (1961).
76. Gavrilov, F. F., Voronyezsszkaja, I. A., Fedorovszkaja, M. I.: Tr. Uralszk. Politechn. Inszt. **121,** 95 (1962).
77. Gegehkorij, N. M.: Zav. Lab. **21,** 1075 (1955).

78. GENTRY, C. H., MITCHELL, G. P.: Metallurgia **46,** 47 (1952).
79. GEYER, R., FRIEDRICH, K.: Z. anal. Chem. **210,** 418 (1965).
80. GEYER, R., FRIEDRICH, K.: Z. anal. Chem. **213,** 259 (1965).
81. GIDLEY, J. A. F.: Limitations Detection Spectrochem. Anal., Papers Conf., Exeter, Engl. 1964, 25.
82. GILLESSON, A. H.: AGAR Dograph No. 82, 381 (1963).
83. GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, Wolfram, System-Nr. 54. Verlag Chemie, Weinheim und Berlin, 1933.
84. GOKHALS, Y. W., BHAT, T. R.: Talanta **14,** 435 (1967).
85. GOLDSTEIN, E. M.: Chemist-Analyst **45,** 47 (1956).
86. GORDON, W. A., GRAAB, J. W., TUMNEY, Z. T.: Rep. Atom. Energy Comm., U. S. NASA TN-D-2153-1964.
87. GORDON, W. A., GRAAB, J. W., TUMNEY, Z. T.: Anal. Chem. **36,** 1396 (1964).
88. GORUSINA, V. G., CSERKASINA, T. V.: Zav. Lab. **14,** 255 (1948).
89. GOTTSCHALK, G.: Tech.-wiss. Abhandl. Osram-Ges. **8,** 201 (1963).
90. GREEN, T. E.: NASA Doc. N63-19, 800 11 pp. (1963).
91. GREEN, T. E.: Anal. Chem. **37,** 1595 (1965).
92. GREEN, T. E., STILL, J. E., CHIRNSIDE, R. C.: Analyst **87,** 530 (1962).
93. GROSSE-RUYKEN, H., DÖGE, H. G.: Talanta **12,** 73 (1965).
94. GROSSMANN, O., DÖGE, H. G., GROSSE-RUYKEN, H.: Z. anal. Chem. **219,** 48 (1966).
95. GUINN, V. P., WAGNER, C. D.: Anal. Chem. **32,** 317 (1960).
96. GULLETT, W. W.: U. S. 2,943,984, July 5, (1966).
97. GUREJEV, S. D., JOFFE, V. P.: Szb. Naucsn. Tr. Gosz. Naucsn.-Isszled. Inszt. Cvetn. Metal. **1961/18,** 41.
98. GUREJEV, S. D., SZARAJEVA, N. F.: Szb. Naucsn. Tr. Gosz. Naucsn.-Isszled. Inszt. Cvetn. Metal. **1961/18,** 37.
99. HAMAGUCHI, HIROSHI., KURODA, ROKURO., NEGISHI, RYOKICHI.: Bunseki Kagaku **7,** 415 (1958).
100. HANNA, Z. G.: Monatsh. **94,** 950 (1963).
101. HANNA, Z. G.: Z. anal. Chem. **210,** 339 (1965).
102. HARRINGTON, W. L., SKOGERBOE, R. K., MORRISON, G. H.: Anal. Chem. **38,** 821 (1966).
103. HAYMES, J. G., OLLAR, A.: U. S. Bur. Mines Rept. Invest. No. 6005, 22 pp. (1962).
104. HEGEDÜS, A. J.: Mennyiségi mikroanalitikai módszerek kidolgozása, kritikai vizsgálata és alkalmazása. Kand. értekezés. MTA Tud. Minősítő Biz., Budapest, 1958.
105. HEGEDÜS, A. J., DVORSZKY, M.: Mikrochim. Acta **1959,** 202 és MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. **11,** 405 (1959).
106. HEGEDÜS, A. J., DVORSZKY, M.: Mikrochim. Acta **1961,** 169 és 186.
107. HEGEDÜS, A. J., FUKKER, K.: Mikrochim. Acta **1962,** 357.
108. HEGEDÜS, A. J., NEUGEBAUER, J., DVORSZKY, M.: Magy. Kém. Folyóirat **65,** 159 (1959) és Mikrochim. Acta **1959,** 282 és Híradástechnikai Ipari Kutató Intézet, Budapest, 30. sz. jelentés, 1953.
108a. HEGEDÜS, A. J., HORVÁTH, A., KEREK, L., KÜRTHY-KOMLÓSI, J.: Magy. Kém. Folyóirat **74,** 218 (1968), **72,** 562 (1966); Mikrochim. Acta **1967,** 431; Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **42,** 305 (1964), **43,** 195 (1965).
108b. HEGEDÜS, A. J.: Rádiócsövek fűtőtesteit borító alumíniumoxid réteg elektromos átvezetési hibáiról. 8. sz. jelentés, 32. o. Távközlési Kutató Intézet, Budapest, 1950.
109. HENICKSMEN, A. L., HUES, A. D.: U. S. At. Energy Comm. LA-3103, 18 pp. (1964).
110. HOPE, R. P.: Anal. Chem. **29,** 1053 (1957).
111. HRISZTOFOROV, B. S.: Vesztnyik Leningrad Unyiv. **2/6,** 25 (1947).
112. HUM YIN-HWA., SHUN, SHU-YIU.: Anal. Chim. Sinica **22,** 112 (1956).
113. HUBBARD, G. L., GREEN, T. E.: Anal. Chem. **38,** 428 (1966).
114. HUBER, F. E. JR., CHASE, D. L.: Chemist-Analyst **50/3,** 71 (1961).
115. IGNATYEVA, N. G., PESKOVA, V. M.: Renyij. Akad. Nauk. SZSZR. Inszt. Met. Tr. 2-vo (vtorovo) Vszesz. Szovescs. Moszkva, 1962 239. (Publ. 1964).
116. JAMES, J. A., RICHARDS, D. H.: Anal. Chim. Acta **15,** 118 (1956).
117. JANKOVSKY, J.: Prispevky Probl. Rudneko Hornictvi 1963, 166.
118. JANKOVSKY, J.: Hutn. Listy **22,** 631 (1967).
119. JEFFERY, P. G.: Analyst **82,** 558 (1957).
120. JURKEVICS, JU. N., SERBAKOV, V. G.: Zs. Anal. Him. **16,** 617 (1961).
121. JURKEVICS, JU. N., SERBAKOV, V. G., BESZPROSZKURNOV, G. G.: Szb. Tr. Vszesz. Naucsn.-Isszled. Inszt. Tvjord. Szplavov **5,** 299 (1964).
122. KALLMANN, S.: Anal. Chem. **36,** 2358 (1964).

123. KALLMANN, S., HOBART, E. W., OBERTHIN, H. K., BRIENZA, W. C.: Anal. Chem. **40.** 332 (1968).
124. KALLMANN, S., LIEU, R., OBERTHIN, H.: NASA Accession No. N66-15101, Rept. No. AFML-TR-65-194. 48 pp. (1965).
125. KALLMANN, S., LIEU, R., OBERTHIN, H., STEVENSON, R., LUX, F.: U. S. Dep. Comm. AD 622275 From U. S. Govt. Res. Develop. Rept. 40 (22), 39 (1965).
126. KASAKUL, P., WEST, T. S.: Anal. Chim. Acta **32,** 301 (1965).
127. KASHIMA, JIRO., YAMAZAKI, TAKUO.: Bull. Chem. Soc. Japan **39,** 1448 (1966).
127a. KIENITZ, H.: Massenspektrometrie. Verl. Chemie, Weinheim/Bergstr., 1968.
128. KLIJECSKO, JU. A., IZMANOVA, T. A., CSISZTYAKOVA, E. M.: Zav. Lab. **29,** 1425 (1963).
129. KLIJECSKO, JU. A., IZMANOVA, T. A., CSISZTYAKOVA, E. M.: Szb. Tr. Centr. Naucsn.-Isszled. Inszt. Csornoj Met. 1963, Pt 1, 133.
130. KOMOLOVA, N. G., CSERKOVNYICKAJA, I. A.: Zav. Lab. **30,** 1329 (1964).
131. KOSZTROMIN, A. I., AHMAGYEJEV, M. H.: Zav. Lab. **29,** 402 (1963).
131a. Központi Fizikai Kutató Intézet 183/970. számú jelentés, Budapest, 1970.
132. KRAMER, H. H., MOLINSKI, V. J., TILBURY, R. S., WAHL, W. H., STIER, P. M.: NYO-10, 174, 91 P. Sept. 30. 1963.
133. KRÁL, S., KYSIL, B.: Chem. Listy **46,** 768 (1952).
134. KRÁL, S., RETT, V.: Hutnicke'listy **15,** 638 (1960).
135. KUCHARZEWSKY, B.: Chem. Anal. (Warsaw) **7,** 349 (1962).
136. KUCHARZEWSKY, B.: Reinststoffe Wiss. Tech. Intern. Symp., 1. Dresden 1961. 403 (kiadva 1963).
137. KUO, CHIH-YING: Hua Hsuek Tung Pao **7,** 52 (1966).
138. LARUMBE, F. H.: Annales asoc. quim. arg. **45,** 52 (1957).
139. LASSNER, E.: Plansee Proc., 5th Seminar, Reutte/Tyrol, 1964, 511.
140. LASSNER, E.: Aus dem Tagungsbericht über das 2. BALZERS KUNDENKOLLOQUIUM 1966 „Probenahme und Gasgehaltsbestimmung von Metallen".
141. LASSNER, E.: Z. anal. Chem. **222,** 170 (1966).
142. LASSNER, E., PÜSCHEL, R.: Monatsh. **95,** 812 (1964).
143. LASSNER, E., PÜSCHEL, R., KATZENGRUBER, K.: Mikrochim. Acta **1969,** 527.
144. LASSNER, E., SCHARF, R.: Chemist Analyst **49,** 22 (1960).
145. LASSNER, E., SCHARF, R.: Chemist Analyst **49,** 68 (1960).
146. LASSNER, E., SCHARF, R.: Chemist Analyst **50,** 6 (1961).
147. LASSNER, E., WÖLFEL, E.: Mikrochim. Acta **1960,** 394.
148. LAZAREV, A. I., LAZAREVA, V. I.: Zav. Lab. **24,** 798 (1958).
149. LAZAJEVA, G. S., PETROV, A. A., JUSZUPOVA, G. A.: Vesztn. Leningr. Unyiv. 20, (4), Szer. Fiz. i Him. **1965,** 141.
150. LEBEGYEVA, L. I., POTROHOV, V. K.: Metodi Kolicsesztv. Opred. Elementov. Leningr. Gosz. Unyiv. **1964,** 55.
151. LEWIS, R. W., EARL, C. F., POTTER, J. L., WELLS, J. R.: U. S. Bur. Mines, Rept. Invest. No. 5814, 11 pp. (1961).
152. LITOMSKY, J.: Coll. Czech. Chem. Commun. **30,** 1235 (1965).
153. LOUNAMAA, N.: Spectrochim. Acta **4,** 400 (1951).
154. LOUNAMAA, N.: Ann. Acad. Sci. Fennicae, Ser. A, II, No. 63, 93 pp. (1955).
155. LUKE, C. L.: Anal. Chem. **21,** 1369 (1949).
156. LUKE, C. L.: Anal. Chim. Acta **34,** 302 (1966).
157. LUPPI, S. S.: Anales direc. nacl. quim. **5,** 86 (1952).
158. MACHIDA, JUSAKU., SUGISHITA, NOBUYUKI.: Nippon Kagaku Zasski **79,** 528 (1958).
159. MAJOR, T., GADÓ, P.: Magy. Kém. Foly. **74,** 196 (1968).
160. MALLETT, M. W.: Trans. Am. Soc. Metals. Preprint No. 41, 18 pp. (1948).
161. MALLETT, M. W.: Talanta **9,** 133 (1962).
162. MALLETT, M. W. *és munkatársai:* U. S. Dept. Com., Office Tech. Serv., AD283,548, 37 pp. (1962).
162a. MARTIN, K.: Röntgenfluoreszcens analitikai (RFA) módszer alkalmazása a wolframitércek elemzésénél. EIVRT 158-301/1970. sz. munkajelentés. Budapest, 1970.
163. MARTINEZ, H. O., ASSEFF, E.: Anales direc. nacl. quim. **5,** 70 (1952).
164. MEITES, L.: Anal. Chem. **25,** 1752 (1953).
165. MIHÁJLOVA, G. V., TUROVCSEVA, Z. M., HALITOV, R. S.: Zs. Anal. Him. **12,** 338 (1957).
166. MILLNER, T., HORKAY, K.: Acta Tech. Acad. Sci. Hung. **33,** 201 (1961).
167. MILLNER, T., KUNOS, F.: Z. anal. Chem. **107,** 96 (1936).
168. MILLNER, T., NEUGEBAUER, J.: Magy. Kém. Foly. **57,** 321 (1951).
169. MILNER, G. W. C., BARNELT, G. A.: Atomic Energy Research Estab. (Gt. Brit.) C/R 1865, 8 pp. (1956).

170. Minczewski, J.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **34,** 123 (1962).
171. Minczewski, J.: Chem. Anal. (Warsaw) **7,** 877 (1962).
172. Minczewski, J.: Chim. Anal. **47,** 401 (1965).
173. Mittal, M. L., Saxena, R. S.: Z. anal. Chem. **233,** 107 (1968).
174. Mizetszkaja, I. B.: Him. Redkih Elementov, Akad. Nauk. SZSZSZR. Inszt. Obsej i Nyeorg. Him. **1955/2,** 115.
175. Modilevszkaja, K. D.: Zav. Lab. **33,** 948 (1967).
176. Moleva, V. S., Pejzulajev, S. I.: Zav. Lab. **27,** 309 (1961).
177. Moroskina, T. M.: Trudi Komisszii Anal. Him. Akad. Nauk SZSZSZR. Inszt. Geohim. i Anal. Him. **16,** 62 (1968).
178. Moroskina, T. M., Abramicsev, Ju. V.: Vesztnyik Leningrad Unyiv. 15, No. 10, Szer. Fiz i Him. **1960/2,** 161.
179. Moroskina, T. M., Ivanova, L. B.: Zs. Anal. Him. **22,** 164 (1967).
180. Moroskina, T. M., Melnyikov, Ju. A.: Zs. Anal. Him. **19,** 721 (1964).
181. Moroskina, T. M., Szerbina, A. M.: Zs. Prikl. Spektroszkopii Akad. Nauk. Belorusszk. SZSZSZR. **4,** 270 (1960).
182. Mosen, A. W., Beverge, E.: Chemist Analyst **55,** 71 (1966).
183. Muntz, H., Roush, L. L.: AEC Accession No. 43154, Rept. No. AED-CONF-66-162-9, From Nucl. Sci. Abstr. 20, 5271 (1966).
184. Nazarenko, V. A., Birjuk, E. A.: Zav. Lab. **28,** 401 (1962).
185. Nazarenko, V. A., Birjuk, E. A.: Redkozem. Elementi, Akad. Nauk SZSZSZR. Inszt. Geohim. i Anal. Him. **1963,** 313.
186. Nazarenko, V. A., Susztova, M. B.: Spektraln. i Him. Metodi Analiza Matyerialov, Szb. Metodik **1964,** 150.
187. Nazarenko, V. A., Svarcburd, L. E.: Zav. Lab. **16,** 357 (1950).
188. Nazarenko, V. A., Spirak, F. G.: Zav. Lab. **15,** 131 (1949).
189. Niebuhr, J.: Planses Proc. 3rd Seminar, Reutte/Tyrol 1958, 313 (Publ. 1959).
190. Norwitz, G.: Metallurgia Manch, **66,** 297 (1962).
191. Norwitz, G., Gordon, H.: (Army Frankford Arsenal, Philadelphia, Pa.) 30 pp (1964), AD 605932. Avail. OTS
192. Norwitz, G., Gordon, H.: Anal. Chem. **37,** 417 (1965).
193. Nyikitina, E. A., Kokurina, A. S.: Zsur. Obscsej. Him. **23,** 1263 (1953).
194. Nyikolajev, G. I.: Zs. Anal. Him. **20,** 445 (1965).
195. Onishi, H., Banks, C. V.: Anal. Chim. Acta **29,** 240 (1963).
196. Orlova, K. B., Vitol, E. N.: Zs. Anal. Him. **20,** 694 (1965).
197. Pan, Yü-Lung.: Hua Hsüeh Shih Chich 1959, 532.
198. Parker, A.: At. Energy Research Estab. AM-61 9 pp. (1960).
199. Patrovszki, V.: Szb. Geol. Ved., Technol. Geohim. **1966/7,** 155.
200. Pavlova, N. N., Bljum, I. A.: Zav. Lab. **28,** 1305 (1962).
201. Payne, K. W.: Warren Spring Laboratory Report No. LR 64 (PCS) 1967.
202. Peck, E. S.: Anal. Chem. **40,** 324 (1968).
203. Penner, E. M., Inman, W. R.: Talanta **9,** 1027 (1962).
204. Penner, E. M., Inman, W. R.: Talanta **10,** 407 (1963).
205. Penner, E. M., Inman, W. R.: Talanta **10,** 997 (1963).
206. Penner Donaldson, E. M., Inman, W. R.: Talanta **13,** 489 (1966).
207. Peterson, H. E., Anderson, W. L., Howcroft, M. R.: U. S. Bur. Mines, Rept. Invest. No. 6148, 30 pp. (1963).
208. Peterson, M. J., Chaney, C. L.: U. S. Bur. Mines. Rept. Invest. 5903, 17 pp. (1961).
209. Pevtszov, G. A., Raginszkaja, L. H., Manova, T. G., Pavlova, L. A.: Metodi Anal. Him. Reaktivov Prep. **1968/15,** 61.
210. Pinte, G.: Commis. Energ. At. (Fr) Rapp. 1967, CEA-R 3267, 67 pp.
211. Pinto, C. M.: Analis assoc. quim. Brasil **7,** 65 (1948).
212. Plotnyikov, V. I., Maszaj, L. I.: Szb. Naucsn. Tr. Vszesz. Naucsn.-Isszled. Gorna Met. Inszt. Cvetn. Metal., **1965/9,** 115.
213. Popov, M. A., Bershadszkaja, N. M.: Uh. Zap. Centr. Naucsn.-Isszled. Inszt. Olovjan. Prom. **1963,** 47.
214. Prohackova, V., Jára, V.: Z. anal. Chem. **161,** 251 (1958).
215. Prokopovitsh, A. S., Green, T. E.: U. S. Bur. Mines, Rept. Invest. No. 5720, 7 pp. (1960).
216. Protcsenko, G. P.: Matyerialü 4-oj (Csetvjortoj) Naucsn. Konf. Aspirantov (Rosztov-na-Don) Rosztovszk. Unyiv. Szb. 1962, 118.
217. Püschel, R., Lassner, E.: Mikrochim. Acta **1965,** 17.
218. Püschel, R., Lassner, E.: Mikrochim. Acta **1965,** 751.

219. Püschel, R., Lassner, E.: J. Less-Common Metals **17,** 313 (1969).
220. Püschel, R., Lassner, E., Katzengruber, K.: Chemist-Analyst **56,** 63 (1967).
221. Quittner, P., Simonits, A., Elek, A.: Talanta **14,** 417 (1967).
222. Quittner, P., Szabó, E., Saly, S., Elek, A., Simonits, A.: Magyar Szabadalom, 154175 (1966). Budapest.
223. Raby, B. A., Sunderland, W. E.: Anal. Chem. **39,** 1304 (1967).
224. Rahmilevics, N. M.: Zav. Lab. **30,** 507 (1964).
225. Reuland, R. J.: Univ. Microfilms (Ann Arbor, Mich.) Order No. 63-5196, 86 pp., Dissertation Abstr. **24,** 52 (1963).
226. Revel, G., Albert, Ph.: C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C. **265,** 1443 (1967).
227. Revel, G., Albert, Ph.: J. Nucl. Mater. **25,** 87 (1968).
228. Rezac, Z., Roubal, M.: Chem. Listy **51,** 884 (1957).
229. Reznyik, B. E., Ganzburg, G. M., Milovanova, V. F.: Zav. Lab. **33,** 18 (1967).
230. Rjábcsikov, D. I. *és munkatársai:* Trudi Komisszii po Anal. Him. Akad. Nauk. SZSZSZR. Inszt. Geohim. i Anal. Him. **12,** 82 (1960).
231. Rohrer, K. L.: Anal. Chem. **27,** 1200 (1955).
232. Roselli, M. E.: Anales direc. nacl. quim. **5,** 76 (1952).
233. Rossmanith, K., Hanna, Z. G.: Monatsh. **90,** 76 (1959).
234. Rossmanith, K., Hanna, Z. G.: Monatsh. **91,** 238 (1960).
235. Sakuraba, Syukichi., Suzuki, Yukio.: J. Electrochem. Soc. Japan **18,** 325 (1950).
235a. Salamon, A.: MÜFI Közl. 33 (1969) és J. Radioanal. Chem. **4,** 81 (1970).
236. Salcheva, M., Belchev, B., Tencheva, R.: Rudodobiv Met. (Sofia) **23,** 15 (1968).
237. Schmied, H., Deak, M.: Brit. J. Appl. Phis. **16,** 269 (1965).
238. Schneider, P.: Chem. Listy **50,** 81 (1956).
239. Schwarz, H.: Z. anal. Chem. **176,** 241 (1960).
240. Serbakov, V. G., Anikejeva, N. P.: Trudi Szemináre po Zsarosztojkim Materialam Akad. Nauk Ukr. SZSZSZR. Inszt. Metallokeram. i Szpecial. Szplavov, Kiev **6,** 114 (1960).
241. Serbakov, V. G., Sztegendo, Z. K.: Szb. Tr. Vszesz. Naucsn.-Isszled. Inszt. Tvjord. Szplavov **5,** 281 (1964).
242. Serbakov, V. G., Jurkevics, Ju. N.: Szb. Tr. Vszesz. Naucsn.-Isszled. Inszt. Tvjord. Szplavov **1,** 332 (1959).
243. Serbakov, V. G., Veitsman, R. M.: Szb. Tr. Vszesz. Naucsn.-Isszled. Inszt. Tvjord. Szplavov **3,** 23 (1960).
244. Shteinberg, A. N.: Metody Analiza Him. Reaktivov i Preparatov, Gosz. Kom. Szov. Min. SZSZSZR. po Him. **7,** 77 (1963).
245. Shvangiradze, R. R., Oganezov, K. A., Chikhladze, B. Ya.: Zs. Prikl. Spektroszk. **7,** 265 (1967).
246. Smiley, W. G.: Am. Soc. Testing Materials, Spec. Tech. Publ. No. 222, 25 (1957).
247. Smith, M. E., Waterbury, G. R.: U. S. At. Energy Comm. TID-11794, 13 pp. (1960).
248. Sollenberger, C. L., Smith, J.: Anal. Chem. **23,** 1490 (1951).
249. Sousa, A.: Anal. Chim. Acta **10,** 29 (1954).
250. Spano, E. F., Green, T. E., Campbell, W. J.: U. S. Bur. Mines, Rept. Invest. No. 6308, 20 pp. (1963).
251. Spano, E. F., Green, T. E., Campbell, W. J.: U. S. Bur. Mines, Rept. Invest. No. 6565 (12), 16 pp. (1964).
252. Sperner, F., Koch, K. H.: Metall **18,** 701 (1964).
253. Szpitszin, V. I., Glazunov, M. P., Kodohigov, P. N., Jonov, V. I.: Zs. Anal. Him. **18,** 1273 (1963).
254. Sugawara, K. F.: AEC Accession No. 28217, Rept. No. AD-608074, Avail. CFSTI, 16 pp. (1964).
255. Sugawara, K. F.: Anal. Chem. **36,** 1373 (1964).
256. Suzuki, Yukio.: J. Electrochem. Soc. Japan **19,** 376 (1951).
257. Sweatman, T. R., Wong, Y. C., Toong, K. S.: Inst. Mining. Met., Trans. Sect. B 76, (August), B 149-B 154 (1967).
257a. Szabó, E.: Új aktivációs analitikai módszerek és alkalmazásaik. Doktori értekezés-MTA Tud. Min. Biz. Budapest, 1969.
258. Szabon, J.: Radiochem. Conf. Abstr. Pap., Bratislava, **1966,** 83.
259. Szenderova, V. M.: Trudi Inszt. Geol. Rudnyik, Mesztorozsgyen. Petrog. Mineral. i Geohim. **64,** 70 (1961).
260. Sztarik, I. E., Atrasenok, L. Ja., Krilov, A. Ja.: Dokl. Akad. Nauk. SZSZSZR. **111,** 644 (1956).
261. Szücs, A., Klug, O. N.: Chem. Anal. (Warsaw) **11,** 665 (1966).

262. Szücs, P., Klug, O. N.: Magy. Kém. Lapja **21,** 328 (1966).
263. Szücs, P., Klug, O. N.: Magy. Kém. Lapja **6,** 323 (1969).
264. Talwar, U. B., Haldar, B. C.: Indian J. Chem. **3,** 452 (1965).
265. Thierig, D., Umland, F.: Z. anal. Chem. **240,** 19 (1968).
266. Toy, C. H., van Santen, R. T.: Anal. Chem. **36,** 151 (1964).
267. Trudell, L., Boltz, D. F.: Anal. Chem. **35,** 2122 (1963).
268. Tumanov, V. I., Anikejeva, N. P., Lebegyeva, I. G.: Szb. Tr. Vszesz. Naucsn.-Isszled. Inszt. Tvjord. Szplavov **1,** 353 (1959).
269. Tumanov, V. I., Szmorodinszkaja, S. I.: Szb. Tr. Vszesz. Naucsn.-Isszled. Inszt. Tvjord. Szplavov **1,** 345 (1959).
270. Turovcseva, Z. M., Litvinova, N. F.: Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2nd Geneva **28,** 593 (1958).
271. Usikina, G. A., Zernosek, A. I.: Szovrem. Metodi Him. Spektral. Anal. Mater. **1967,** 221.
272. Vainstein, E. E., Beljaev, Ju. I., Ahmanova, M. V.: Trudi Komisszii po Anal. Him. Akad. Nauk. SZSZSZR. Inszt. Geohim. i Anal. Him. **12,** 236 (1960).
273. Veitsman, R. M.: Si meghatározása WO_3-ban. Szovjet szabadalom, 103.885 sz., 1956. szept. 25.
274. Veitsman, R. M.: Cu jodometriás meghatározása Mo- és W-koncentrátumokban. Szovjet szabadalom, 103.810 sz., 1956. szept. 25.
275. Veitsman, R. M.: Zav. Lab. **23,** 153 (1957).
276. Veleker, T. J.: Anal. Chem. **32,** 1181 (1960).
277. Veleker, T. J., Dyck, R.: Anal. Chem. **31,** 387 (1959).
278. Viktorova, M. E., Saltikova, V. Sz.: Ekszperim.-Metod. Isszled. Rudn. Mineralov, Akad. Nauk. SZSZSZR. Inszt. Mineralog. Geohim. i Krisztallohim. Redkih Elementov **1965,** 298.
279. Vydra, F., Markova, V.: Talanta **10,** 339 (1963).
280. van Wambeke, L., Pinte, G.: Bull. soc. chim. France **1960,** 1901.
281. Webb, M. S. W., Webb, R. J.: Anal. Chim. Acta **36,** 403 (1966).
282. Wechter, M. A.: U. S. At. Energy Comm. IS-T-156, 79 P. May 1967.
283. Wechter, M. A., Voigt, A. F.: Anal. Chem. **38,** 1681 (1966).
284. Wilkins, D. H.: Anal. Chim. Acta **19,** 440 (1958).
285. Winterstein, Ch.: Z. Erzbergbau u. Metallhüttenw. **10,** 549 (1957).
286. Winterstein, Ch.: Z. Erzbergbau u. Metallhüttenw. **13,** 546 (1960).
287. Wood, D. F., Jones, J. T.: Analyst **90,** 125 (1965).
288. Wood, D. F., Wolfenden, G.: Anal. Chim. Acta **38,** 385 (1967).
289. Wölfel, E., Lassner, E.: Planseeber. Pulvermet. **9,** 162 (1961).
290. Yu, Kuo-Tai: K'o Hsuek T'ung Pao **9,** 810 (1964).
291. Zabojeva, M. I., Barkovszkij, V. F.: Zs. Anal. Him. **17,** 955 (1962).
292. Zaharija, N. F., Fuga, N. A.: Fiz. Szbornyik Lvov. Unyiv. **4,** 355 (1958).
293. Zaidel, A. N., Lazejeva, G. S., Petrov, A. A.: Zs. Prikl. Spektroszkopii Akad. Nauk. Belorusszk. SZSZR. **1,** 236 (1964).
294. Zelenyina, T. P., Gladiszkeva, K. F., Zinovjeva, L. D.: Szb. Naucsn. Tr. Vszesz. Naucsn.-Isszled. Gorno-Met. Inszt. Cvetn. Metal. **1965/9,** 124.

Kémiai Közlemények 36. kötet 1971, p. 335—338

AZ OSZTÁLY HÍREI

Osztályülés. Az Osztály 1971. június 1-én tartott ülésén foglalkozott a távlati tudományos kutatási terv előkészítésével kapcsolatos egyes kérdésekkel. Ennek során tájékozódott a „Biológiailag aktív vegyületek kutatása" c. tervtanulmány állásáról, és felkérte a témáért felelős Nehézipari Minisztériumot, hogy a tervtanulmányt oly ütemezésben dolgoztassa ki, hogy az az Osztály által az ősz elején véleményezhető legyen. A „Számítástechnika alkalmazása" c. kutatási főirányról adott tájékoztatót az Osztály érdeklődéssel vette tudomásul.

Ezután az Osztály tíz egyetemi docensi és három egyetemi tanári pályázatot véleményezett szakmai szempontból, valamennyi esetben javasolta a művelődésügyi miniszternek a pályázók kinevezését.

Végül a TMB-től véleményezésre megküldött hét doktori disszertáció iránti kérelmet vitatott meg az Osztály, melyeket egynek kivételével támogatott.

*

Vargha László Kossuth-díjas, a Magyar Tudományos Akadémia rendes tagja, a Gyógyszerkutató Intézet igazgatója, a szerves kémia és a gyógyszerkémia kiváló művelője 1971. július 1-én elhunyt. Emlékét kegyelettel őrizzük!

*

Az Acta Chimica szerkesztőségébe küldött közlemények átfutási idejének lerövidítése érdekében a folyóirat 1972-ben a szokásos évi négy kötet helyett — kivételesen — öt kötetben fog megjelenni. Az ötödik kötetet az előfizetők térítésmentesen kapják meg. A költségeket öt kutatóintézet vezetőségének áldozatkészségéből sikerült biztosítani. Az Osztály segítségükért a következő igazgatóknak köszönetét fejezte ki: Csikós Rezső (MÁFKI), Földiák Gábor (MTA Izotóp Intézet), Hardy Gyula (MÜKI), Nagy Ferenc l. tag (MTA KKKI), Polinszky Károly l. tag (MTA MÜKKI).

*

Az Osztály előadóülésein elhangzott előadások:

1971. május 12-én:

Prof. Dr. Karl Hauffe (Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen): Zum Mechanismus des Elektronen-Durchtritts durch die Phasengrenze Halbleiter/Gas und Halbleiter/Elektrolyt.

1971. május 28-án:

Prof. J. H. Purnell (Swansea): Aspects of high temperature pyrolysis of alkanes.

*

A Spektrokémiai Munkabizottság 1971. május 14—15-i, Miskolcon tartott ülésszakának napirendje:

Paksy László: A spektrometria hazai ipari helyzetének felmérése,

Cornides István: A tömegspektroszkópia helyzete Magyarországon,

Cornides István: Beszámoló a grazi IV. Mikrokémiai Szimpózium, valamint az angliai és japáni tanulmányút tömegspektrometriai vonatkozásairól,

Péter László: A fonálszikragerjesztő és alkalmazása a színképelemzésben,

Péter László, Lakatos István és Paksy László: A miskolci Nehézipari Mű-

szaki Egyetem és az MTA Olajbányászati Kutató Intézet, valamint a Lenin Kohászati Művek spektrokémiai témái,

PAKSY LÁSZLÓ: A szuperintenzív fényforrás tulajdonságai.

*

A Szteroidkémiai Munkabizottság 1971. május 18—19-i ülésszakának előadásai:

JULESZ MIKLÓS, FAREDIN IMRE és TÓTH ISTVÁN: Tájékoztató a SZOTE I. sz. Belklinikáján folyó endokrinológiai kutatásokról,

FEHÉR TIBOR és GÖRÖG SÁNDOR: Szteoridok analitikai problémái,

TÓTH JÓZSEF: Tájékoztató a Kőbányai Gyógyszerárugyárban folyó szteroidkémiai kutatásokról,

SCHNEIDER GYULA: Újabb eredmények a JATE Szerves Kémiai Tanszékének szteroidkutatásaiban.

*

A Szilikátkémiai Munkabizottság a nagyhőmérsékletű technológiák és tűzálló anyagok hazai kutatása tárgykörében 1971. május 20—21-én tartott ülésszakának programja:

GÁL SÁNDOR: Alkáli-karbonátok nagyhőmérsékletű reakciói különböző oxidokkal,

GÁL SÁNDOR és NEMESHEGYI GÁBOR: Nagypontosságú elektronikus hőmérséklet-szabályozás és programozás,

NAGY KÁROLY: Beszámoló a VVE Szilikátkémiai Tanszékén a nagyhőmérsékletű technológiákkal és tűzálló anyagokkal kapcsolatos kutatásokról,

TERÉNYI GYULA: Beszámoló a Magnezitipari Művekben a nagyhőmérsékletű technológiák és tűzálló anyagok terén végzett kutatásokról.

*

Az Élelmiszertudományi Bizottság, a Magyar Élelmezésipari Tudományos Egyesület és a Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet közös rendezésében 1971. május 21-én tartott tudományos kollokviumon elhangzott előadások:

VARGA JÁNOS (Budapesti Műszaki Egyetem Élelmiszerkémiai Tanszék): A gliadin papainos hidrolízistermékeinek vizsgálata,

KEVEI JÁNOSNÉ (Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet): Az aromaanyagok változása a kenyérkészítésnél,

VARSÁNYI IVÁN (Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet): Néhány zsugor-fólia besugárzás hatására történő tulajdonság-változásának vizsgálata,

FERENCZI SÁNDOR (Szőlészeti és Borászati Kutató Intézet): A borok fehérjeanyagainak vizsgálata,

INCZE KÁLMÁN és FARKAS JÓZSEF (Országos Húsipari Kutató Intézet; Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet): Kombinált módszerek alkalmazása dobozolt virsli tartósítására.

*

A Szerves Kémiai Bizottság másfél napos szimpóziumot szervezett (1971. május 21—22) a reakciómechanizmusok és szintézismódszerek tárgyköréből, melyre az MTA mátrafüredi üdülőjében került sor. A szimpózium során 33 előadásban számoltak be az érdekelt kutatóhelyek (akadémiai, egyetemi, ipari és vállalati) az 1967—70 év között fenti tárgykörben végzett kutatásaik eredményeiről.

*

A Szerves Analitikai Munkabizottság 1971. május 24-i ülésén elhangzott előadások:

MEISEL TIBOR: Elektronspinrezonanciás spektroszkópia és analitikai alkalmazása,

VAJDA MIKLÓS: A folyadékkromatográfiás műszerrendszerek fejlődési irányai.

A Munkabizottság emellett megvitatta a hazai szerves analitikai irodalom felméréséről készült tájékoztatást.

*

A Kolloidkémiai Munkabizottság és a Magyar Kémikusok Egyesülete közös rendezésében 1971. május 24—26-a között került sor Mátrafüreden az I. Magyar Kolloidkémiai Konferenciára, melynek 12 külföldi résztvevője volt. A konferencia kiemelkedő előadásait a Kémiai Közlemények a közeljövőben külön számban teszi közzé.

*

A Vegyipari Műveleti Munkabizottság 1971. május 27—28-án tartott ülésén elhangzott előadások:

PALLAI IVÁN: A vegyipari számítógépes folyamatirányítás áttekintése és problémái az Automatizálási Kutató Intézetben,

HAMAR KÁROLY, CSILLAG PÉTER és MOLNÁR B. ERVINNÉ: A péti ammóniagyár számítógépes irányítási modellje,

SINGER DÉNES: Gázhálózatok számítógépes vizsgálata,

ALMÁSY GEDEON, FARKAS ZOLTÁN, PALLAI IVÁN és VERES GÁBOR: Összetett sztatikus döntési rendszerek optimalizálódása,

ALMÁSY GEDEON, VADNAI SZABOLCS, VERES GÁBOR és SER VLADIMIR: Igen sok komponensű elegyek elválasztásának empirikus számítása mérlegegyenletek felhasználásával.

*

KUCSMAN ÁRPÁD, a kémiai tudományok kandidátusa, tanszékvezető egyetemi docens (ELTE Szerves Kémiai Tanszék) 1971. január 11-én védte meg „Az *N*-acil-szulfiliminek szerkezete és képződésének mechanizmusa" c. doktori értekezését, melyet LEMPERT KÁROLY l. tag, DEÁK GYULA és TÖRÖK FERENC opponált. A bíráló bizottság véleménye szerint KUCSMAN ÁRPÁD a kénkémia egy jelentős ágában, a stabil iminek kémiájában, valamint a Mann—Pope-reakció mechanizmuskutatásában alapvető fontosságú, nemzetközi érdeklődést kiváltó eredményeket ért el, feladatainak elvégzéséhez a kutatómunka magas színvonalú koncepcióját hozta létre. A bizottság egyhangúan javasolta KUCSMAN ÁRPÁD részére a kémiai tudományok doktora fokozat odaítélését.

*

FURKA ÁRPÁD, a kémiai tudományok kandidátusa, egyetemi docens (ELTE Szerves Kémiai Tanszék) 1971. január 11-én védte meg „A kimotripszinogén-B aminosav-szekvenciájának vizsgálata" c. doktori értekezését, melynek opponense DÉVÉNYI TIBOR, LASZTITY RADOMIR és KOVÁCS KÁLMÁN volt. A bíráló bizottság szerint FURKA ÁRPÁDnak rendkívül rövid időtartam alatt sikerült a 245 aminosavrészből felépülő kimotripszinogén-B teljes szekvenciáját meghatároznia, eredményei egy kollektív munka alapvető részét képezik. A bizottság egyhangúan javasolta a kémiai tudományok doktora odaítélését FURKA ÁRPÁD részére.

*

TÓTH JÓZSEF, a kémiai tudományok kandidátusa, igazgató (MTA Olajbányászati Kutató Laboratórium, Miskolc) 1971. március 26-án védte meg „Határfelületi rétegek állapot (szabadenergia)-függvényei és szerkezeti kérdései" című doktori értekezését, melyet SCHAY GÉZA r. tag, FEJES PÁL és IMRE LAJOS opponált. A bíráló bizottság megállapítása alapján TÓTH JÓZSEF a Langmuir-típusú homogén adszorpciós felületekre megfogalmazta a viszonyítható állapotok tételét, mely szerint az adszorbátum rétegekre olyan állapotegyenlet található, amely egyedi állandókat nem tartalmaz, ha a paramétereket az egymolekulás borítottság paramétereire normáljuk. A bizottság egyhangúan javasolta TÓTH JÓZSEF részére a kémiai tudományok doktora fokozat odaítélését.

*

GÁTI GYULA tud. munkatárs (Nagynyomású Kutató Intézet, Budapest) 1971. január 4-én védte meg „A króm-oxid—molibdén-oxid rendszer katalitikus tulajdonságainak vizsgálata" című kandidátusi értekezését, melynek opponense FEJES PÁL és SOLYMOSI FRIGYES volt. A bíráló bizottság véleménye szerint GÁTI GYULA részletes fizikai-kémiai vizsgálatokkal tisztázta a petrolkémiai folyamatok katalizátorainak jellegzetességeit, és egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

SZIMÁN OSZKÁR tud. munkatárs (Forte Kutató Laboratórium, Vác) 1971. január 12-én védte meg „Az azokapcsolás mechanizmusa nem-protonálható közegben" című kandidátusi értekezését, melyet SCHNEIDER GYULA és TŐKE LÁSZLÓ opponált. A bíráló bizottság szerint SZIMÁN OSZKÁR az azokapcsolási reakció mechanizmusának kutatásában számos új eredményt ért el, és egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

KŐRÖSI JENŐ laboratóriumvezető (Gyógyszerkutató Intézet, Budapest) 1971. január 31-én védte meg „A Delépine-féle szubsztituált tiokarbamid előállítási reakció jelentő-

ségéről és kiterjeszthetőségéről" c. kandidátusi értekezését, melynek opponense PINTÉR ISTVÁN és VINKLER ELEMÉR volt. A bíráló bizottság megállapítása szerint KŐRÖSI JENŐ igazolta, hogy a Delépine-féle reakció általánosan alkalmazható tiokarbamid és egyéb hasonló típusú vegyületek előállítására. A bizottság egyhangúan javasolta KŐRÖSI JENŐ részére a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

NAGY JÓZSEF tud. munkatárs (BME Szerves Kémiai Technológiai Tanszék) 1971. február 18-án védte meg „A poli-E-kaproamid kationos mechanizmusú előállítása kezdeti termékeinek vizsgálata rétegkromatográfiával" c. kandidátusi értekezését, melynek opponense GELEJI FRIGYES és SZŐLŐSI ISTVÁN volt. A bíráló bizottság szerint NAGY JÓZSEF munkájával az E-kaprolaktán polimerizációja kinetikájának tisztázásához járult hozzá, és egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

RUFF FERENC tud. munkatárs (MTA Peptidkémiai Kutató Csoportja) 1971. február 19-én védte meg „A metil-fenil-szulfid és a klóramin-T reakciójának kinetikai vizsgálata" c. kandidátusi értekezését, melyet MARTON JÓZSEF és PINTÉR ISTVÁN opponált. A bíráló bizottság megállapítása szerint RUFF FERENC szisztematikus munkával, korszerű módszerekkel járult hozzá a Mann—Pope-reakció mechanizmusának tisztázásához, és egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

Kémiai Közlemények 36. kötet 1971. p. 339—344

BESZÁMOLÓ

Katalitikus kutatások Nagy-Britanniában

PAÁL ZOLTÁN
a kémiai tudományok kandidátusa

(A Magyar Tudományos Akadémia Izotóp Intézete, Budapest)

1970. november 17. és december 3. között a magyar—angol kulturális csereegyezmény keretében tanulmányúton voltam Nagy-Britanniában. A program lebonyolítása során a British Council a szervezés valóságos magasiskoláját mutatta be; két hét alatt négy különböző városban fekvő hat intézményt látogathattam meg, és kérésemre készségesen beiktatták egy hetedik laboratórium megtekintését is. Az egész szervezés mindvégig hibátlanul, szinte percnyi elcsúszás nélkül bonyolódott.

A programban szereplő intézmények kiválasztásánál az volt az elsődleges szempont, hogy hazai kutatási témánkkal rokon kutatásokat tekinthessek meg: ezért főleg fémekkel katalizált reakciók, illetve fémkatalizátorok tanulmányozásával foglalkozó laboratóriumokat látogattam meg. Ezek közül hat egyetemi intézmény, egy pedig ipari kutatóintézet volt. Látogatásom során áttekintő képet kaptam az ott folyó tudományos munkákról, ezenkívül igyekeztem tájékozódást szerezni a brit egyetemek kutatási és oktatási helyzetéről, színvonaláról, ellátottságáról stb.

A tudományos kutatás és felsőoktatás helyzete Nagy-Britanniában

Oktatás

A meglátogatott egyetemi intézmények valamennyien egy-egy természettudományi kar (Faculty of Science) részét képezték. Valamennyi egyetemen kétlépcsős oktatás folyik: az első lépcsőben a képzési idő Angliában 3, Skóciában 4 év. Az első évfolyamban az alaptárgyakat (matematikát, fizikát, kémiát) a kar diákjai általában együtt hallgatják, a második évben különválnak a vegyészhallgatók (néhány előadásuk közös a biokémikusokkal, fizikusokkal stb.), a felsőbb évfolyamokban pedig a szakosodás tovább folytatódik. Az Imperial College-ban pl. évi 100 vegyészhallgató végez, ezek nagyjából egyenlő arányban szakosodnak szerves, szervetlen és fizikai kémia szakokra. Az utolsó évben 14 szaktárgyból hangzanak el előadások, ezek közül a hallgatóknak 8 tárgy választása kötelező, ezekből vizsgázniuk kell. Ezt a mi diplomamunkánkhoz hasonló 15 hetes laboratóriumi gyakorlat követi, diplomaterv helyett azonban a hallgatók irodalmi összefoglaló értekezést készítenek, amelynek anyagából tett szóbeli vizsga után kapják meg az első, B. Sc.-nek nevezett fokozatot. A szakmai gyakorlat rendszere nem egységes: a City University-n pl. hat hónapos tanulást hat hónapos üzemi gyakorlat követ, ezt ők „szendvics-szerű" oktatásnak nevezik.

Valamennyi látott intézményben gondot okoz a hallgatók megnövekedett létszáma. Az állam az utóbbi évtizedben nagy erőfeszítéseket tett az oktatás helyzetének megjavítására, így mindenütt láthatók egészen friss, nagy oktatási épületek, ezek építésének üteme azonban általában nem tart lépést az igényekkel. Különösen nagy a probléma a nagy létszámú alsó évfolyamokkal. Ennek megoldására Glasgowban láttam érdekes kísérletet: az évfolyam egyidőben két tanteremben foglal helyet, és az egyik helyiségben beszélő előadót a másik terem hallgatósága televízión keresztül láthatja. Az előadást telerecordingra veszik, és aznap délután még egyszer lejátsszák.

Régi angol hagyományt folytat a tutorok rendszere. Ez azt jelenti, hogy a hallgatók kis csoportja mellé rendelnek egy-egy oktatót, aki az év folyamán rendszeresen foglalkozik a hozzá beosztottakkal. Ebben mindenki — a professzorok is — részt vesznek. Az Imperial College-ban pl. hat hallgató tartozik egy-egy tutorhoz, és minden hallgatónak három tutora van — szervetlen, szerves és fizikai kémiából.

Az első fokozat után az arra érdemes hallgatók (a létszám 50—60%-a) további három évig dolgoznak egy-egy kiválasztott tudományos témán, és az ebből készített értekezés alapján elnyerhetik a doktori (Ph. D.) fokozatot.

A hallgatóknak mintegy 90%-a részesül valamilyen ösztöndíjban. Ez származhat az egyetemtől, az államtól vagy egyes vállalatoktól. A vállalati ösztöndíjak többsége nem kötelezi a hallgatót semmire, azonban a mi társadalmi ösztöndíjunkhoz hasonló megállapodás sem ismeretlen.

A kémiai oktatást mindenütt egységes, Department of Chemistry (Kémiai Intézet) végzi. Ennek élén egyszemélyi vezető áll. Ezt általában határozatlan időre nevezik ki a rangidős professzor személyében, de pl. Edinburghban a professzorok két-három évenként váltják egymást ebben a tisztségben. Úgy tűnik, a fejlődés ez utóbbi irányban halad, noha a kinevezett vezetők természetesen ellenállást fejtenek ki. A Chemistry Department-en belül az egyes tárgyak oktatását nehezen definiálható önállóságú egységek végzik. Az az általános gyakorlat, hogy csak a legfontosabb — alaptárgyi: szervetlen, szerves, fizikai-kémiai — egységek élén áll professzor: a többi tárgy — pl. polimerkémia, felületi kémia, mezőgazdasági kémia stb. — oktatói, noha szaktárgyuk és státusuk formálisan valamelyik alaptárgyi professzorhoz kapcsolódik, lényegében függetlenek és csak a Department vezetőjének felelősek. Egyes esetekben kivételesen egyéni érdemekre való tekintettel is professzor lehet valaki „tanszék" nélkül.

A beosztott oktatók négy-öt fokozatú ranglétrán helyezkednek el: az előlépést részben a tudományos érdem, de részben a státusok száma is befolyásolja. Doktori fokozat (Ph. D.) nélkül gyakorlatilag lehetetlen oktatói állást kapni. A tudományos dolgozóknak még egy fokozat elnyerésére van lehetőségük: megfelelő számú publikáció benyújtása esetén az egyetemek D. Sc. fokozatot adományozhatnak az arra érdemeseknek; ez a fokozat kb. a mi „tudományok doktora" fokozatunk analógja. Ma egy egyetemi oktató fizetése nem marad el egy hasonló gyakorlatú és képességű, nem-vezető beosztású ipari dolgozóétól.

Meglepően kicsi a technikai személyzet létszáma.

Kutatás

Nagy-Britanniában az alapkutatás legnagyobb részét az egyetemeken végzik. A kutatás szervezésére jellemző a széttagoltság, a kis — három-négy fős — kutatócsoportok laza egymásmellettisége. Az oktató- (és egyszemélyben kutató-) csoport vezetője saját témáján belül maga határozza el, mivel kíván foglalkozni. A kísérleti munka zömét doktoráló hallgatók végzik.

A kutatás finanszírozása többféle forrásból történhet. Az egyetemeknek rendszerint elég szerény költségvetés áll rendelkezésükre. A külső támogatás lehet állami (Science Research Council, ill. minisztériumok) vagy származhat iparvállalatoktól. A támogatás ellenszolgáltatásaképpen rendszerint nem várnak konkrét eredményeket az egyetemtől, sőt ilyen megbízásokat az egyetemek általában nem is szívesen vállalnak el. A támogatás során egy-egy intézmény fedezheti egy doktoráló hároméves ösztöndíját és minimális költségeket a kutatásból (évi 100 font nagyságrendben), vagy pedig nagyobb összeget ad a témára, amivel a kutatócsoport vezetője teljesen szabadon rendelkezhet. Ugyanakkor a kutatók anyagilag semmiféle közvetlen előnyt nem élveznek a külső megbízásokból; az ösztönzés közvetett és megítélésem szerint kétirányú: egyrészt bizonyos műszerek beszerzése támogatás nélkül nem lenne lehetséges és a kutató belső tekintélyét is növeli, ha kutatásaira külső támogatást képes szerezni, másrészt viszont lehetővé teszi jövedelmező személyes kapcsolatok kiépítését az iparral. Ezért a témákat igyekeznek úgy megválasztani, hogy támogatást lehessen rájuk kapni.

A műszerezettség a hazai ellátottsághoz képest kétségtelenül jobb, itt két különbséget szeretnék kiemelni:

a. Jobb a felszerelés egyes nagy műszerek: infravörös spektrométerek, tömegspektrométerek, elektronmikroszkópok stb. tekintetében (elsősorban külső támogatásból).

b. Viszonylag sok a házilag épített műszer; ezt a tendenciát viszonylag bonyolult műszerek (pl. spektrométerek) esetében is megfigyelhettem. Ezt azonban nagymértékben megkönnyíti az, hogy nemcsak az egyszerű építőelemek (üvegcsapok, szelepek stb.), hanem kész elektronikus alapegységek is nagy számban és rövid határidőre beszerezhetők.

Tanulhatunk a brit szakemberektől abban a tekintetben, hogy a műszerezettséget illetően nem lépnek fel maximális igényekkel, hiszen nyilvánvaló, hogy egy-egy berendezéshez kapcsolt célműszernek nem kell a kategória csúcsteljesítményét képviselnie. Meggyőződésem, hogy szűkre szabott devizakeretünket célszerűbben fel lehetne használni több kisebb alapműszer vásárlásával, (amelyeket esetleg házilag lehetne kiegészíteni) mint azzal, ha mindenáron drága, nagy teljesítményű műszerek beszerzésére törekednénk.

Európában — a Szovjetuniót kivéve — ma kétségtelenül Nagy-Britanniában folyik a legintenzívebb kutatás a fémkatalizátorok területén. Ma már sehol se lehet olyan tendenciával találkozni, amely a nehézségeket lebecsülve a kérdésekre „végső és egyértelmű" választ keresne. Ha a természeti jelenségek túlságosan bonyolultak, a kutatót rendszerint két veszély

fenyegeti, vagy a körülményeket egyszerűsíti, vagy pedig megelégszik a bonyolult körülmények között pusztán fenomenologikus válaszokkal. A meglátogatott intézményekben véleményem szerint tudatosan igyekeztek még a legelméletibbnek tűnő vizsgálatokat is valamiképpen kapcsolatba hozni a gyakorlati élettel.

Több helyen találkoztam olyan, az utóbbi években előtérbe került témákkal, pl. zeolit-katalizátorokkal, a homogén és heterogén katalízis párhuzamos vizsgálatával amelyek célja a katalízis egyes alapvető kérdéseinek új oldalakról történő tisztázása — ugyanakkor gyakorlati jelentőségük is lehet. Tipikusak voltak a „hagyományos" katalitikus vizsgálatok: pl. fémfilmeken, sztatikus rendszerben végzett kísérletek, ami a kísérleti technika bizonyos mértékű konzervativitására is utal. Ugyanakkor azonban jellemző tendencia az egyes kérdések egyszerre két-három műszerrel történő vizsgálata (kombinált gázkromatográfia-tömegspektrometria-infravörös spektrometria stb.).

A kutatás horizontális felépítése a kutatás hatékonyságát kétségkívül kedvezőtlenül befolyásolja. Pozitív vonása azonban az előítéletektől mentes, őszinte, nyílt tudományos légkör, amely lehetővé teszi egyes témákban a különböző szakemberek alkalmi, gyümölcsöző együttműködését.

Egyértelműen megállapíthatjuk, hogy a magyar katalitikus tudománynak nincs oka szégyenkeznie brit kollégáink előtt. Saját kutatásaink rövid ismertetése mindenütt őszinte érdeklődést keltett, és a tapasztalatok fényében meggyőződésem, hogy vizsgálataink beleillenek a katalízis-kutatás jelenlegi fő vonalába. Sajnos, magyar folyóiratainkban még angol nyelven megjelenő cikkeinknek sincs kellő publicitásuk a világon. Óriási jelentősége lehet azonban egy-egy személyes látogatásnak, amely kiindulópontja lehet tartósabb, mindkét fél számára hasznos kapcsolatoknak.

A meglátogatott laboratóriumok ismertetése

Imperial College of Science and Technology

Ebben az intézetben dolgozik F. C. TOMPKINS professzor, aki a kemiszorpciós kutatások évtizedek óta kiemelkedő művelője. TOMPKINS professzor jelenleg különböző anyagok felületi potenciálját, és az elektronkilépési munkát méri reakció közben: pl. Pt-fémmel katalizált $H_2 + O_2$ reakció alatt. Másik témája adszorpciós hő mérése fémeken: ezek a mérések jórészt régebbi, kezdetlegesebb módszerekkel mért adatok érzékenyebb eljárással történő újramérése. Az adszorbeáló fémet (W, Pt, Re, Ir stb.) huzal alakban Wheatstone-hídba kapcsolják és az adszorpciós hő által okozott hőmérsékletváltozást ellenállásméréssel követik. Megfelelő, kis zajú váltóáramú erősítővel $1 : 10^5$ nagyságú ellenállásváltozást is követni tudnak.

Dr. D.W. BASSETT a fémek felületét térion-mikroszkóppal vizsgálja. A technika hátránya az, hogy maga az alkalmazott elektromos tér is befolyásolhatja a felületet: pl. a legerősebben kötött oxigénatomok nem távolíthatók el a felületről, az elektromos tér hatására azonban WO összetételű képződmények szakadhatnak le, ez okoz felületi rácshibákat. Megfigyelték, hogyan helyezkedik el más fémek felgőzölt monoatomos rétege W felületén: a felületi diffúzió aktiválási energiáját összefüggésbe hozták a felgőzölt fém d-jellegével. A Pt pl. kétatomos párokat képezett, a Ta 5—6 atomos agglomerátumokat, a Re kb. 15 atomos kétdimenziós foltokat, az Ir pedig egydimenziós, párhuzamos szálakat alkot. Megjegyzendő, hogy a térion-mikroszkópot — kereskedelmi elektromos egységek alapján — házilag készítették el.

The City University

Ezen az egyetemen R. C. PITKETHLY professzor — vendégprofesszorként — heti egy napot dolgozik. Témája fémfelületek vizsgálata kisenergiájú elektron-diffrakció (Low-Energy Electron Diffraction, a továbbiakban LEED) segítségével. A „kis" energia ebben az esetben 0 és 1000 eV között változik. Ezeket a kisenergiájú elektronokat a felületi atomrétegek visszaverik, és diffrakciós kép jön létre, amely a felületi rétegnek, ill. a rajta adszorbeált rétegnek a szerkezetére jellemző. A módszer komplex értékelésre alkalmas:

1. A diffrakciós séma egyes foltjainak fotometriás értékelése a felületi szerkezetről ad tájékoztatást.

2. A készülékhez csatlakoztatható ún. Auger-spektrométerrel meghatározható a rugalmatlanul szórt elektronok spektruma. Ez a spektrum jellemző a felület, ill. a felületen adszorbeált réteg kémiai összetételére.

3. A készülékhez csatlakoztatható quadrupól-tömegspektrométerrel megállapítható, milyen részecskék szakadnak le az elektronbombázás hatására.

Ez a műszer kereskedelmileg kapható és meglehetősen drága: mintegy 20 000 font sterling.

Kutatásaik jelen szakaszában nikkel-katalizátor vizsgálata volt a fő cél. A nikkel diffrakciós pontjai derékszögű hálózatban helyezkednek el; acetilén adszorpciója esetén a borítottságtól függően más és más módon változott a diffrakciós kép. Ennek magyarázatára feltételezték, hogy:

a. kis borítottságnál az —egyelőre nem azonosított — adszorbeált részecskék egydimenziós rendeződését figyelték meg;

b. közepes borítottságnál két-két adszorbeált részecske felváltva helyezkedett el az egyes nikkelatom-sorokon;

c. nagy borítottságnál minden felületi nikkelatomra jut egy-egy adszorbeált részecske.

Ha a nikkelt kénnel „mérgezték", a kénnek a felületi rétegben való feldúsulását figyelték meg; már kis mennyiségű felületi kén is sokkal rendezettebb adszorpciót idéz elő kis borítottságoknál is. A kísérletek lehetőséget adnak kéntartalmú nikkelből szelektív hidrogénező katalizátor előállítására.

Queen Mary College

Ez az intézmény a londoni egyetem egyik kollégiuma. Dr. J. PRITCHARD vezetésével fémek felületének vizsgálatát végzik: módszerük az elektronkilépési munka mérése, illetve infravörös spektroszkópia. Megállapították, hogy a kemiszorbeált CO részecskék nagyjából azonos IR-spektrumot mutattak hordozós nikkel, nikkelfilm és nikkel egykristály esetén. A spektrumokat reflexiós technikával veszik fel; egyidejűleg mérték pl. a Ni (100) lapján a kilépési munka változását és az IR-spektrum jellegét, a CO borítottság függvényében. A kilépési munka maximumot mutatott a borítottság függvényében; a jellemző IR-spektrumsáv magassága eddig az értékig nőtt, ennél nagyobb borítottságnál állandó nagyságú maradt, de magasabb hullámszám felé tolódott el.

The University, Hull

Ezen az egyetemen szorosabb értelemben vett katalitikus vizsgálatok folynak.

Dr. R. MOYES témája aromás szénhidrogének és deutérium cseréje fémfilmek jelenlétében. A reakciót sztatikus rendszerben, mintegy 1 Torr benzol nyomás mellett (deutérium feleslegben) vizsgálják. Az értékelést a molekulák összes kicserélődött atomjainak száma alapján végzik. A csere sebessége megközelítőleg lineáris módon függött a fém d-jellegétől. Az adszorpció és deszorpció közti időszakban a szénhidrogének általában 2 hidrogénatomja cserélődött ki. Pt-n és Pd-n azonban ez az érték az 1-hez állt közel. Megállapították, hogy a fémfilmeken (pl. Mo-filmen) adszorbeált radioaktív benzol egy része a felületről egyszerű szívatással nem távolítható el; deutériummal melegítve azonban ez a szénhidrogén is átvihető a gázfázisba.

Dr. P. B. WELLS témája elsősorban a VIIIb csoporthoz tartozó fémeken (filmeken, ill. hordozós fémeken) végzett hidrogénezés (olefinek, diolefinek, acetilének hidrogénezése). Megállapították, hogy butadiénből különböző fémeken különböző mennyiségű bután, ill. butén-izomerek keletkeznek. A VIIIb csoportban az Os-tól a Ni felé haladva mindkét irányban nő az olefinek mennyisége a paraffinok rovására: a paraffin mennyisége arányos volt a fém által okkludálható hidrogén mennyiségével. A fémek egy részén butén-1, más részén butén-2 a fő termék; az olefinösszetétel nem függ a termodinamikai egyensúlytól és független a H_2-nyomástól. Deutériummal végzett kísérletekkel igazolták, hogy a butadiénre közvetlenül is addicionálódhat 1,4-helyzetben hidrogén — ezt a mechanizmust a tankönyvek általában csak ionos addíció esetében tartották lehetségesnek. A transz- és cisz-butén-2 aránya a termékben attól függ, hogy a katalizátoron képződnek-e pi-allil-komplexek. Nikkel és kobalt kétféleképpen viselkedik; a magasabb hőmérsékleten (400° felett) redukált katalizátorok pi-allil komplexeket képeznek. Ennek oka a redukció előtti kristályszerkezetek különbségében keresendő.

Pentadién hidrogénezésénél a 3,4-addíció mindig messze meghaladta az 1,2-addíciót, ennek okát egyelőre nem ismerik.

Új téma az intézetben a homogén és heterogén katalízis közti kapcsolat keresése. Ennek során olefinek kettőskötés-izomerizálását vizsgálták a VIIIb csoport trialkil- és triaril-foszfin komplexeinek jelenlétében.

The Glasgow University

Az itteni Department of Chemistry-ben viszonylag nem nagy létszámú, de tekintélyes felületi kémiai csoport működik Dr. S. J. THOMSON, a Department vezetője helyettesének irányításával. A csoport specialitása a radioaktív nyomjelzéses kísérletek végzése, tevékenységük ezért különösen érdekes volt számomra.

A felületi kémiai csoport témái három csoportba oszthatók:

1. A kemiszorpció és a katalízis radioaktív nyomjelzéses vizsgálata (Dr. S. J. THOMSON és Dr. G. WEBB).

2. Telítetlen szénhidrogének és hidrogén közti fémekkel katalizált reakciók vizsgálata (Dr. S. J. THOMSON és Dr. G. WEBB).

3. Kemiszorpció és heterogén katalízis (Dr. K. C. CAMPBELL).

Vizsgálták a reverzibilis és irreverzibilis kemiszorpciót radioaktív nyomjelző segítségével. Megállapították, hogy ha a katalizátor felületét szén-monoxiddal telítik, majd etilént engednek a katalizátorra, az etilén tovább adszorbeálódik, anélkül azonban, hogy szén-monoxid jelenne meg a gázfázisban. Ebből arra következtettek, hogy a kemiszorpció a fémeken megy ugyan végbe, de a kemiszorbeálódott részecskék átmehetnek a hordozóra is. Hasonló következtetésre jutottak tricium-adszorpció esetén is. A hordozón kemiszorbeált hidrogén azonban nem volt aktív a hidrogén-cserében; a hordozó tehát passzív „rezervoárként" hatott. Megmérték a katalizátorok és katalizátorhordozók elektromos vezetőképességét üresen és szénhidrogénekkel borítva. Utóbbi esetben a katalizátorok vezetőképességének aktiválási energiája arra engedett következtetni, hogy a kemiszorpciókor nem elektrontranszfer, hanem protontranszfer játszódik le, tehát nemcsak gyökös, hanem ionos szorbeált részecskék is keletkezhetnek.

Teljesen újszerű kísérleti technika a katalízis vizsgálata „molekulasugárban". Ennek lényege az, hogy a meglehetősen nagy vákuumban tartott katalizátor felületére molekulanyalábot engednek ütközni. A katalizátor felületén radioaktív anyag van adszorbeálva; a reakció a molekulanyaláb és az adszorbeált anyag között játszódik le. A reakciót a gázfázis radioaktivitásának mérésével követik.

Foglalkoznak még butadién hidrogénezésének és egyidejű hidrogéncseréjének vizsgálatával, a rácstorzulások és a katalitikus aktivitás összefüggésével, és ródium-komplexek, ill. hordozós ródium katalitikus aktivitásának összehasonlításával.

A radioaktivitás mérésére különböző módszereket használnak.

Az egyetemen elektronmikroszkópos kutatás is folyik, a fő kutatási tematika grafit képződése fémkatalizátorok felületén. A munkát a katalitikus csoporttal együttműködve végzik.

Lehetőség van továbbá magmágneses rezonancia, quadrupól-rezonancia és röntgendiffrakciós mérések elvégzésére is. Elektronikus műhelyük rendkívül sok segítséget nyújt a katalízis-csoportnak is újszerű műszerek megszerkesztésében.

The University, Edinburgh

Vendéglátóm itt C. KEMBALL professzor, a Chemistry Department jelenlegi vezetője, a brit katalíziskutatásnak jelenleg talán legmarkánsabb egyénisége volt. A megtekintett intézetek közül itt volt a legnagyobb létszámú katalíziskutató csoport. Tematikájuk meglehetősen szerteágazó: fém-, oxid- és homogén katalizátorokat egyaránt vizsgálnak. Legnagyobb érdeklődéssel a bután és deutérium cseréjére vonatkozó munkákat figyeltem. Körülményeik között a krakkolás, az izomerizáció és a hidrogén csere egyidejűleg ment; a deutériumtartalmú termékek eloszlásából az egyes reakciók mechanizmusára kívánnak következtetni. Mérőműszerként kombinált gázkromatográfot és tömegspektrométert használnak, ugyanakkor az egyes csúcsokat gyors — 0,1 másodperces — letapogatással elemzik. Így derült ki, hogy a kromatográfban a hidrogén- és deutériumtartalmú termékek részben elválnak — érdekes, hogy a deuterált szénhidrogének retenciója kisebb!

Viszonylag új témájuk a zeolitokon lejátszódó katalízis vizsgálata. Dr. I. R. LEITH különböző fémtartalmú zeolitokat állított elő, és ESR-spektrometriával vizsgálta, hogy milyen formában van jelen a fém a zeolitban. Dr. H. F. LEACH nikkel-zeoliton (Ni: 10 és 60% között) vizsgálta a metil-ciklopropán → bután reakciót, valamint butének váz- és kettőskötés-izomerizációját. Izomerizációt ott is észleltek, ahol ezt tulajdonképpen csak karbóniumionok jelenlétében lehetett volna várni.

Dr. D. TAYLOR témája ipari SnO_2-Sb_2O_4 katalizátor jelenlétében lejátszódó reakciók — propilén és D_2, ill. D_2O cseréje, propilén-oxidáció — vizsgálata. Megállapította, hogy a propilénnek csak 5 hidrogénatomja cserélhető ki. Az akrolein és ^{18}O közti csere sokkal magasabb hőmérsékleten megy, mint az oxidáció, ami az elfogadott mechanizmus-elméletek felülvizsgálatát teszi szükségessé.

Dr. D. A. WHAN olefinek diszproporcionálását vizsgálja szilárd fémkarbonil-katalizátorokon. Propilénből pl. 25 °C-on 1 óra múlva egyensúlyi összetételű C_2-C_3-C_4 olefinelegy képződik. Az aktív katalizátor olyan karbonil, amely két-három molekula CO-ot elvesztett.

Új kísérleti módszer: a folyadék—folyadék elúciós kromatográfia. Ez a gázkromatográfiával teljesen analóg módszer: a folyadékok diffúzióállandója azonban kisebb, ezért a töltet

szemcseméretének 0,05 mm alatt kell lennie, a nagyobb viszkozitás miatt pedig 50—300 att túlnyomással kell a „vivőfolyadékot" a kb. 1 m hosszú oszlopon áthajtani. A detektálásra sokkal kevesebb a lehetőség, mint a gázkromatográfiában (UV-spektrum, polarográfia vagy nehézkes és érzéketlen gázkromatográfiás — elpárologtatással működő — detektor); a módszer egyetlen óriási előnye, hogy olyan anyagok elemzését is lehetővé teszi, amelyek magas forrpontjuk vagy bomlékonyságuk miatt nem párologtathatók el (pl. peroxidvegyületek).

The British Petroleum Research Centre, Sunbury-on-Thames

A Londontól mintegy 20 km-re fekvő kutató centrumot R. C. PITKETHLY professzor, a Basic Research Laboratory vezetőjének meghívására látogattam meg. A kutatás itt inkább vertikális szervezésű, mint az egyetemeken. Lényegesen tágasabb hely és több műszer áll a kutatók rendelkezésére. Az alapkutatási részleg hivatalos tematikája: „új eljárások, katalízis, új termékek, a termékek viselkedése, az ásványolaj összetétele, biológiai mechanizmusok" vizsgálata.

PITKETHLY professzor egyik fő kutatási iránya itt is a LEED vizsgálata. A kapott sémák értékelését részben úgy végzik, hogy a felületi rétegek feltételezett szerkezetét lerajzolják, a rajzot lasersugárban lefényképezik, amikor is a LEED elhajlási sémájához hasonló diffrakciós képet kapnak. Ha ezek a képek hasonlítanak a valódi LEED-képekhez, akkor feltételezik, hogy a felületi réteg szerkezete is hasonlított az ábrázolt mintához.

Vizsgálják továbbá, milyen a reformáló katalizátorokon a Pt- és H-atomok kapcsolata. Adszorbeált N_2 és N-vegyületek IR spektrumának vizsgálatával a felület szerkezetére következtetnek.

Az intézetnek nagyon nagy analitikai osztálya van: ők végzik a többi részleg számára a bonyolultabb rutinelemzéseket, de önálló analitikai fejlesztést is végeznek. Szabadalmaztatott eljárásuk pl. reform-benzinek összes aromástartalmának és szénszám szerint elválasztott naftén- és paraffintartalmának meghatározása molekulaszűrők segítségével. Saját műhelyükben akár 150 m hosszú üvegkapillárist is elő tudnak állítani. Fejlesztési részlegük többek között a fluid-kromatográfiával foglalkozik, amely eluálóként kritikus állapota feletti, „fluid" állapotú anyagot alkalmaz.

Kiterjedten alkalmazzák az infravörös-, ESR- és NMR-spektroszkópiát, valamint tömegspektrométert és a röntgen-diffrakciós elemzést: ez utóbbival az ásványolaj bonyolult komponenseinek (pl. C_{30}) szerkezetét tisztázzák.

A kutatóközpont egyéb kémiai részlegei üzemanyagok, kenőolajok, égés és égők vizsgálatával foglalkoznak; jól felszerelt műhelyük és saját számítógépük is van. Különálló részleg foglalkozik a geológiai-geofizikai jellegű kutatásokkal.

Külön kell szólni a szénhidrogénipari eljárások fejlesztéséről. Új katalizátorokat, eljárásokat először kb. 1 ml térfogatú „mikroreaktorban" próbálnak ki (ez kis térfogatú, közönséges átáramlásos reaktor). Az ígéretesebb eljárásokat nagyobb, 200 ml nagyságrendű, nyomás alá helyezhető rendszerekbe viszik át. A további fejlesztést a Process Research Department végzi. Ha az eljárás miden próbát kiállott, akkor az univerzális kísérleti üzemi rendszerbe kerül. Ez 4 reaktort tartalmaz, és gyakorlatilag mindent el lehet rajta végezni; a reaktorok nyomás- és hőállók, fűthetők, köztük a termék hűthető-fűthető, beadagolható gáz, folyadék vagy viszkózus anyag (aszfalt), recirkuláció lehetséges stb.

Kéthetes tanulmányutam természetesen nem tette lehetővé a látott tudományos problémák mélyreható tanulmányozását, de igyekeztem az egyes intézményeket és a kutatási tendenciákat minél több oldalról megismerni; és úgy érzem, általában sikerrel próbáltam meg saját munkánkat is megismertetni az érdeklődő kollégákkal.

Printed in Hungary

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki szerkesztő: Helle Mária

A kézirat nyomdába érkezett: 1971. VII. 30. — Terjedelem: 9.45 (A/5) ív

71.72233 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

СОДЕРЖАНИЕ

Доклады

Калло, Д., Детрекёи, Э., Шай, Г.: Исследование каталитической изомеризации н-бутена 237

Обзоры

Шоймоши, Ф.: Терморазложение и взрыв перхлората аммония 247

Нараи-Сабо, Г.: Использование квантовой химии в исследованиях лекарственных веществ 293

Хоркаи-Боршош, К., Хегедюш, Й. А.: Определение микроколичеств примесей в вольфраме и его соединениях 311

Новости Отделения 335

Отчеты

Паал, З.: Исследования в области катализа в Великобритании 339

CONTENTS

Lecture

D. Kalló, E. Detrekőy and *G. Schay:* Catalytic Isomerization of n-Butene 237

Reviews

F. Solymosi: Thermal Decomposition and Explosion of Ammonium Perchlorate 247

G. Náray-Szabó: Application of Quantum Chemistry in the Study of Pharmaceutical Products 293

K. Horkay-Borsós and *J. A. Hegedűs:* Determination of Trace Impurities in Tungsten and Its Compounds 311

News of the Department 335

Report

Z. Paál: Catalytic Studies in Great Britain 339

20,— Ft

TARTALOMJEGYZÉK

Előadás

Kalló Dénes, Detrekőy Emil és *Schay Géza:* *n*-Butén katalitikus izomerizációjának vizsgálata 237

Összefoglaló értekezések

Solymosi Frigyes: Az ammónium-perklorát termikus bomlása és robbanása 247

Náray-Szabó Gábor: A kvantumkémia alkalmazása a gyógyszerkutatásban 293

Horkay-Borsós Klára és *Hegedűs J. András:* Kismennyiségű idegen anyagok meghatározásáról volfrámban és vegyületeiben 311

Az Osztály hírei 335

Beszámoló

Paál Zoltán: Katalitikus kutatások Nagy-Britanniában 339

Megjelent 1971. XI. 15-én

Index: 26.497

Kémiai Közlemények

36 kötet 4

Szerkeszti
Lengyel Béla

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1971

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

36. KÖTET 4. SZÁM

BRUCKNER GYŐZŐ, CSÁKVÁRI BÉLA, POLINSZKY KÁROLY,
PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA és SZABÓ ZOLTÁN
közreműködésével

szerkeszti

LENGYEL 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, valamint magyar és angol nyelvű összefoglalással ellátva CSÁKVÁRI BÉLA, Budapest VIII., Múzeum körút 6—8. címre kell beküldeni.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára kötetenként 60 forint. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (Budapest V., Alkotmány u. 21. — Pénzforgalmi jelzőszám 215—11488), külföldi megrendelések a „Kultúra" Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalat (Budapest I., Fő utca 32. — Pénzforgalmi jelzőszám: 218—10990) útján eszközölhetők.

Kémiai Közlemények 36. kötet 1971 p. 345—359

ŐRLEMÉNYEK DISZPERGÁLÁSA FOLYADÉKOKBAN*

G. D. PARFITT

(British Titan Products Company Limited, Billingham, Teesside, Anglia)

Érkezett 1971. január 7-én

Bevezetés

Ha száraz őrleményt diszpergálunk folyadékban stabilis szuszpenzió előállítása céljából, az alábbi három részletfolyamatot különböztethetjük meg:

Nedvesedés

A száraz őrlemények aggregátumokból és agglomerátumokból állnak (primer részecskék halmazainak ez a két fajta meghatározása szokásos [1]). Ennek folytán nem csupán a külső felületek nedvesedését kell tekintetbe venni, hanem a levegő kiszorítását és a halmazok belső felületeinek nedvesedését is. Ezt a folyamatot a szilárd/folyadék peremszög ismeretében a folyadékszétterülés termodinamikai feltételeinek alapján lehet leírni [2].

Az aggregátumok és agglomerátumok dezaggregálása (letörése) primer kolloid részecskékké

Ez a részletfolyamat annál teljesebb, minél kisebb a dezaggregáláshoz szükséges munka. A befektetendő energia, amely a primer részecskéket összetartó adhéziós kötések erősségétől függ, gyakran igen nagy is lehet. Ennek az energiának a csökkentésére javasolták [3] felületaktív anyagok adagolását, a folyamat mechanizmusa azonban pontosan nem ismeretes.

A diszperzió koagulálása

Koagulálás alatt értjük a részecskeszámnak időbeli csökkenését, amelyet rugalmatlan ütközések idéznek elő. A koagulálással szembeni ellenállás, azaz a diszperzió stabilitása attól függ, hogy mekkorák a részecskék közötti van der Waals vonzóerők és a taszítóerők. Az utóbbiak elektromos töltéssel bíró részecskék esetén az egymásba merülő kettősrétegekből erednek. Kolloid

* Az MTA Kolloidkémiai Munkabizottságában 1970. június 9-én tartott előadás fordítása.

diszperziók stabilitását a Derjagin—Landau—Verwey—Overbeek- (DLVO) elmélet alapján értelmezhetjük.

Valamely száraz őrlemény diszpergálhatósága annál nagyobb, minél könnyebben lehet az őrleményt adott folyadékban szétoszlatni. A diszpergálhatóság szoros kapcsolatban van az első két részletfolyamat hatékonyságával [2, 4]. Noha elméletileg a három részfolyamat elkülönítve is tárgyalható, a kísérleti megfigyelések ilyen alapon való értelmezése nehéz, mivel a részletfolyamatok a gyakorlatban összegezetten jelentkeznek. A részletfolyamatokat befolyásoló tényezők közül igen nagy figyelmet szenteltek azoknak, amelyek a kolloid diszperziók stabilitását megszabják. Kevés rendszeres vizsgálat történt azonban magának a diszpergálhatóságnak a szóba jöhető paraméterektől való függését illetően egy adott rendszerben. Ennek jórészt az az oka, hogy igen nehéz a diszperziós folyamat során megkülönböztetni a diszpergálhatósággal és a stabilitással kapcsolatos hatásokat.

Az előadásban ismertetendő kísérleteket úgy terveztük meg, hogy az említett három részletfolyamat a lehetőséghez képest külön-külön vizsgálható, és a jelenleg elfogadható elméletek alapján értelmezhető legyen. A vizsgálatokat a szerzőnek a nottinghami egyetemen való tartózkodása alatt diplomamunkát készítő hallgatói folytatták.

Két jól definiált szilárd anyagot használtunk: Graphont (ez a Spheron 6 csatornakorom grafitizált formája), amelynek fajlagos felülete 78,9 m^2/g, valamint 28 m^2/g fajlagos felületű tiszta rutil típusú titándioxidot. A kísérletek kiterjedtek az említett két őrleménynek egy kationaktív tenzid (dodecil-trimetil-ammónium-bromid (DTAB)) és egy anionaktív tenzid (nátrium-dodecilszulfát (NaDS)) vizes oldataiban való diszpergálhatóságára.

Elmélet

Nedvesedés

Azokat a részfolyamatokat, amelyek egy szilárd testnek folyadékba merítésekor fellépnek, a legegyszerűbben úgy írhatjuk le, ha egy 1 cm élhosszúságú kocka alakú részecskét tekintünk. A nedvesedés három részfolyamatát, az adhéziós, az immerziós és a szétterüléses nedvesedést az 1. ábra mutatja, ahol az egyes részfolyamatok az (a)—(b), (b)—(c) és (c)—(d) átmeneteknek felelnek meg. A Dupré-egyenlet:

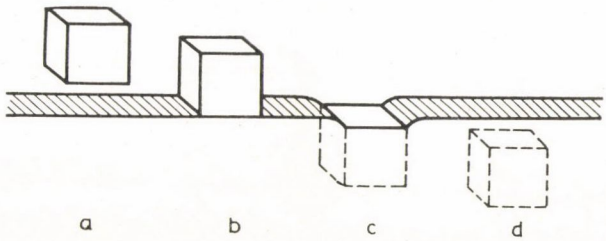
$$\gamma_{S/V} = \gamma_{S/L} + \gamma_{L/V} \cos \Theta$$

felhasználásával, ahol $\gamma_{S/V}$, $\gamma_{S/L}$ és $\gamma_{L/V}$ a határfelületi feszültségek a szilárd/gőz, szilárd/folyadék ill. folyadék/gőz határfelületeken, és Θ a peremszög,

könnyen kimutatható, hogy az egyes részfolyamatokkal kapcsolatos munkamennyiségeket a következő összefüggések fejezik ki:

$$W_a = \gamma_{S/L} - (\gamma_{L/V} + \gamma_{S/V}) = -\gamma_{L/V}(\cos\Theta + 1)$$
$$W_i = 4\gamma_{S/L} - 4\gamma_{S/V} = -4\gamma_{L/V}\cos\Theta$$
$$W_s = (\gamma_{S/L} + \gamma_{L/V}) - \gamma_{S/V} = \gamma_{L/V}(\cos\Theta - 1).$$

Feltételezzük, hogy a szilárd felület nedvesedés előtt egyensúlyban van a folyadék gőzével. A fenti egyenletek alapján következtethetünk arra, hogy az egyes részfolyamatok önként mennek-e végbe, amit az jelez, hogy a megfelelő W munka negatív. Ha W pozitív, akkor munkát kell befektetnünk.



1. ábra. Kocka alakú szilárd test nedvesítésének három fázisa. (a)—(b) adhéziós nedvesedés; (b)—(c) immerziós nedvesedés; (c)—(d) szétterülés

A fenti összefüggések alapján az alábbi következtetések vonhatók le:

I. Az adhéziós nedvesedés akkor megy önként végbe (W_a akkor negatív), ha a peremszög kisebb, mint 180°; ez a folyamat tehát mindig önként játszódik le.

II. Az immerziós nedvesedés csak akkor megy önként végbe, ha a peremszög kisebb, mint 90°.

III. A szétterüléses nedvesedés csak akkor megy önként végbe, ha a peremszög zérus; tehát ez a részletfolyamat véges peremszög fellépésekor önként nem mehet végbe.

A diszpergálás bruttó folyamatával kapcsolatos W_d munkát a három részfolyamat munkáinak összege adja:

$$W_d = W_a + W_i + W_s = 6\gamma_{S/L} - 6\gamma_{S/V} = -6\gamma_{L/V}\cos\Theta.$$

Ha a folyamatot felbontjuk a három nedvesedési lépésre, következtethetünk arra, hogy a diszpergálás valamelyik közbülső fázisa esetleg nem önként megy végbe és ennek folytán a bruttó folyamatot hátráltatja. Az a követelmény, hogy a spontán szétterülés feltétele $\Theta = 0$, magyarázza, hogy bizonyos szilárd testek pora a folyadék felszínén marad; ez esetben ugyanis a teljes bemerítéshez munkát kell befektetnünk.

Jóval nehezebb pontosan definiálni annak feltételét, hogy a folyadék behatoljon az agglomerátumok kapillárisaiba. Az a P nyomás, amely szükséges ahhoz, hogy a folyadék egy r sugarú henger alakú kapillárisba behatoljon, az alábbi kifejezéssel adható meg [5]:

$$P = -2\gamma_{L/V}\cos\Theta/r.$$

Így a behatolás csak akkor megy önként végbe (P csak akkor negatív), ha $\Theta < 90°$. Látható tehát, hogy a nedvesedési jelenségek közvetlen kapcsolatban vannak $\gamma_{L|V}$-vel és Θ-val. Annak valószínűsége, hogy a bruttó folyamat önként menjen végbe, annál nagyobb, minél kisebb Θ és minél nagyobb $\gamma_{L|V}$, a két tényező tehát ellentétes irányú befolyást gyakorol.

Az aggregátumok letörése

A diszperziós folyamat fázisai közül legnehezebb definiálni az aggregátumok és agglomerátumok szétesését finomabb egyedi részecskékké. Ez a részfolyamat természetesen csak a rendelkezésre álló felület nedvesítése után következhetik. Várható, hogy a már nedvesedett, agglomerált részecskék dezaggregálása aránylag könnyen megy végbe akkor, ha a részecskék gyenge erőkkel kapcsolódnak. Ebben a lépésben a felület töltésével és felületi feszültségével kapcsolatos hatások lesznek jelentősek.

Ahhoz azonban, hogy az aggregátumok teljesen szétessenek, esetleg az egyes kristályok kisebb részecskékké dezintegrálódjanak, külső mechanikai energia is szükséges. A gyakorlatban az őrlés hatékonysága és a megfelelő paraméterek közötti összefüggés megállapítása egy adott diszperziós folyamat kapcsán csak tapasztalati úton lehetséges. REHBINDER szerint [3, 6, 7] szilárd testek finom őrlését, amelynek során új felület létesül, jelentős mértékben megkönnyíti felületaktív anyagoknak a részecskék felületi szerkezeti hibahelyein való adszorpciója. Ezek a defektusok a szilárd felületen általában jelen vannak, de az őrlés során mint mikrorepedések képződhetnek is. A szilárd testek adszorpció következtében előálló szilárdságcsökkenését általában Rehbinder-hatás néven ismerik. Az itt közölt adatok és eme hatás között nincs közvetlen kapcsolat.

Koaguláció

Ha kolloid részecskék közelednek egymáshoz, három fajta kölcsönhatás léphet fel:

I. London—van der Waals vonzóerő;
II. töltéssel bíró részecskék esetén taszító vagy vonzó Coulomb-erők, és végül
III. szolvatációból, adszorbeált rétegekből stb. eredő taszítóerők.

Ezek az erők igen különböző eredetűek és ezért indokolt külön tárgyalásuk. Az I. és II. alatt felsorolt erők összjátéka az alapja a liofób diszperziók koagulálására vonatkozó klasszikus elméletnek, amelyet először DERJAGIN és LANDAU dolgoztak ki a Szovjetunióban [8, 9] és tőlük függetlenül VERWEY és OVERBEEK Hollandiában [10]. A III. alatt említett erők jóval kevésbé definiáltak. Feltételezzük, hogy ezek nincsenek közvetlen kapcsolatban munkánkkal, noha csaknem biztosra vehető, hogy az effektív felületi töltés pontos elhelyezkedése függ a felületaktív ionok adszorpciós rétegének szerkezetétől.

Szilárd gömb alakú részecskék között fellépő vonzás potenciális energiájának (V_A) számítására a *Hamaker-kifejezést* [11] használtuk:

$$V_A = -\frac{A}{6}\left[\frac{2}{s^2-4}+\frac{2}{s^2}+\ln\left(\frac{s^2-4}{s^2}\right)\right];$$

itt A a rendszer *Hamaker*-állandója és $s = r/a$; r az a sugarú részecskék középpontja közötti távolság. Amennyiben a részecskék között anyagi közeg van, az A állandó jó közelítéssel az alábbi összefüggés alapján adható meg:

$$A = [A_{pp}^{1/2} - A_{mm}^{1/2}]^2,$$

A_{pp}, ill. A_{mm} a részecskék, illetve a közeg *Hamaker-állandói* vákuumban. Mivel A_{pp} és A_{mm} azonos nagyságrendűek és pontos értékük nem határozható meg, a rendszerre vonatkozó összetett Hamaker-állandó (A) is legfeljebb nagyságrendi pontossággal adható meg.

A taszításból eredő potenciális energia értéke (12)

$$V_R = \frac{\varepsilon a \psi_0^2}{2} \ln [1 + \exp(-\varkappa H)],$$

ahol ε a részecskéket elválasztó közeg dielektromos állandója, ψ_0 a felületi potenciál, H a részecskék felülete közötti legkisebb távolság, $\varkappa$ pedig „a kettősréteg vastagságának" reciprok értéke.

A teljes kölcsönhatás potenciális energiájának nagyságát a két kifejezés összege adja meg:

$$V_{tot} = V_R + V_A.$$

Ezeknek az összefüggéseknek az alapján megítélhetjük az adott rendszer stabilitását, azonban a koagulálás sebességére vonatkozóan ezek az összefüggések nem adnak felvilágosítást. Tekintsük egy olyan rendszer koagulálásának kinetikáját, amelyre nézve létezik potenciális energia-gát. A koagulálás sebessége attól függ, hogy a megfelelő energiájú részecskék mekkora valószínűséggel jutnak át az energia-gáton. A problémát először FUCHS [13] tárgyalta

aeroszolokra, később pedig DERJAGIN [8] alkalmazta e meggondolásokat vizes közegű diszperziókra.

A Fuchs-féle elmélet bevezette a W stabilitási tényezőt, amely értelmezés szerint a Smoluchowski-féle gyors koagulálás sebességének a taszítóerők fellépése következtében előálló relatív csökkenése. W a potenciális energia-gát magasságával az alábbi összefüggésben van:

$$W = 2\int_{2}^{\infty} \frac{\exp\left(V_{tot}/kT\right)}{s^2}\,\mathrm{d}s.$$

A Smoluchowski-féle egyenlet azonban nem veszi tekintetbe a részecskék között nagyobb távolságban fellépő vonzóerőket. A megfelelő kifejezések bevezetésével [14] a következő egyenletet nyerhetjük:

$$W = \frac{\displaystyle\int_{2}^{\infty} \frac{\exp\left(V_{tot}/kT\right)}{s^2}\,\mathrm{d}s}{\displaystyle\int_{2}^{\infty} \frac{\exp\left(V_{A}/kT\right)}{s^2}\,\mathrm{d}s}.$$

Ebből következik, hogy $W = 1$, ha $V_{tot} = V_A$ bármely távolságra. Ha a megfelelő potenciális energia-diagramok adva vannak, pl. a DLVO-elmélet alapján, a stabilitási tényező grafikus vagy numerikus integrálással számítható. Az így nyert értékek összehasonlíthatók W kísérletileg nyert értékeivel, $W = k_0'/k'$, ahol k_0' a gyors és k' a lassú koagulálás kísérletileg nyert sebességi állandója. Az ilyen összehasonlítás alapján megítélhetjük az elméletnek a gyakorlati esetekre való alkalmazhatóságát, másrészt a megfigyelt — sokszor csak kicsiny — eltérések alapján következtethetünk arra, hogy milyen járulékos feltételezések, ill. közelítések szükségesek a potenciális energia mennyiségek pontosabb számolásához.

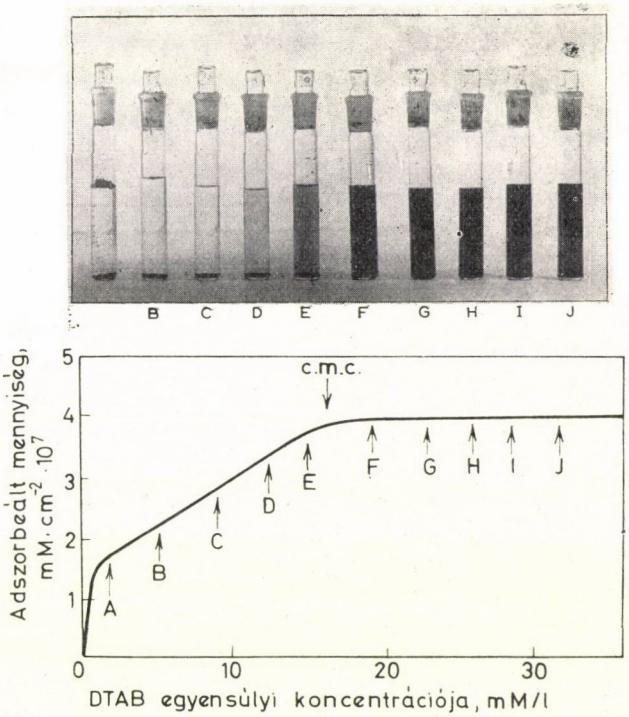
Eredmények és értékelések

Munkánkban rutil és Graphon vizes tenzidoldatokban való diszpergálásával kapcsolatban öt típusú kísérletsorozatot folytattunk:

1. a tenzid adszorpciójának meghatározása az őrlemény felületén,
2. a diszperziók zavarosságának mérése az őrleménynek tenzidoldattal meghatározott körülmények közötti keverése után,
3. a peremszög meghatározása,
4. az elektroforetikus mozgékonyság meghatározása és
5. a koagulálás sebességének meghatározása.

A kísérleti módszereket és az eredményeket más helyen részletesen közöltük [15—18]. Jelen közleményben csupán válogatott adatokat ismertetünk a fentebb kifejtett összefüggések illusztrálása céljából.

Az alkalmazott Graphon mintegy 250 Å átmérőjű egyedi részecskékből álló hidrofób por; ez az előállítás során olyan aggregátumokat képez, amelyek diszpergáláskor nem dezaggregálhatók teljesen. Tapasztalásunk szerint az ultrahang-besugárzással előállított stabilis diszperziókban mintegy 2000 Å

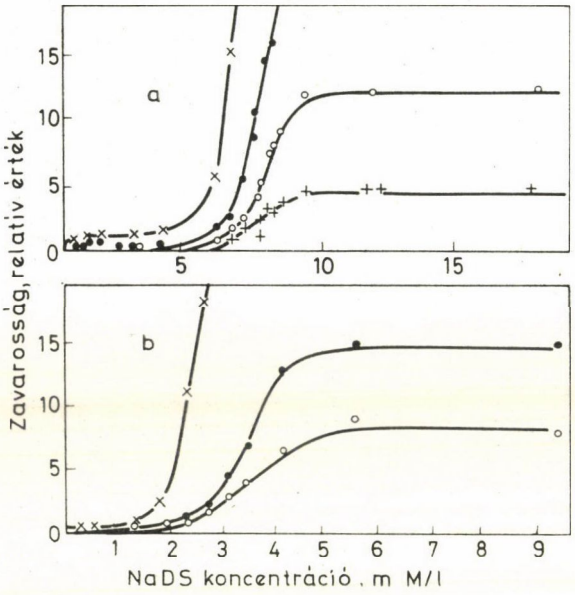


2. ábra. Adszorpció és diszpergálhatóság Graphon/vizes DTAB oldatok esetén

átmérőjű aggregátumok találhatók. Tiszta víz felületén a por úszik, azonban megfelelő töménységű tenzidoldattal nedvesíthető. A Graphonnal végzett kísérletek során a tenzideket széles koncentráció tartományban és különböző ionerősségek esetén alkalmaztuk; az utóbbi beállítására NaDS-nél NaCl-t, DTAB-nél KBr-t használtunk. A 2. ábrán látható rázóhengerek 0,1 g Graphont tartalmaznak vizes DTAB-oldatokban. A hengereket 30 órán keresztül 20 fordulat/perc sebességgel forgattuk. Az ábrából világosan kivehető az adszorbeált DTAB mennyiségének az elért diszpergálási fokkal való összefüggése. Figyelemre méltó, hogy a kezdeti meglehetősen hirtelen változás a *cmc**-nél

* Kritikus micellaképződési koncentráció.

kisebb tenzid koncentráció esetén lép fel. Az adszorpciós izotermával való összehasonlítás alapján tehát úgy tűnik, hogy nincs közvetlen kapcsolat a diszpergálás foka és az adszorpciós réteg természete között. Ugyanerre a tapasztalatra jutottunk Graphonnal végzett egyéb kísérleteink eredményei alapján is. Az is megállapítható továbbá, hogy nincs összefüggés a rendszerek koagulálásával. Azok a méréseink [15], amelyek ultrahanggal előállított diszperziók koagulálásának sebességére vonatkoznak, azt mutatják, hogy az egyszer



3. ábra. Graphon diszpergálhatósága NaDS vizes oldataiban (a) NaCl nélkül, (b) 0,02 M NaC jelenlétében. A keverés időtartama órákban: +2, ○ 5, ● 12, × 168

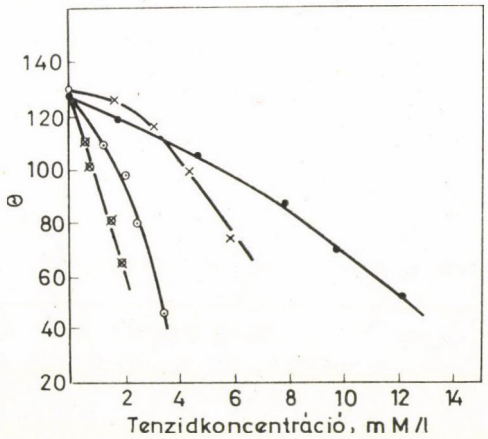
már diszpergált Graphon bármilyen koncentrációjú vizes tenzidoldatban állandó. Hasonló a helyzet sót tartalmazó oldatokban is, noha ilyenkor, legalábbis kis tenzidkoncentrációknál, a diszperziók állandósága aránylag kisebb. Az elektroforetikus mozgékonyság mérése útján kapott eredmények is azt mutatják, hogy a rendszerek zeta potenciálja még abban a koncentráció tartományban is állandó marad, amelyben a diszpergálhatóság már észrevehető módon változik. Mindezek alapján világos, hogy a Graphon diszpergálhatósága nincs közvetlen kapcsolatban a rendszer elektrokémiai tulajdonságaival.

A Graphon NaDS-oldatokban való diszpergálhatóságát, éspedig NaCl jelenlétében, ill. anélkül a 3. ábra mutatja, amelyen az egységnyi bemért súlyra vonatkoztatott zavarosság van feltüntetve különböző rázatási időknél. Hasonló diagramok adódnak DTAB esetére is. Ha a zavarosság gyorsan növekvő, közelítőleg lineáris szakaszát zérus értékre extrapoláljuk, akkor megkapjuk

az adszorbeált ionokra vonatkozó ama molekuláris felületigényt, amelynél a diszpergálhatóság hirtelen változik. Ez az érték 46 ± 1 Å^2 a DS^- ionra és 52 ± 1 Å^2 a DTA^+ ionra.

Az adatok azt mutatják, hogy a Graphon diszpergálhatósága közvetlenül kapcsolatos a felület hidrofil jellegével, amelyet viszont az adszorbeált tenzidionok befolyásolnak.

Fentebb kifejtettük, hogy a szilárd test külső felülete önként végbemenő nedvesedésének előfeltétele az, hogy a peremszög zérus legyen. Por esetében tekintetbe kell vennünk a folyadéknak a szűk kapillárisokba való behatolását is, amely az elmélet szerint csak akkor önként végbemenő folyamat, ha $\Theta < 90°$.

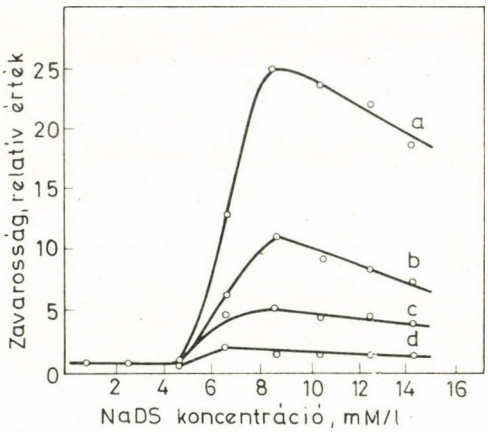


4. ábra. DTAB (●) és NaDS (×) vizes oldatainak peremszöge Graphon felületen. Sóhatás: 0,1 M KBr a DTAB oldatban (⊙), 0,1 M NaCl a NaDS oldatban (⊗)

Ezt az elméleti követelést közvetlen kísérleti eredményeink is alátámasztják (4. ábra). Látható, hogy a Graphon diszpergálhatósága valóban akkor nagymértékű, ha a fenti feltétel teljesül.

A diszpergálhatóságnak a peremszöggel való kapcsolata kísérleteink alapján tehát egyértelműen bizonyított. A rendszer elektrokémiai tulajdonságai és a diszpergálhatóság között azonban nincs egyértelmű összefüggés. A már diszpergált Graphon-részecskék szuszpenziója hosszú ideig állandó, legfeljebb csak igen lassú koagulálás megy végbe s a rendszer stabilitását közvetlen kapcsolatba lehet hozni a zeta-potenciál értékével. Kimutattuk [15], hogy a koagulálást igen pontosan lehet értelmezni a DLVO-elmélettel.

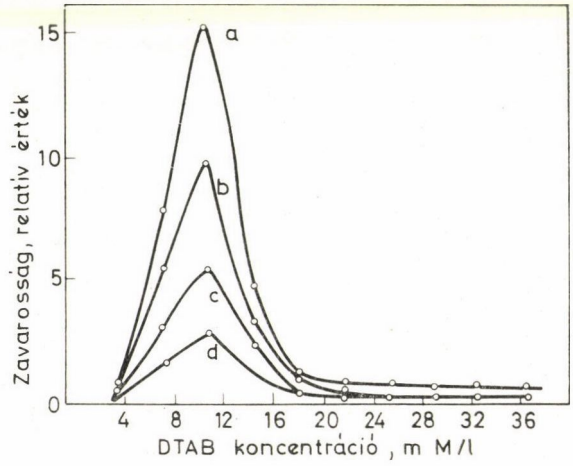
A nagy tisztaságú rutilt desztillált titán-tetraklorid hidrolízise, majd ezt követő — 450°-os levegőn való — szárítása útján állítottuk elő. A termék, amelynek fajlagos felülete 28,0 m^2/g, mintegy 1000 Å hosszú és mintegy 500 Å széles kristályokból áll, amelyek alkalmas körülmények között egyedi részecs-



5. ábra. Rutil diszpergálhatósága NaDS vizes oldataiban. Felkeverések száma: (a) 5000, (b) 1000, (c) 200, (d) 100

kék formájában is diszpergálhatók. Jelen munkánkban mintegy 5,5 pH-jú vezetőképességű vizet használtunk és megállapítottuk, hogy ennél a pH értéknél mind az NaDS, mind a DTAB adszorpciója egészen a cmc kétszeresének megfelelő töménységig igen kicsiny; az adszorpció a cmc-nél maximumot ér el, ahol is az adszorbeált iononkénti molekulafelület mintegy 250 Å^2.

A diszpergálási folyamat hatékonyságának az NaDS, illetve a DTAB koncentrációjával való változását az 5., ill. 6. ábra mutatja. Az NaDS-re vonatkozó görbék nagyon hasonlóak a Graphon esetében nyert görbékhez annyiban,



6. ábra. Rutil diszpergálhatósága DTAB vizes oldataiban. Felkeverések száma: (a) 1000, (b) 500, (c) 200, (d) 100

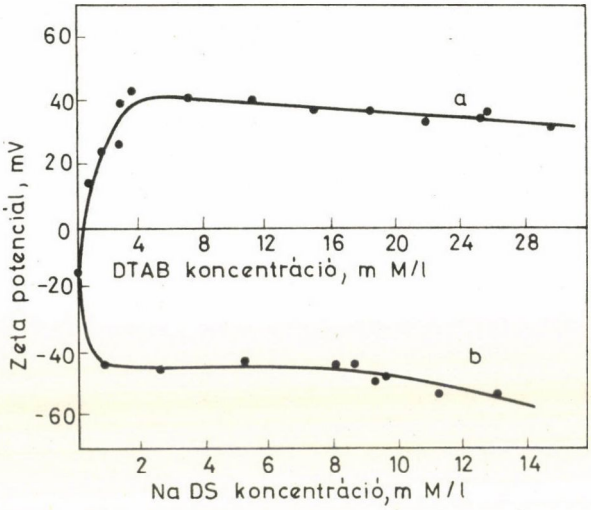
hogy a keletkező diszperzió zavarossága mintegy 4 mM koncentráció felett hirtelen megnő. Nehéz ezt a változást az adszorpcióval közvetlen kapcsolatba hozni, mivel a NaDS adszorpciója igen kicsiny; mindazonáltal úgy tűnik, hogy az adszorpció ugyanabban a koncentráció tartományban növekszik, mint a zavarosság. Kis koncentrációknál, ahol diszpergálás nincs, a rutil kiflotálódik. Növekvő koncentrációval a kiflotált rutil mennyisége olyan mértékben csökken, amilyen mértékben a szuszpendálva maradt mennyiség növekszik. A rutil a habot több mint 6 hónapon keresztül stabilizálta. A DTAB-re vonatkozó görbékből látszik, hogy a diszpergálási folyamat hatékonysága mintegy 11 mM töménységnél a legnagyobb. Ennél nagyobb koncentráció esetén a rutil legfeljebb 18 órán át marad diszpergálva. Az effektus alacsony koncentrációknál hasonló ahhoz, amit az NaDS esetén tapasztaltunk, azzal a különbséggel, hogy a rutilszemcsék 3 mM-nál kisebb koncentrációjú oldatokban az edény falához tapadtak. 7 mM-nál kisebb koncentrációjú DTAB-oldatokban a rutil kiflotálódik, éspedig annál kisebb mértékben, minél jobban növekszik a diszpergált mennyiség. A kationaktív tenzid habját a rutil sokkal kisebb mértékben stabilizálja, mint az anionaktív tenzid.

Munkánk során megmértük a tenzidoldatok peremszögét sima rutil felületen, amelyet hasítással hoztunk létre. A víz a tiszta rutil felületen spontán szétterül, azonban már igen kis töménységű (<1 mM) tenzidoldat peremszöge DTAB esetén 104°-ra, NaDS esetén pedig 101°-ra növekszik. Ha a tenzid koncentrációja nagyobb annál az értéknél, amelynél a rutil por diszpergálhatósága nagy mértékben növekszik, a peremszög DTAB esetén 90°-ra, NaDS esetén pedig 70°-ra csökken és a cmc-nél nagyobb koncentráció-tartományban zérus felé tart. A diszpergált rutil zeta potenciáljának a tenzid oldatok töménységétől való függését mutatja a 7. ábra. Tiszta vízben a rutil zeta-potenciálja kis negatív érték (−17 mV) megegyezésben azzal, hogy a zeta-potenciál 4,5 pH esetén válik zérussá, amely pH érték valamivel alacsonyabb a felhasznált víz pH-értékénél. DTAB hozzáadására a zeta-potenciál előjelet vált és FUERSTENAU megállapítása szerint [19] a zérus zeta-potenciálhoz tartozó koncentráció megfelel annak a koncentrációnak, amelynél a peremszög maximális értékű. Esetünkben 4 mM DTAB koncentrációnál a zeta-potenciál + 41 mV-nyi maximális értéket ér el, a koncentráció növelésével pedig lassan csökken. NaDS esetén a zeta-potenciál kezdetben − 43 mV-ig növekszik, majd a cmc-ig állandó marad, ennél nagyobb koncentrációknál pedig tovább nő.

Ha a rutil 4,5 mM-nál nagyobb töménységű NaDS oldatban diszpergálódott, a diszperzió stabil marad, amint azt az 5. ábra zavarosság-görbéi mutatják. Ily módon a diszpergálhatóságnak 4—5 mM koncentrációnál beálló növekedése közvetlen kapcsolatba hozható a rendszer nedvesedőképességében beálló kritikus változással, és úgy tűnik, hogy ezt koagulációs hatások jelentős mértékben nem zavarják. DTAB esetében azonban 11 mM-nál nagyobb töménységű oldatban a diszperzió állandósága csökken; mivel ebben a tartományban

a nedvesedőképesség megfelelő ($\Theta < 90°$), a jelenséget csak a bekövetkező koagulálás alapján értelmezhetjük.

A vizes DTAB oldatokban diszpergált rutilra vonatkozó stabilitási tényező kísérletileg nyert értékeit különböző koncentrációk esetében összehasonlítottuk azokkal az elméleti értékekkel, amelyeket a DLVO-elméletből számítottunk. E számításokban a rutil vizes közegre vonatkozó, FOWKES által megadott [20] Hamaker-állandóját ($8 \cdot 10^{-13}$ erg) használtuk. A számítás

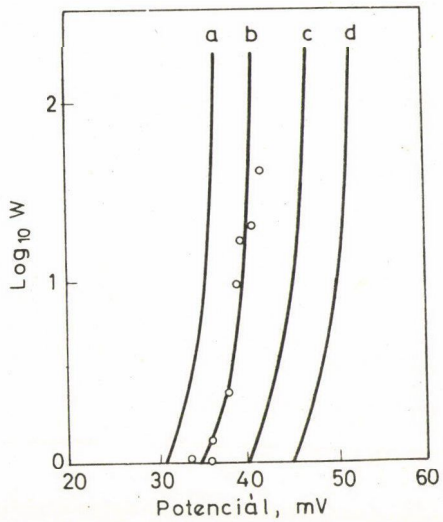


7. ábra. Rutil zeta-potenciálja (a) DTAB és (b) NaDS vizes oldataiban

során egyrészt azzal a feltételezéssel éltünk, hogy a taszítóerők számításánál a Stern-potenciál helyett a zeta-potenciál használható, másrészt, hogy az adszorbeált réteg vastagságának hatása elhanyagolható. Összehasonlítva az elméleti görbéket, amelyeknek lefutása függ a részecskesugártól, a kísérleti pontokon átfektethető görbékkel, a rendszerre vonatkozó effektív részecskesugár 1000 ± 200 Å-nek adódott, ezért további számításainkban 1000 Å értékkel számoltunk. Ez kielégítően egyezik azzal az értékkel (1200 Å), amely megfelelőnek adódott a nem vizes közegű rendszerek stabilitásának magyarázatára. Az effektív Hamaker-állandót úgy határozhatjuk meg, ha a kísérleti pontokat összehasonlítjuk azokkal az elméleti görbékkel, amelyeket a Fowkes-féle érték tartományába eső különböző fiktív Hamaker-állandók tekintetbevételével nyerünk. Erre vonatkozó jellemző diagramot mutat a 8. ábra, amelyből az elmélet és a kísérlet kitűnő egyezése vehető ki. Az adszorbeált réteg vastagságának szerepét e számítások során annál is inkább elhanyagolhatónak tekintettük, mivel ebben a tartományban az adszorpció csak igen kis mértékű. Látható, hogy a Hamaker-állandó $A = 1 \cdot 10^{-12}$ erg értéke esetén kapjuk a

kísérleti adatokkal való legjobb megegyezést. Ha az energia értékek számítása során mintegy 5 Å vastagságú adszorpciós réteget is tekintetbe veszünk, akkor a legjobb egyezést eredményező érték $A = 1{,}6 \cdot 10^{-12}$ erg.

Igen tanulságos a DTAB oldatokban diszpergált rutilra vonatkozó nedvesedési, stabilitási és diszpergálhatósági vizsgálatok eredményeit ugyanabban az ábrában feltüntetni (9. ábra). Így nyilvánvalóvá válik annak célszerűsége,



8. ábra. A stabilitási tényező kísérleti és elméleti értékeinek összehasonlítása 1000 Å részecskesugár esetén. A Hamaker-állandó értéke (a) $8 \cdot 10^{-13}$ erg, (b) $1 \cdot 10^{-12}$ erg, (c) $1{,}5 \cdot 10^{-12}$ erg, (d) $2 \cdot 10^{-12}$ erg

hogy a bruttó diszperziós folyamatot mint egy három részfolyamatból álló változást tekintjük. Kis koncentrációban (< 4 mM) a diszpergálást elsősorban a peremszög nagy értéke hátráltatja, míg 12 mM-nál hagyobb töménységű oldatban a diszpergálás hatásfokának csökkenése (esetleg a diszpergálás teljes elmaradása) annak tulajdonítható, hogy a stabilitás csökken, az ionerősség

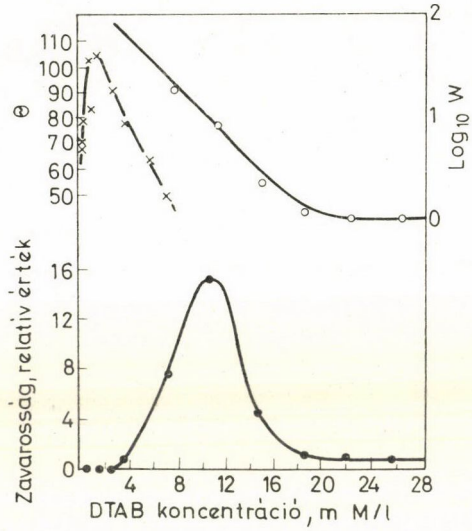
1. táblázat

Összefüggés a peremszög és a tenzid diszpergálási határkoncentrációja között

Rendszer	Konc. (mM)	Peremszög
Graphon/NaDS/víz	5	90°
Graphon/DTAB/víz	9,5	73°
Graphon/NaDS/0,1 M NaCl ..	0,8	104°
Graphon/DTAB/0,1 M KBr ..	3	65°
Rutil/NaDS/víz	4	70°
Rutil/DTAB/víz	2,5	90°
Spheron 6/DTAB/víz	8	70°

jelentős mértékű növekedése és a zeta potenciál csekély mértékű csökkenése összhatásaképpen.

Az ismertetett kíslérletekből világos, hogy noha az adszorpciós adatok annyiban nagy jelentőségűek, amennyiben a folyamatot megszabó valamennyi paraméter függ az adszorbeált tenzid mennyiségétől, mégsem állapítható meg közvetlen összefüggés a diszpergálhatóság és az adszorpció között. Mindazonáltal a peremszög értéke és az a határkoncentráció, amely alatt a diszper-



9. ábra. A diszpergálhatóság, állandóság és nedvesedőképesség kapcsolata rutil—DTAB—víz rendszerek esetén. Zavarosság (●), stabilitási tényező (○) és peremszög (×)

gálás megnehezül, korrelációban vannak. Célszerű összehasonlítani a rutilra és Graphonra nézve nyert adatokat avégből, hogy a peremszög egy olyan átlagos kritikus értékéhez jussunk, amely alatt a diszpergálhatóság jelentősen megnő. Ezeket az adatokat mutatja az 1. táblázat. A táblázatból látható, hogy a peremszög átlagos kritikus értéke $80 \pm 12°$, jó megegyezésben egy hipotetikus hengeralakú kapillárisba történő folyadékpenetrációt biztosító 90°-os elméleti értékkel. Feltűnő, hogy a diszpergálhatóság független a zeta-potenciál nagyságától. Az a következtetés is levonható, hogy a nyert stabilitási adatok a DLVO-elmélet alapján értelmezhetők, továbbá, hogy ezekben a számításokban a zeta-potenciál még vastag kettősrétegek esetén is alkalmas számítási paraméter.

A szerző köszönetét fejezi ki Dr. N. H. PICTONnak és Dr. D. G. WHARTONnak a jelen munkában ismertetett kísérletek elvégzéséért, és köszönetet mond a Research Association of British Paint, Colour and Varnish Manufacturers-től (N. H. P.-nek), valamint az Acheson Industries (Europe) Ltd.-től (D. G. W.-nek) nyújtott anyagi támogatásért.

Összefoglalás

Graphon- és rutil-őrlemények ionos tenzidek vizes oldataiban való diszpergálhatósága, valamint a létesült diszperziók állandósága szempontjából szóba jöhető tényezők (tenzidadszorpció, nedvesíthetőség, elektroforetikus mozgékonyság, koagulációsebesség) szerepét tanulmányozva megállapítást nyert, hogy a diszpergálás részletfolyamatai közül a nedvesíthetőség az elsődleges. Állandó diszperzió csak olyan töménységű tenzidoldatban keletkezik, amelynek peremszöge a kérdéses felületen nem nagyobb 90°-nál, azaz a nedvesítési feszültség pozitív.

Summary

Measurements of solid/liquid adsorption, wettability, electrophoretic mobility and rate of coagulation in powder/aqueous ionic surfactant solution systems (powder: Graphon and rutile) show the wettability to be the most important factor for both dispersibility of the powder and stability of the dispersion formed. Stable dispersions can be only obtained if the solid/liquid contact angle does not exceed 90°, i.e. the wetting tension must have a positive value.

IRODALOM

1. Gerstner, W., J. Oil and Colour Chem. Assoc., **49**, 954 (1966)
2. Parfitt, G. D.: Dispersion of Powders in Liquids. Elsevier, London 1969, Chap. 3
3. Rehbinder, P. A., Colloid J. U.S.S.R. **20**, 493 (1958)
4. Parfitt, G. D., J. Oil and Colour Chem. Assoc. **50**, 822 (1967)
5. Adamson, A. W.: Physical Chemistry of Surfaces. 2nd Edition, Interscience, New York 1967, p. 475
6. Rehbinder, P. A., Likhtman, V. I., Proc. 2nd Int. Congress on Surface Activity, Butterworths, London, **3**, 563 (1967)
7. Shchukin, E. D., Rehbinder, P. A., Kolloidn. Zhurn. **20**, 601 (1958)
8. Deryaguin, B. V., Trans. Faraday Soc. **36**, 203 (1940)
9. Deryaguin, B. V., Landau, L. D.: Acta Physicochim. U.S.S.R. **14**, 633 (1941)
10. Verwey, E. J. W., Overbeek, J. Th. G.: Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. Elsevier, Amsterdam 1948
11. Hamaker, H. C., Physica **4**, 1058 (1937)
12. Vö. 10, p. 139
13. Fuchs, N., Z. Physik. **89**, 736 (1934)
14. McGown, D. N. L., Parfitt, G. D., J. Phys. Chem. **71**, 449 (1967)
15. Parfitt, G. D., Picton, N. H., Trans. Faraday Soc. **64**, 1955 (1968)
16. Greenwood, F. G., Parfitt, G. D., Picton, N. H., Wharton, D. G., Adv. in Chem. Series No. **79**, 135 (1968)
17. Parfitt, G. D., Wharton, D. G., Proc. Brit. Ceramic Soc., 13 (1969)
18. Parfitt, G. D., Wharton, D. G., J. Colloid Interface Sci., sajtó alatt
19. Somasundaran, P., Fuerstenau, D. W., J. Phys. Chem. **70**, 90 (1966)
20. Fowkes, F. M., Ind. Eng. Chem., **56**, 40 (1964)
21. McGown, D. N. L., Parfitt, G. D., Discussions Faraday Soc., **42**, 225 (1966)

Fordította:
Wolfram Ervin

Kémiai Közlemények 36. kötet 1971 p. 361—389

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉSEK

HIDROPEROXIDOS EPOXIDÁCIÓ

DANÓCZY RICHÁRDNÉ, GÁL DEZSŐ a kémiai tudományok doktora, HAJDU PÉTER, KENDE IMRE a kémiai tudományok kandidátusa, KROÓ ERIK, NÉMETH ANDRÁS a kémiai tudományok doktora, SÜMEGI LÁSZLÓ és VASVÁRI GÁBOR

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

Érkezett 1971. január 2-án

1. Az újabb epoxidációs eljárások technológiai fejlődése

1969 elejéig a C_3—C_4 epoxidok előállítása lényegében a jól ismert klórhidrines technológiával valósult meg. Bár az etilén-oxid direkt oxidációval történő előállítása már ismert volt, az oxidációs epoxid előállítások inkább csak a kutatás tárgyát képezték. E kutatások részletei főleg szabadalmi bejelentések alapján váltak ismertté.

A kutatások és a bejelentett szabadalmak négy különböző technológiai irányzatot képviselnek:

1.1. Gázfázisú direkt oxidáció levegővel és oxigénnel

1.2. Folyadékfázisú direkt oxidáció levegővel és oxigénnel

1.3. Oxidáció perecetsavval és hidroperoxiddal

1.4. Elektrokémiai eljárások

Bár a negyedik irányzat már nem oxidációs eljárás, a klasszikus klórhidrines eljárással ellentétben, újszerű ipari megvalósítás lehetőségét biztosítja.

Gázfázisú direkt oxidáció levegővel és oxigénnel

Ezen eljárás szorosan kapcsolódik az etilénoxid előállításához, a hozam propilénoxidra vonatkoztatva azonban még szabadalmi leírásokban sem haladja meg a 30%-ot. Emellett sok a melléktermék, elsősorban hangyasav, ecetsav és acetaldehid.

Az irodalmi adatok alapján megállapítható, hogy a propilén és a butén katalitikus oxidációja nem epoxidok, hanem főleg más oxigéntartalmú vegyületek, mint akrolein, malein-savanhidrid előállítására vezetett [7, 8, 9, 10, 11].

Folyadékfázisú direkt oxidáció levegővel és oxigénnel

Ezen eljárások fontosabb módozatai az 1. táblázatban találhatók. Itt az oldószer megválasztása a melléktermékek arányának megváltoztatását eredményezheti, ugyanakkor azonban, mint újabb technológiai paraméter, bonyo-

lultabbá tette a folyamat tisztázását. Az irodalmi hozamok feltehetően csak az át nem alakult propilén visszakeringetésével érhetők el.

1. táblázat

Az eljárást kidolgozó vállalat	Táp	Oldószer és katalizátor	Hőmérséklet, nyomás	Propilén oxid-hozam-%	Főbb melléktermékek	Irodalom
Institut Français du Pétrole	propilén/levegő v. O_2 + iners	benzol + + Na_2CO_3	50—200 C° 2—5 atm	27	propilén-glikol	12
Distillers	propilén/O_2	benzol	160 C°	33	ecetsav, hangyasav	13, 14
Shawinigan	propilén/O_2 + + iners	klór-benzol + + aceton (Co és Mosók)	150 C° 47 atm	62	CO_2, ecetsav	13
Monsanto	propán + + propilén v. propilén/levegő, v. O_2	poliacilészterek, acetofenon, metil-acetát	150—250 C° 50 atm	44	ecetsav	15, 16 17, 18
Escambia	propilén/levegő	benzol				19
Osaha Soda	propilén/levegő v. O_2	(Si-vegyület katalizátorok)		5,6	glikol	20

Oxidáció perecetsavval és hidroperoxiddal

Az eljárás az előbbiekhez képest lényegesen kedvezőbb eredményekhez vezetett.

A hozam epoxidra vonatkoztatva megnőtt, az oxidáló ágensből azonban az epoxiddal egyenértékű mennyiségben melléktermék keletkezik. Az eljárások egy része oxidáló komponensként perecetsavat használ. Ez azzal a hátránnyal jár, hogy saválló szerkezeti anyagot kell alkalmazni.

Nem jelentkezik ez a korróziós probléma a peroxidos oxidációnál. Ikertermék itt is képződik, de a melléktermékképződés kisebb mértékű. Ezt az eljárást a HALCON Int. dolgozta ki és számos szabadalommal védi. Az eljárás lényege, hogy először levegővel vagy oxigénnel, katalizátor, illetve iniciátor jelenlétében alkil- vagy arilhidroperoxidot állítanak elő, majd egy másik reaktorban ezzel oxidálják az olefint, ugyancsak katalitikusan, epoxiddá. A hidroperoxid ezalatt alkohollá redukálódik. Az alkohol vagy közvetlenül, vagy további átalakítással értékesíthető. Az eljárás további részletei elsősorban a VII. Kőolajipari Kongresszuson elhangzott előadásból [26] és szabadalmi leírásokból [25, 27—42] ismertek. Ezekből az tűnik ki, hogy 2 : 1 hidroperoxid—olefin arány, 100—180 C° hőmérséklet, továbbá olyan nyomás, amely folya-

dékfázisú reakcióelegyet biztosít, valamint katalizátorként molibdénnek a reagensben jól oldódó vegyületei — hidroperoxidra vonatkoztatva 0,01 súly%-ban — a legelőnyösebbek. Előbbieken kívül azonban a szabadalmi igénypontokban e jellemzők széles skálája van felsorolva, így pl. katalizátorként Ti, V, Cr, Se, Zr, Nb, Mo, Te, Ta, W, Re, U fémek és ezek szerves vegyületei, oxidjai, kloridjai, fluoridjai, foszfátjai, szulfátjai stb.

A reakció nemcsak szakaszosan, hanem folyamatosan is végezhető akár tank-, akár csőreaktorban, ha a telítetlen szénhidrogén—hidroperoxid reagens arány a reakciózónában mindig nagyobb, mint a bevezetés helyén [56].

Az eljárás gazdaságosságának egyik lényeges pontja az ikertermék értékesítése. Az első szabadalmak alapján etil-benzolból kiinduló hidroperoxid-előállítás és ennek megfelelően fenil-metil-karbinol, illetve ennek dehidrogénezésével sztirol ikertermék kinyerése látszott a gazdaságos megoldásnak. Újabb szabadalmak egy másik oxidáló ágensre utalnak: izo-butánból előállított tercier-butil-hidroperoxidra, amelyből izobutil-alkohol lesz.

Az eljárás főbb jellemzőit a 2. táblázatban ismertetjük. A táblázatban felsorolt kutatások eddig 4 termelő üzem építésében realizálódtak.

2. táblázat

Az eljárást kidolgozó vállalat	Táp	Oldószer és katalizátor	Hőmérséklet, nyomás	Propilén-oxid hozam %	Főbb melléktermékek	Irodalom
Shawinigan	propilén + + acet-aldehid/O_2 + N_2	etil-acetát ($CoCl_2$)	100—140 C° 21 atm	45	ecetsav, metil-formiát	13
Celanese	propilén + + acet-aldehid/O_2				ecetsav	21
ICI	olefin + aldehid/O_2 + N_2	propilén glikold-acetát (Co-naftenát)	100 C° 80 atm	35	ecetsav, észterek	22
EMANUEL (SzUTA Kémiai Fiz. Int.	propilén + + acet-aldehid/levegő	(Co-vegyületek)			ecetsav	23
Halcon	propilén + + etil-benzolhidroperoxid, v. *terc.*-butil-hidroperoxid	etil-benzol v. *terc.*-butanol (Mo-naftenát)	90 C°	94	metil-fenil-karbinol v. *terc.*-butanol	25—42
Hüls	propilén + + aril-hidroperoxid	Mo-acetil-acetonát, v. Ni(II)-acetil-acetonát				54
Pet	propilén + + *izo*-propil-alkohol			90—95	aceton	43, 44

Elektrokémiai eljárás

Az elektrokémiai eljárás lényege az, hogy sóoldatot elektrolizálnak, és az anód közelében propilént vezetnek be. A keletkezett klór a vizes közegben oldódik és a propilénnel klór-hidrint ad. Ezt az anódhoz áramoltatják, ahol a nagy hidroxilkoncentráció mellett, propilén-oxidra és sósavra bomlik. Az eljárás kísérleti stádiumban van, a KELLOG [45], BAYER [46, 47, 48] és PULLMAN [49] cégek dolgoznak fejlesztésén.

A fenti rövid irodalmi összefoglalás alapján is már megállapítható, hogy mind a technológiai jellemzőket, mind pedig az üzemi megvalósítás tényeit is figyelembe véve, a hidroperoxidos epoxidáció látszik a legmegfelelőbb eljárásnak.

2. A hazai megvalósítás lehetőségei

C_3—C_4 *igény*

Az 1. fejezetben mondottakból kiindulva a hidroperoxidos eljárásra két változatot állítottunk össze az oxidáló anyag függvényében.

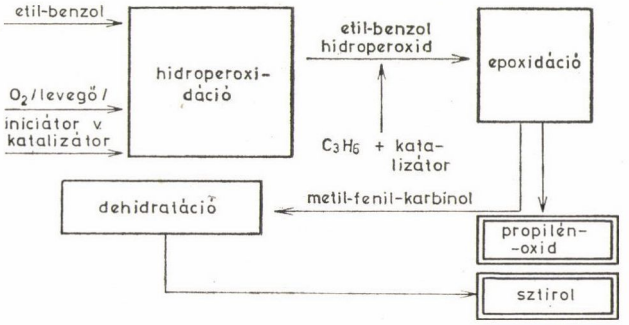
3. táblázat

1. változat		*2. változat*	
Megnevezés	Mennyiség et/év	Megnevezés	Mennyiség et/év
Nyersanyag			
propilén	7,5	propilén	7,5
etil-benzol	27,5	*izo*-bután	30,0
Termék			
propilén-oxid	10,0	propilén-oxid	10,0
Ikertermék			
metil-fenil-karbinol	27,5	*terc*-butanol	22,0
Végső ikertermék			
sztirol	25	*izo*-butilén	16,5

A számításhoz felvett 10 000 t/év kapacitás már gazdaságos üzemméret, és tekintettel a propilén-oxid rohamosan fejlődő felhasználási területeire (pl. poliuretánhab) várható, hogy a hazai igény az 1985-ig terjedő időszakban erre az értékre felnő. A kétféle változat nyersanyagai a távlati tervek szerint ugyancsak rendelkezésre fognak állni. Az ikertermékek közül a sztirol az, amelyre a hazai igény a jelentősebb. E szempontok figyelembevételével kezdtük meg kutatásainkat. Amennyiben a hazai megvalósítás igénye időközben más változat felé tolódnék el, jelenlegi ismereteink alapján úgy véljük, hogy a kutatási eredmények azokra is jól felhasználhatók lesznek.

3. A hidroperoxidos epoxidáció folyamatsémája és az eljárás szakaszos jellegéből folyó következtetések

A szabadalmi adatokból és a megvalósulás alatt álló technológiai eljárások rövid leírásából világos, hogy a hidroperoxidos epoxidáció esetében jellegzetesen szakaszos folyamatról van szó, amit sematikusan az 1. ábrában tüntetünk fel. (Egyszerűség kedvéért az etil-benzol és propilén rendszert ábrázoltuk, az elv azonban magától értődően más rendszerekre is azonos módon érvényesül — a melléktermékek kivételével.)



1. ábra

Amennyiben a nyersanyagok rendelkezésre állanak és előállításuk nem igényel külön folyamatot, akkor az eljárás három főbb szakaszra bontható:

1. A kiindulási szénhidrogén hidroperoxidációja.

2. A telítetlen vegyület epoxidációja a nyert hidroperoxid segítségével és a megfelelő katalizátor jelenlétében.

3. A kapott melléktermékek további feldolgozása.

A sémából minden további nélkül belátható, hogy eltérően a hidroperoxidációs (1.) és az epoxidációs (2.) szakasztól a 3. szakaszra vonatkozóan általános törvényszerűségek nem vizsgálhatók, mert ez utóbbi kizárólagosan a kiindulási szénhidrogén függvénye és változtatva a hidroperoxid alapanyagát, más és más jellegű melléktermékfeldolgozást kell alkalmazni. E feldolgozás egyébként is rendszerint jól ismert eljárás szerves-technológiai szempontból, mint például a metil-fenil-karbinol dehidratációja sztirollá.

E tények alapján indokoltnak látszik, hogy a jelen irodalmi feldolgozás az 1. és 2. szakaszokra korlátozódik.

A megfelelő katalizátorok mindkét szakaszban döntő szerepet játszanak, ezért az egyes szakaszok vizsgálatánál részleteiben térünk ki a katalizátoralkalmazás lehetőségére, azzal az egyetlen korlátozással, hogy csupán homogén katalizátorok hatását ismertetjük. E korlátozást nem csupán és nem is elsősorban elméleti szempontok indokolják, sokkal inkább a technológiai gyakorlat által diktált előnyök.

4. Nem katalitikus hidroperoxid előállítás kinetikája és mechanizmusa

Kinetikai model

A BACH által megfogalmazott peroxidációs elméletnek megfelelően [1] az oxigén az oxidálandó anyaghoz molekulárisan kapcsolódik. Később BODENSTEIN és HINSHELWOOD nyomán alakult ki a láncreakció-elmélet első megfogalmazása. Ennek továbbfejlesztéseképpen 1931-ben SZEMJONOV kidolgozta a degenerált elágazású láncreakciók — ezek közé tartoznak többségükben a szerves oxidációs folyamatok — elméletét.

Az alacsony hőmérsékletű, folyadékfázisú szénhidrogén-oxidációval kapcsolatban EMÁNUEL *és munkatársai* nagyszámú érdekes eredményt tettek közzé [2], amelyek már lehetőséget biztosítanak egy kinetikailag tárgyalható mechanizmus-model felállításához.

Munkaközösségünk az irodalmi adatok tanulmányozása, valamint eddig végzett kísérletei alapján egy olyan mechanizmussémát állított fel, amely a számbajöhető elemi lépések mindegyikét tartalmazza. A séma kialakításában az alapvető kiindulási feltétel az volt, hogy az egyes elemi lépések termodinamikailag ne legyenek ellentmondásosak.

A sémában szereplő reakciók 4 csoportba oszthatók:

1. Molekulák gyököket eredményező kölcsönhatása, azaz iniciálási lépések (2 reakció),

2. Gyökök és molekulák kölcsönhatása, ami láncfolytatást (esetleg elágazást) eredményez (14 reakció),

3. Molekulák gyökökre történő bomlása, azaz jelen esetben a degenerált elágazáshoz vezető lépések (4 reakció),

4. Gyökök molekuláris termékekhez vezető kölcsönhatása, azaz lánctörési lépések (10 reakció).

A séma nem tartalmazza a külső iniciálás hatására bekövetkező lépéseket (bevitt iniciátor bomlása, sugárzás hatására létrejövő iniciálás stb. ...), a katalitikus elemi lépéseket, valamint az epoxidációs reakciókat.

E séma természetesen túlméretezett több szempontból is. Részben azért, mert adott vizsgálati körülmények között viszonylag nagyszámú elemi lépés „kiszűrhető", azaz — sebességi állandójuk értéke vagy a koncentrációviszonyok következtében — elhanyagolhatóvá válik. Ugyanakkor ilyen nagyszámú elemi lépés matematikai kezelése is reménytelennek tűnik.

Hangsúlyozni kívánjuk ugyanakkor, hogy az irodalomban szokásos eljárások (5—6 lépéses mechanizmus alapulvétele) túlzottan leegyszerűsítettek és legfeljebb a reakció viszonylag rövid — rendszerint kezdeti — szakaszának leírására lehetnek alkalmasak. Nagyobb átalakulások esetében egyre több elemi lépés figyelembevétele szükséges, különös tekintettel a felhalmozódott köztiter-

mékek reakcióira. Ezt nemcsak az elméleti kérdések tisztázása, hanem a gyakorlat is sürgetően megköveteli, hiszen ritka az olyan iparilag is alkalmazott eljárás, amelyik csupán a reakció kezdeti szakaszát használja ki.

1. $RH + O_2 \rightarrow R\cdot + HO_2^{\cdot}$
2. $2RH + O_2 \rightarrow 2\,R\cdot + H_2O_2$

---

3. $HO_2^{\cdot} + RH \rightarrow R\cdot + H_2O_2$
4. $R\cdot + O_2 \rightarrow \dot{R}O_2^{\cdot}$
5. $R\cdot + ROH \rightarrow \begin{cases} RO\cdot + RH \\ \dot{R}OH + RH \end{cases}$
6. $R\cdot + ROOH \rightarrow \begin{cases} RO\cdot + ROH \\ \dot{O}H + R'COR'' + RH \end{cases}$
7. $RO\cdot + RH \rightarrow R\cdot + ROH$
8. $RO\cdot + ROOH \rightarrow \begin{cases} RO_2^{\cdot} + ROH \\ \dot{O}H + R'COR'' + ROH \end{cases}$
9. $RO_2^{\cdot} + RH \rightarrow R\cdot + ROOH$
10. $RO_2^{\cdot} + ROH \rightarrow \begin{cases} 2\,RO\cdot + \dot{O}H \\ ROOH + \dot{R}OH \end{cases}$
11. $RO_2^{\cdot} + ROOH \rightarrow \begin{cases} \dot{O}H + ROOH + R'COR'' \\ RO\cdot + ROH + O_2 \end{cases}$
12. $\dot{O}H + RH \rightarrow R\cdot + H_2O$
13. $\dot{O}H + ROH \rightarrow \begin{cases} RO\cdot + H_2O \\ \dot{R}OH + H_2O \end{cases}$
14. $\dot{O}H + ROOH \rightarrow \begin{cases} RO\cdot + H_2O_2 \\ \dot{O}H + R'COR'' + H_2O \end{cases}$
15. $\dot{O}H + ROOH \rightarrow RO_2^{\cdot} + H_2O$
16. $\dot{O}H + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\cdot} + H_2O$

---

17. $ROOH \rightarrow RO\cdot + \dot{O}H$
18. $ROOH + RH \rightarrow R\cdot + RO\cdot + H_2O$
19. $ROOH + ROH \rightarrow 2\,RO\cdot + H_2O$
20. $ROOH + ROOH \rightarrow RO\cdot + RO_2^{\cdot} + H_2O$

---

21. $\dot{O}H + \dot{O}H \rightarrow H_2O_2$
22. $R\cdot + R\cdot \rightarrow P$
23. $RO\cdot + RO\cdot \rightarrow ROH + R'COR''$
24. $RO_2^{\cdot} + RO_2^{\cdot} \rightarrow 2\,RO\cdot + O_2$
25. $R\cdot + \dot{O}H \rightarrow ROH$
26. $RO\cdot + \dot{O}H \rightarrow H_2O + R'COR''$
27. $RO_2^{\cdot} + \dot{O}H \rightarrow ROH + O_2$
28. $R\cdot + RO\cdot \rightarrow RH + R'COR''$
29. $R\cdot + RO_2^{\cdot} \rightarrow ROH + R'COR''$
30. $RO\cdot + RO_2^{\cdot} \rightarrow R\cdot + RO\cdot + O_2$

---

31. $\dot{R}OH + RH \rightarrow ROH + R\cdot$

Az oxidáció kezdeti szakaszát viszonylag jól leíró mechanizmus a fenti séma 1. vagy 2., továbbá 4., 9., 17. vagy 18. és 24. lépéseit veszi figyelembe. (A 24. lépést akkor — mint kizárólagos letörést —, ha az oxigén parciális nyomása meghaladja a mintegy 100 Hgmm-t.)

Alkalmazva a Bodenstein-féle stacionaritási elvet és hosszú láncokat feltételezve a fenti leegyszerűsített mechanizmusból a kezdeti szakaszban a reakciósebességre az alábbi kifejezést kapjuk:

$$w = -\frac{\mathrm{d}[O_2]}{\mathrm{d}t} = k_9[RH]\sqrt{\frac{w_0}{k_{24}}}, \tag{32}$$

ahol w_0 a termikus iniciálás sebessége. Amennyiben ebben a szakaszban a hidroperoxid primer fő-köztitermék további átalakulása, illetve bomlása elhanyagolható, a reakciósebesség az oxigénelnyelés, illetve a kiindulási anyag fogyási sebességén kívül kifejezhető a hidroperoxid-felhalmozódás sebességével:

$$w \sim \frac{\mathrm{d}[ROOH]}{\mathrm{d}t}. \tag{33}$$

Gyakorlatilag a hidroperoxid-bomlás (azaz a degenerált elágazás) már igen kis mennyiségű ROOH jelenlétében megindul. Ez a bomlás ugyan még nem annyira számottevő, hogy a (33) egyenlet érvényét vesztené, de a rendkívül kismértékű termikus iniciálás következtében, az ilymódon keletkezett gyökök száma már lényegesen felülmúlhatja az 1. vagy 2. lépésben képződött gyökök számát — feltéve, hogy iniciátor, illetve katalizátor ezekben nem működik közre —, azaz a (32) egyenlet helyett megfelelőbb az alábbi kifejezés:

$$\frac{\mathrm{d}[ROOH]}{\mathrm{d}t} = k_9[RH]\sqrt{\frac{k_{17}[ROOH]}{k_{24}}}. \tag{34}$$

A (34) egyenletben szereplő $k_9 k_{24}^{-1/2}$ szorzat jellemző számértéket szolgáltat az adott szénhidrogén oxidálhatóságára. Ezeket tünteti fel a 4. táblázat. Nagy kinetikai lánchosszal végbemenő reakcióknál (kumol, tetralin) az oxigénfogyással jól követhető a kezdeti sebesség. Kis lánchosszak esetében (pl. etilbenzol-oxidáció) a letörési reakcióban felszabaduló oxigént már korrekcióba kell venni. További módosítást jelent iniciátor alkalmazása:

$$w_{O_2} = w_i + k_9[RO_2^{\cdot}][RH] + k_9'[R'O_2^{\cdot}][RH] - \frac{w_i}{2}, \tag{35}$$

ahol w_i az iniciálás sebessége iniciátor jelenlétében, $R'O_2^{\cdot}$ az iniciátorból képződött peroxil gyök, k_9' az iniciátorból keletkező peroxil gyök és a szénhidrogén

4. táblázat

Anyag	$k_9 k_{24}^{-1/2} \times 10^{-3}$ $l^{1/2} \cdot mól^{1/2} s^{-1/2}$	$k_{24} \times 10^{-6}$ $l \cdot mól^{-1} s^{-1}$	k_9 $l \cdot mól^{-1} \cdot s^{-1}$	E_9 kcal $\cdot$ mól^{-1}
Butén-1	4,4	20	19	10
Butén-2	1,2	1	1,2	9
Butanol-2	100	>20	>450	13
Ciklohexén	1,8	1	1,8	8,5
Ciklohexanol	7,5	>20	> 34	11
Ciklohexén-2-ol-1	7,6	>20	> 3,4	9
Etil-benzol	1,6	20	7,3	10
Metil-fenil-karbinol	11,5	>20	> 52	10,5

közötti elemi lépés sebességi állandója, az utolsó tag pedig a letörésben felszabaduló oxigén miatt szükséges korrekció. Egyszerűsítve 35-et:

$$w_{O_2} = (3/2)w_i + k_9 [RH] \sqrt{\frac{w_i}{k_{24}}}. \qquad (36)$$

A sebességi állandók meghatározása különböző módszerekkel történhet. A letörési állandót többek között ESR, illetve kemilumineszcenciás módszerekkel is meghatározták [3]. Az ROOH szelektív módon történő képződése termikus reakcióban a lánchosszal van összefüggésben és durva közelítéssel megadható:

$$\text{szelektivitás} = \frac{100(\nu - 1)}{1 + \nu}, \qquad (37)$$

ahol ν a lánchossz.

Összefüggés a mechanizmus és szerkezet között

Vizsgáljuk meg részletesen a 9., 17. és 24. lépéseket. E lépések befolyásolják legnagyobb mértékben a bruttó reakciót és a mi szempontunkból fontos hidroperoxidációt, illetve az ezzel kapcsolatos melléktermék-képződést (keton, alkohol).

A peroxil gyök hidroperoxid-molekulává történő átalakulása

A 9. reakció elsődlegesen a kiindulási szénhidrogén-molekula C—H kötésétől, illetve az ezt tartalmazó molekula szerkezetétől függ, az oldószer polaritása viszonylag kisebb hatással van a reakcióra. A hidrogénleszakítás nyilvánvalóan a leggyengébb C—H kötésnél valósul meg, így például aromás gyűrűt, keton-, alkohol-csoportot tartalmazó molekula esetében ezekhez képest α-helyzetben megy végbe. Egyértelmű továbbá, hogy a 9. reakcióra

vonatkoztatott reakcióképesség tercier, szekunder, primer sorban csökken. Alkil-benzolok esetében OHTA szerint [4] a következő „oxidálhatósági" sor állapítható meg: kumol > szekunder butil-benzol > para-xilol.

GADELL és VAN TIGGELEN adatait [5] mutatja a következő, 5. táblázat. E táblázat adatai bruttó sebességeket tartalmaznak, amelyek a 31. értelmében szoros kapcsolatban állnak a 9. reakció sebességével. GYENYISZOV elméleti

5. táblázat

Aromás szénhidrogének oxidációsebessége 60 C°-on

Keletkezett hidroperoxid	Kiindulási szénhidrogén	$w \cdot 10^5$ mól $\cdot l^{-1} \cdot s^{-1}$
Primer ROOH	toluol	0,15
	o-xilol	0,23
	m-xilol	0,19
	p-xilol	0,21
	mezitilén	0,12
Szekunder ROOH	etil-benzol	0,45
	tetralin	3,75
Tercier ROOH	kumol	2,11
	szek.-butilbenzol	0,38
	fenil-ciklohexán	0,32
	fenil-ciklopentán	1,73

számításokat is végzett a 9. reakció sebességi állandójára vonatkozóan [7]. Igen érdekesek ebből a szempontból SZKIBIDA, MAIZUSZ és EMÁNUEL adatai [8], akik megállapították, hogy például etil-benzol oxidációjában az etil-benzol-peroxil gyök hidrogénleszakítási reakciója 10-szer nagyobb sebességi állandót eredményez, amennyiben a hidrogén az etil-benzol α-szénatomja helyett az etil-benzol-hidroperoxid α-szénatomjáról hasad le, és mintegy 12-szeres a növekedés metil-fenil-karbinollal történő azonos reakció esetében.

E megállapítás igen fontos gyakorlati következménnyel jár. Amennyiben ugyanis az $RO_2^{\cdot}$ gyök a 9. reakció helyett a megnövekedett ROOH, illetve ROH koncentráció hatására a 10. illetve 11. elemi lépést favorizálja, megnövekedett ketonképződéssel kell számolnunk. Más szavakkal ez azt is jelentheti, hogy egy adott reakcióban a kísérleti körülményektől függően az ROOH irányába vitt konverzió bizonyos százalékos átalakulás után károssá válhat és esetleg célszerűbb a folyamatot megváltoztatott körülmények között (ROOH eltávolítás, összetétel megváltoztatása stb . . .) továbbfolytatni.

A degenerált elágazás

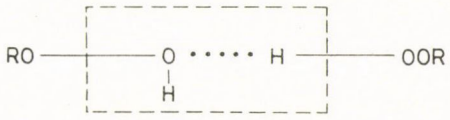
A degenerált elágazás fő, de nem kizárólagos lépése a 17. reakció. Újabb vizsgálatok azonban arra mutatnak, hogy bizonyos kísérleti körülmények

— koncentráció-viszonyok — között, emellett a 18—20. reakciók is igen fontos szerepet játszhatnak.

Érdekes módon a hidroperoxidos epoxidáció egészét véve alapul, a 17—20. reakciókat illetően bizonyos ellentétes feladatokat kell megoldani az első szakasz (hidroperoxidáció) és a második szakasz (epoxidáció) viszonylatában. Egyértelmű az, hogy a nagyfokú hidroperoxid-felhalmozódás (és ezzel együtt kismértékű — a továbbiakban káros — melléktermék-képződés) elérése céljából a degenerált elágazáshoz vezető reakciókat lehetőség szerint nem túlzottan jelentős folyamatok szintjén kell tartani. Minden valószínűség szerint (bár ez kevésbé egyértelmű, mint a hidroperoxidáció esetében) az epoxidációs szakaszban szükség van viszonylag jelentős hidroperoxidbomlásra, éppen azért, mert a hidroperoxid egyik oxigénatomja alkotja az epoxidvegyület elemét.

A 17. lépés mintegy 30 kcal · mól^{-1} aktiválási energiát igényel, reakcióhője 35 kcal · mól^{-1}, preexponenciális faktora pedig 10^{12}. A 17—20. elemi lépések mellett iniciált bomlással is kell számolnunk. A fenti reakciókból keletkezett RO•, illetve •OH gyökök reakcióba léphetnek a hidroperoxid molekulákkal a 8., illetve 15. lépések értelmében. Bár e reakciók a hidroperoxid fogyásához vezetnek, nem jelentenek elágazást, viszont az alkoholképződés egyik lehetséges mechanizmusát adják.

A 18. reakció reális létezését az oldószereknek a degenerált elágazásra gyakorolt hatásából lehet kimutatni. Ez a reakció akkor lép előtérbe, amikor az oldószer vagy maga a kiindulási szénhidrogén C—H kötése gyenge (etilbenzol esetében pl. 81 kcal · mól^{-1}, míg dekánnál 92 kcal mól^{-1}, vagyis az előbbi esetben nagyobb a valószínűsége). Az aktiválási energia viszont kisebb, mint a 17. lépésé. (Kumol esetében mintegy 26 kcal·mól^{-1}) [9]. A 20. lépést kinetikai mérések alapján BATEMAN és munkatársai feltételezték [10]. Ez különösen előnyös elágazás nagyobb hidroperoxid koncentrációknál, annál is inkább, mert energetikailag kedvező (reakcióhője —7 kcal · mól^{-1}). Valószínű, hogy e reakció előzetes dimer képződéssel jár:



(38)

Hasonlóképpen feltételezik, hogy a 19. reakció is hidrogénhídszerű komplexen keresztül valósul meg:

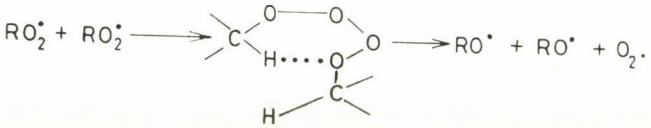
$$\mathrm{ROOH} + \mathrm{ROH} \overset{K}{\rightleftharpoons} \mathrm{RO\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{O}} \ldots \mathrm{HOR} \xrightarrow{k_{19}} \mathrm{RO\bullet} + \mathrm{H_2O} + \mathrm{RO\bullet} - q_{19} \quad (39)$$

ahol q_{19} a 19. reakció reakcióhője.

Energetikailag ez is kedvezőbb a 18. reakcióhoz képest, reakcióhője 19 kcal · mól^{-1} körüli érték. E reakció létezését inhibítoros módszerrel sikerült igazolni, amikor is az alkohol meggyorsította a gyökképződés sebességét hidroperoxidot tartalmazó rendszerben. E reakció kvantitatív vizsgálata a jövő feladata, annak hangsúlyozásával, hogy a hidroperoxidációs epoxidáció szempontjából ez igen fontos elemi lépés, különös tekintettel a képződött alkohol fogyására.

A peroxil gyökök rekombinációja révén létrejövő letörés

Russel deuterium szubsztitúció esetén fellépő izotópeffektus, míg Bartlett és Taylor $^{18}O_2$ alkalmazása segítségével vont le következtetéseket a 24. reakció mechanizmusát illetően [11—12]. Mai ismereteink szerint a reakció komplexen keresztül zajlik le:



(40)

Látható, hogy a reakcióban oxigén szabadul fel, a két RO· gyök pedig az oldószer kalitkájában a 23. reakció szerint rekombinálódhat. Amennyiben e gyökök kikerülnek a kalitkából, a 7. vagy a 8. reakció útján alkoholt szolgáltatnak.

A fenti reakció, elméleti érdekességén túl, jelentős gyakorlati szempontból is, mert az alkohol- és ketonképződés egyik fő forrásának vehető. Ezen a téren az irodalomban bizonyos fokig ellentmondó adatok láttak napvilágot, így pl. Szkibida és Gonikberg kísérletei szerint etil-benzol oxidációjában a keton képződése kizárólag vagy legalábbis döntő részben alkoholból történik [13]. Szerintünk ennek a kérdésnek a tisztázása rendkívül fontos.

Néhány gyakorlati következtetés

Az eddigiekből néhány fontosabb gyakorlati következtetést vonhatunk le.

Megfelelő tisztaságú (melléktermektől mentes) hidroperoxid előállításához „szelektív" oxidációt célszerű lefolytatni, melynek folyamán a felhalmozódott hidroperoxid mennyisége — lehetőség szerint — közelítse meg a reakcióban fogyott oxigén, illetőleg elfogyott kiindulási szénhidrogén mennyiségét.

Az irodalmi adatok szerint nagyobb mennyiségű keton kialakulása az epoxidációs szakasz szempontjából káros, ezért célszerű a „szelektivitás" olyan jellegű bővítése, hogy az elkerülhetetlen hidroperoxid-fogyás alkalmával az anyagmérleg — lehetőség szerint — az alkohol irányába tolódjék el a keton rovására. Ez a szempont teszi indokolttá a termék-konszekutivitás, illetve az egyes köztitermékek kölcsönös átalakulási folyamatainak a tisztázását.

5. Katalizátorok szerepe a hidroperoxid előállításban

A szerves hidroperoxidok képződési és fogyási sebességét átmenetifémek különböző vegyületei lényegesen befolyásolják. Az irodalomban található adatok között nagy számban akadnak toluol, kumol, etil-benzol, izobután stb. oxidációjára vonatkozó adatok, katalizátorként pedig legnagyobb számmal a 6. táblázatban felsorolt vegyületek kerültek alkalmazásra. A 7. táblázat az etil-benzol katalitikus oxidációjára vonatkozó adatokról ad képet.

6. táblázat

Szerves ligandum / Fém	Acetát	Sztearát	Acetil-acetonát	bis-(2,2'-hidroxi-benzili-dén) etilén-diamin	Naftenát	Ftalocianát	Oleát	Linoleát	Kaprát
Fe		+	+	+		+			
Co	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Cu	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Ni		+	+	+	+	+	+	+	+
Mn		+	+	+	+		+	+	+
Cr		+			+		+	+	+
Zn				+					

Az átmeneti fémek sói a hidroperoxid-bontásban az alábbi módon vehetnek részt (3—4):

$$ROOH + M^{n+} \rightarrow RO\cdot + OH^- + M^{(n+1)+} \qquad (41)$$

$$ROOH + M^{(n+1)+} \rightarrow RO_2^{\cdot} + H^+ + M^{n+} \qquad (42)$$

Bonyolítja a helyzetet, hogy a fenti rekciókban keletkezett gyökök továbbreagálva a hidroperoxid képződését is meggyorsítják. Ez az oka annak, hogy ma még nem rendelkezünk egyértelmű bizonyítékkal az átmeneti fémkomplexek startlépésre gyakorolt hatását illetően.

Az iniciálásban való részvételükre az alábbi reakciókat tételezik fel [5, 6, 7]:

$$M(St)_2 + O_2 \rightleftharpoons M(St)_2 \ldots O_2 \qquad (43)$$

$$M(St)_2 \ldots O_2 + RH \begin{cases} \nearrow M(St)_2(OOH) + R\cdot & (44) \\ \searrow M(St)_2(OH) + RO\cdot & (45) \end{cases}$$

(az St jelölés sztearátanionra utal).

Uri adatai alátámasztják a fenti lépések valószínűségét, bár kísérleteit extrém körülmények között végezte (rendkívül híg oldatok, kis katalizátor

7.

Kiindulási összetétel							
Szénhidrogén	s%	Katalizátor	s%	Adalék	s%	Oldószer	s%
Etil-benzol	20	$Co^{II}(Ac)_2$	1	Na Br	0,5	ecetsav	78,5
Etil-benzol	10	$Co^{II}CO_3$ $Mn^{II}(Ac)_2$	0,5 0,5	Na Br	0,5	ecetsav	88,5
Etil-benzol	—	NaOH	0,05	Kumol-hidroper-oxid	0,5	etil-benzol	—
Etil-benzol	—	NaOH	0,075	Kumol-hidroper-oxid	0,5	etil-benzol	—
Etil-benzol	—	NaOH	0,10	Kumol-hidroper-oxid	0,5	etil-benzol	—
Etil-benzol	—	Co-sztearát	2,5 mg/mól	Kumol-hidroper-oxid + kinolin	0,5 + 0,5	etil-benzol	—
Etil-benzol	—	Co-sztearát	5 mg/mól	Kumol-hidroper-oxid + kinolin	0,5 + 0,5	etil-benzol	—
Etil-benzol	—	Co-sztearát	10 mg/mól	Kumol-hidroper-oxid + kinolin	0,5 + 0,5	etil-benzol	—
Etil-benzol	—	Co-sztearát	20 mg/mól	Kumol-hidroper-oxid + kinolin	0,5 + 0,5	etil-benzol	—
Etil-benzol	—	auramin	1 mg/mól	Kumol-hidroper-oxid + kinolin	0,5 + 0,5	etil-benzol	—
Etil-benzol	—	auramin	5 mg/mól	Kumol-hidroper-oxid + kinolin	0,5 + 0,5	etil-benzol	—
Etil-benzol	—	auramin	0,1 mg/mól	Kumol-hidroper-oxid + kinolin	0,5 + 0,5	etil-benzol	—

* Maximum.

koncentráció, igen kis konverzió). HIATT *és munkatársai* [8], valamint ROUCHAUD [9] nagyszámú adatot közöl Co, Ni, Mn, Fe, Cu, Zn kelátjainak a viselkedésére vonatkozóan. Megállapították többek között, hogy a maximális hidroperoxid-hozamra törekvés ellentétes a maximális katalitikus hatásfokra való törekvéssel az alábbi sorrendnek megfelelően:

maximális reakcióképesség: Co > Mn > Ni > Cu > Fe
hidroperoxid-hozam: Fe > Ni > Cu > Mn > Co.

Újabban feltételezik, hogy a katalizátor az iniciáláson és a hidroperoxid-bontáson kívül képes a peroxil gyökökkel is reakcióba lépni, amikor a katalizátor redukált formája stabilis komplexet képez a peroxil gyökökkel. Ilyenkor tehát a katalizátor valójában „inhibíciós" hatást fejt ki, CSUCSUKINA [10] és GOLDBERG [11] részletesen vizsgálták ezt a jelenséget. Igen érdekesek azok az eredményeik, amelyek szerint a réz- és mangán-sztearát 10^{-3} mól · l^{-1} koncentrációig csökkenti az oxidáció indukciós periódusát, majd $4 \cdot 10^{-3}$ mól · l^{-1}-ig

táblázat

Hőmérséklet (C°)	Oxidálószer l/ó	Reakcióidő	Termék	Fajl. hozam g/l óra	Hozam s%	Ref.
98	Levegő Ox. 100	180 perc	acetofenon	55,6	—	2
98	Levegő Ox. 100	240 perc	benzoesav	22,8	99,3	2
108	Levegő Ox. 18 l/mól EB.ó	30 óra	hidroperoxid	0,3%/ó	9	4
108	Levegő Ox. 18 l/mól EB.ó	60 óra	hidroperoxid	0,25%/ó	13	4
108	Levegő Ox. 18 l/mól EB.ó	60 óra	hidroperoxid	0,15%/ó	9	4
108	Levegő Ox. 18 l/mól EB.ó	23 óra	hidroperoxid	—	5,5*	4
108	Levegő Ox. 18 l/mól EB.ó	18 óra	hidroperoxid	—	7*	4
108	Levegő Ox. 18 l/mól EB.ó	16 óra	hidroperoxid	—	10*	4
108	Levegő Ox. 18 l/mól EB.ó	20 óra	hidroperoxid	—	6*	4
108	Levegő Ox. 18 l/mól EB.ó	10 óra	hidroperoxid	—	10,5*	4
108	Levegő Ox. 18 l/mól EB.ó	10 óra	hidroperoxid	—	10,0*	4
108	Levegő Ox. 18 l/mól EB.ó	23 óra	hidroperoxid	—	9,5*	4

nem változtatja, ennél nagyobb koncentrációnál hirtelen erős indukciós periódus-növekedés lép fel. Hasonlóan alátámasztják a katalizátornak a letörésben való részvételét a kétvegyértékű kobalttal végzett kísérletek (rendkívül tiszta, hidroperoxidmentes reakcióelegyből kiindulva), amikor kifejezett inhibíciós hatást lehetett megfigyelni.

A fent említett katalitikus hatások számbavételével GYENYISZOV kidolgozta az oxidációs folyamatok kinetikai leírását. E leírásból — figyelembe véve az ismertetett technológiai követelményeket — két kifejezés különösen érdekes: az egyik a maximális hidroperoxid-kitermelés, míg a másik a maximális reakciósebesség függését adja meg a katalizátor koncentrációjától.

Amennyiben például a 4., 9., 10., 24., 18., 11., valamint az alábbi

$$\dot{RO}_2 + St_2Co \rightarrow ROO - CoSt_2 \qquad (46)$$

lépést vesszük figyelembe, kapjuk, hogy

$$[ROOH]_{max} = \frac{k_9[RH]}{k_{11}(k_{45}[M] + k_9[RH])}, \qquad (47)$$

ahol [M] az alkalmazott fém redukált formájának a koncentrációját jelenti. Sokan tanulmányozták az átmeneti fémvegyületek hatását az alkalmazott ligandum függvényében. Kitűnt például [12], hogy kobaltsók a kumolhidroperoxid képződésben az alábbi csökkenő sorban mutatnak katalitikus aktivitást:

Co^{II}-bis-(2,2'-hidroxi-benzilidén)-etilén-diamin > Co^{II}-naftenát > Co^{II}-sztearát > Co^{II}-szulfát.

Összefoglalóan megállapítható, hogy az átmeneti fémek komplexei az oxidációs és epoxidációs folyamatok különböző lépéseiben vehetnek részt. Célszerűnek látszik olyan katalizátorok hatásának a vizsgálata, amelyek „dominálóʺ hatásként az iniciálásban vesznek részt (hidroperoxidációs szakasz), míg a bontást nem túlzottan befolyásolják, illetve olyan katalizátorok alkalmazása, amelyek főleg a bontásban és az epoxidációban fejtik ki hatásukat (epoxidációs szakasz).

6. Olefinek hidroperoxiddal történő nem katalitikus epoxidációja

A nem katalizált folyamat tanulmányozása abból a szempontból jelentős, hogy az eredmények alapján következtetéseket lehet levonni az olefin, illetve a hidroperoxid szerkezetének a reakcióra gyakorolt hatását és az epoxid kitermelést illetően. Már az 50-es években rámutattak, hogy olefinek hatására megnő a hidroperoxid-bomlás sebessége [1—4]. INDICTOR [5—6] *tercier*-butil-hidroperoxiddal és különböző olefinekkel végzett vizsgálatai alátámasztották a HALCON közleményben említett megállapítást, melynek értelmében az olefin szerkezetének a változtatása nem túlzottan befolyásolja a hidroperoxid bomlását, bár érvényesül az a tendencia, hogy a kettős kötés közelében levő +I effektust előidéző elektron donor szubsztituensek növelik a hidroperoxid bomlássebességét és az epoxid-kitermelést. A hidroperoxidok bomlását illetően rámutattak, hogy az elektron akceptor effektus növeli a bomlássebességet [7—8]. Az oldószer hatására vonatkozóan BRILL közölt adatokat, ezeket tartalmazza a 8. táblázat. Az epoxidhozamra még további számos adat áll rendelkezésre, összefoglalóan a következőket állapíthatjuk meg:

1. Az epoxid sztereospecifikusan képződik, azaz *cisz*-olefinből *cisz*-epoxid, *transz*-olefinből *transz*-epoxid.
2. Az epoxidhozam csökken a hőmérséklet növelésével.
3. Az epoxidhozam csökken a reakcióidő növelésével.

CSERNYÁK *és munkatársai* szerint [7] *tercier*-butil-hidroperoxid, kumolhidroperoxid és 1,1-difenil-etil-hidroperoxid esetén az epoxidképződés a felsorolás sorrendjében csökken, valószínűleg szterikus hatás következtében. Egyesek szerint [11] az epoxidképződés szelektivitása az olefin százalékában

8. táblázat

Terc.-butil-hidroperoxid olefinek jelenlétében végbemenő bomlása különböző oldószerekben. (A hidroperoxid kezdeti koncentrációja 1 mól · l^{-1})

Olefin	Oldószer	Bomlás (%-ban)		
		72 óra	168 óra	336 óra
Oktén-1	C_6H_6			15,0
	MeOH	29,7	45,2	55,4
	piridin		17,7	
Oktén-2	*t*-BuOH	43,8	58,4	74,4
	CCl_4	72,5		96,5
	HOAc	45,0	60,0	78,0
	dimetil-anilin	66,0	73,0	89,0
4-vinil-ciklohexén	sztirol-oxid	7,1	16,6	31,9
	furán			31,9
2-4-4-tri-metil-pentén-1	piridin	6,7	15,8	32,3
	DMF	84,0	94,7	98,6
	$MeNO_2$	28,9	36,3	

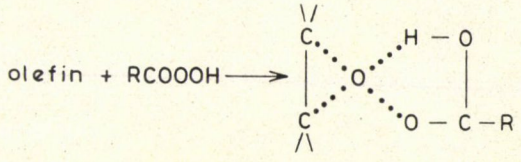
is csökken. Találhatók adatok, melyek értelmében [7, 12, 13] az epoxidhozam abszolút értékben is csökken egy maximum elérése után. Az ellentmondások arra mutatnak, hogy az epoxidképződés és szelektivitás nem katalizált esetben csak a teljes kinetikus analízis alapján válik eldönthetővé.

Ami a nem katalizált hidroperoxidos epoxidáció mechanizmusát illeti, számos elképzeléssel találkozhatunk az irodalomban.

1. A komplexképződéses mechanizmus, amelyet FORMER [14] 1942-ben vetett fel és azóta is számos szerző ennek alapján interpretálja eredményeit:

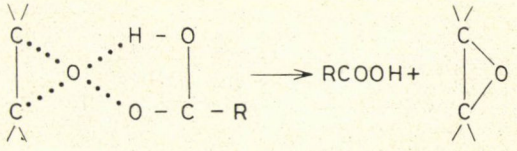
$$\text{ROOH} + \text{olefin} \rightarrow \text{komplex} \rightarrow \text{ROH} + \text{epoxid}. \qquad (48)$$

Ez az elképzelés — bár értelmezi a poláris effektusokat és a reakció rendűségére vonatkozó megállapításokat — jelenleg még nem tekinthető egyértelműen bizonyítottnak, jóllehet a lehetőségével számolhatunk. Újabban BLJUMBERG és munkatársai [15, 16] a PRILEZSAJEV-reakcióból kiindulva persav, valamint olefin közötti reakció esetében hasonló módon komplexet tételeznek fel:



(49)

A keletkezett komplex bomlik tovább:



(50)

A fenti szerzők vizsgálataikat 50 atm nyomáson benzolos oldatban végezték. A kinetikus görbék tanulmányozásából azt kapták, hogy a komplexben valamilyen módon két molekula propilén és egy molekula persav vesz részt. Ez utóbbi megállapítás nem tűnik túlságosan meggyőzőnek, amit alátámaszt az is, hogy mechanizmust nem ismertetnek részletesen, csupán az alábbi egyenleteket írják fel:

$$CH_3COOOH + 2C_3H_6 \overset{K}{\rightleftharpoons} (CH_3COOOH \cdot 2C_3H_6) \tag{51}$$

$$(CH_3COOOH \cdot 2C_3H_6) \overset{k}{\rightleftharpoons} C_3H_6O + CH_3COOH + C_3H_6 \tag{52}$$

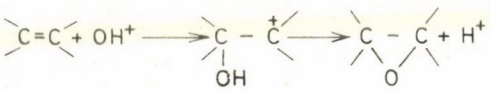
Fenti két egyenlet közül a második helyessége eléggé kétséges éppen a visszareakcióval kapcsolatban. A szerzők megadják a komplexképződéses reakció egyensúlyi állandójára kapott értéket, valamint az epoxidképződés sebességi állandójára nyert adatot:

$$K = 3 \cdot 10^3 \exp(-5500/RT)\ l^2 \cdot mól^{-2} \tag{53}$$

$$k = 6{,}7 \cdot \exp(-11600/RT)\ min^{-1}. \tag{54}$$

2. Egyes szerzők mind a hidroperoxidos, mind a persavas epoxidációt tisztán ionos folyamatnak tekintik [34], amikor is a persav-, illetve hidroperoxidmolekulák bomlásakor ionok keletkeznek és a képződött OH^+-ionok reagálnak a telítetlen vegyülettel, mint pl. persav esetén:

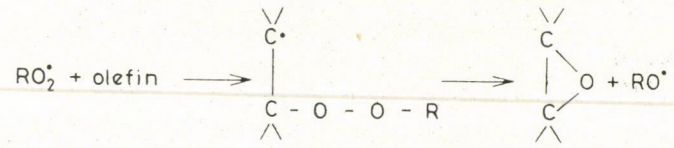
$$R-COOOH \longrightarrow RCOO^- + OH^+ \tag{55}$$



(56)

Az általunk tárgyalt rendszerben azonban, annak apoláris jellege következtében, energetikailag az ionos mechanizmus nem látszik túlzottan valószínűnek.

3. A gyökös mechanizmust először Twigg tételezte fel, majd később Emánuel, Van Tiggelen, Csernyák és Mayo is alkalmazta [7, 15—19]. Valamennyi gyökös elképzelés megegyezik abban, hogy a hidroperoxid gyökforrásként szerepel. Ismeretes, hogy az ROOH a 17—20. reakciókban gyökökre bomlik és a képződött gyökök is újra iniciálhatják a hidroperoxid bomlását a 6., 8., 11., 14., 15. reakciókban. A 7. és 9. reakciókban szereplő RH helyét olefin veheti át és akkor a hidrogénleszakítás a kettős kötés melletti szénatomon következhet be, mivel ez a legjobban lazított. E reakciók egy lehetséges versenytársa az a folyamat, amikor az RO•, illetve $RO_2^•$ gyökök addicionálódnak az olefin kettős kötésére, pl.:



(57)

Az első lépést (tehát az addíciót) illetően a következő adatok ismeretesek: mivel a C—O kötés energiája 71 kcal · mól^{-1} és a kettős kötés felszakításához 60 kcal · mól^{-1} szükséges, a folyamat mintegy 11 kcal · mól^{-1}-lal exoterm, tehát konkurrálni tud a hidrogénleszakítással, ami átlagban 13 kcal·mól^{-1}-lal exoterm. Az addíció útján keletkezett gyök további sorsa azonban különböző. Ebben a gyökben a leggyengébb kötés az O—O, melynek energiája mintegy 30—40 kcal · mól^{-1}-ra tehető, tehát $RO_2^•$ addíció esetén e kötés mentén várható a hasadás, mint azt az 57. reakció mutatja. Az $ROR_1^•$ gyök epoxidképződéshez vezető reakciója viszont energetikailag nagyon kedvezőtlen és így elhanyagolható.

A séma alapján tehát a gyökös aspektusban tárgyalva, a nem katalitikus epoxidáció szempontjából az $RO_2^•$ gyökök hatásosak. A gyökös mechanizmus hátránya viszont, hogy nehezen értelmezhető segítségével a 100%-os szelektivitás.

7. Katalizátorok szerepe a hidroperoxidos epoxidációban

Katalizált epoxidáció esetében — hasonlóan a nem katalitikus epoxidációhoz — az alábbi kritériumok érvényessége továbbra is fennáll:

1. Az epoxid sztereo-specifikusan képződik,
2. az epoxidkitermelés csökken a reakcióidő növelésével,
3. az epoxidkitermelés csökken a hőmérséklet növelésével,
4. az epoxidkitermelés függ az alkalmazott katalizátor koncentrációjától.

Az olefin szerkezetétől való függést katalitikus reakcióban INDICTOR adatait tartalmazó 9. táblázata mutatja [20]. A hidroperoxid szerepét terc.-butil-hidroperoxid játssza, a katalizátor pedig króm(III)-acetil-acetonát.

9. táblázat

Az olefin szerkezete, szerepe az epoxidációban króm(III)-acetil-acetonát katalizátor jelenlétében és katalizátor nélkül

Olefin	Nem katalizált epoxid kitermelés, %	Katalizált epoxid kitermelés, %
Oktén-1	5—10	5—53
4-vinil ciklohexén	10—20	13—60
Oktén-2	25—40	42—78
2,4,4-trimetil-pentén-1	40—50	28—100

10. táblázat

A t-BuOOH (2,0 M.) + 2,4,4,-trimetil-pentén-1 + fém-(acetil-acetonát)$_n$ (4×10^{-4} M) rendszerben képződő epoxid (vákuumban 25 C°-on)

Fém	n	El nem reagált hidroperoxid %	[képz. epox] / [elr. ROOH] %
Cr	3	47 (4 nap)	100
V	3	60 (7 nap)	100
VO	2	56 (7 nap)	100
MoO_2	2 (60° okténben)	83 (4 nap)	100
Co	3	75 (4 nap)	30
Cu	2	67 (4 nap)	25
Co	2	52 (4 nap)	20
Mn	3	53 (5 nap)	15
Mn	2	56 (5 nap)	15
Al	3	100 (4 nap)	—
Fe	3	100 (4 nap)	—
Mg	2	95 (5 nap)	—
Ni	2	100 (5 nap)	—
TiO	2	95 (7 nap)	—
Zn	2	90 (7 nap)	—
Zr	4	96 (7 nap)	—

A t-BuOOH fém-(acetil-acetonát)$_n$ -al katalizált bomlásának aktiválási energiája okténben (25—120 C°)

Fém	kcal/mól
—	
Cr(III)	23
VO(II)	15
MoO_2(II)	12
V(III)	9

A különböző katalizátorok hatásfokának összehasonlítását szolgálja a 10. táblázat. E reakciókat egy adott olefin (2,4,4-trimetil-pentén) és egy adott hidroperoxid (tercier-butil-hidroperoxid) alkalmazása esetén végezték.

A táblázatból egyértelműen megállapítható, hogy a legjobb katalizátorok a Cr(III), MoO_2(II), VO(II), és V(III), amelyeknél gyakorlatilag kvantitatív epoxidkitermelés érhető el. Érdekes, hogy a vegyérték függvényében nem tapasztalható lényeges különbség az epoxidkitermelésben. A következő, 11.

11. táblázat

Az acetil-acetonátok reakcióképessége különböző reakciókban

Fém	Hidroperoxid bomlás	Olefin epoxidáció	Sztirol polimerizáció	Olefin autoxidáció	Kelát autoxidáció	Ionizációs potenciál
Cr(III)	++	++	++ (—)	++ (—)	—	155,9
V(III)	+	++	—		++	155
VO(II)	+	++	—	++		155
Co(III)	+	+	++ (—)	++	+	181
Co(II)	++	+	—	++ (—)	++	181
Cu(II)	+	+	++	+	+	178,1
Fe(III)	—	—	+	+	++	181
Mn(III)	+	+		++	++	171
Mn(II)	+	+	—	++		171
Ni(II)	—	—	—	—	++	176
Al(III)	—	—	—	—	—	137,9
TiO(III)	—	—	—			157
Zn(II)	—	—	—	—		216
Zr(IV)	—	—	—	—	—	158

táblázat összefoglalóan mutatja be több szerző munkáját [22—27]. A „+" jelek száma a kérdéses reakció mértékére utal. Látható az adatokból, hogy a hidroperoxid bomlására gyakorolt hatás a „jó" epoxid katalizátoroknál gyakorlatilag párhuzamos az epoxidképződésre kifejtett hatással.

Epoxidációs szempontból két érdekes körülményt kell még hangsúlyozni: egyrészt a ligandum nem szükségképpen változatlan formában marad meg az epoxidáció során, és lehetséges, hogy valamilyen átalakult formája katalitikus szerepet játszik. Másrészt, ha elfogadjuk, hogy az epoxidációs katalizátorok a bennük levő fém d-héja révén vesznek részt a reakcióban, várható, hogy hasonló effektust tapasztalunk a hidroperoxidbomlás viszonylatában.

A HALCON közlemény [29] szisztematikus adatokat tartalmaz a fémnaftenátok katalitikus hatásfokának vonatkozásában (lásd a 12. és 13. táblázatokat).

12. táblázat

Propilén epoxidációja különböző fémek naftenátjainak jelenlétében

Katalizátor	Etil-benzol-hidroperoxid konverzió %	Szelektivitás = $\frac{\text{[képz. epox. mol]}}{\text{[elr. ROOH mol]}}$ %
Mo	97	71
W	83	65
Ti	54	55
Nb	22	20
Ta	25	23
Re	100	10

13. táblázat

Butén-2 epoxidációja különböző fémek naftenátjainak jelenlétében

Katalizátor	Etil-benzol—hidroperoxid konverzió %	Szelektivitás = [képz. epox. mol] / [elr. ROOH mol] %
Mo	100	95
W	99	95
Ti	99	95
V	98	95
Nb	76	95
Ta	68	95
Re	100	50

A fenti táblázatokból megállapítható, hogy a molibdén és vanádium mellett jó katalizátor a titán, nióbium, wolfram és a tantál. A molibdén és a vanádium a ligandumtól függetlenül többféle formában is jó hatásfokkal alkalmazható.

Az eddigi irodalmi adatok alapján indokoltnak tűnik az a feltételezés, hogy a központi fématomé a meghatározó szerep és a ligandum viszonylag kisebb jelentőségű. MAYO és munkatársai megállapították, hogy komplex—olefin kölcsönhatást nem lehet kísérletileg kimutatni, ezért jogos annak a feltételezése, hogy komplex—hidroperoxid egyensúlyi kölcsönhatással számoljunk.

Ugyanakkor az is kitűnik az irodalmi adatok elemzéséből, hogy a katalitikus epoxidációt illetően nem rendelkezünk semmiféle közvetlen adattal a reakciómechanizmus tisztázására. Ezért a jövőben végzendő kinetikai mérések egyik igen fontos feladata lesz a katalizátor—hidroperoxid—olefin rendszerek részletes tanulmányozása, a reakcióban kialakuló termékek kinetikai elemzése és a katalizátorok változásának követése a reakció során. Néhány általános szempontot ugyanakkor az irodalmi adatok fényében már most leszögezhetünk:

1. A katalizátor lehetőség szerint kis mérettel és erős töltéssel, azaz nagy fajlagos töltéssel rendelkezzék.
2. Betöltetlen d-pályákkal rendelkező fémek komplexei jó katalizátorok.
3. Az alkalmazott katalizátorok olyan komplexeket képezzenek, amelyek szubsztitúciós szempontból labilisak.

A HALCON eljárás értelmében az eredményes művelet tartományai — meglehetősen tág intervallumban — az alábbiak:

hőmérséklet:	25—175 C°
reakcióidő:	4—16 ó
nyomás:	0,1—140 atm
olefin cc.:	1—30 mól/mól ROOH
katalizátor cc.:	$1{,}10^{-5}$ — 0,2 mól/mól ROOH

Propilén esetében — minimális katalizátorköltséget véve alapfeltételül — az optimális körülmények a következők:

hőmérséklet:	80—130 C°
reakcióidő:	0,3—2 ó
nyomás:	20—70 atm.
olefin cc.:	2—6 mól/mól ROOH
katalizátor cc.:	0,001—0,006 mól/mól ROOH

Összefoglalóan megállapítható, hogy a katalizátoros vizsgálatok a legdöntőbb kutatási feladatai a hidroperoxidos epoxidáció tisztázásának, mert kulcsszerepet játszanak a reakció kivitelezésében.

8. Sugárhatáskémiai hidroperoxidáció

A sugárzással iniciált oxidációs folyamatok már viszonylag régóta ismeretesek [1, 2]. Szobahőmérséklet körüli hőmérsékleteken a termék főleg hidroperoxidot tartalmaz ilyen esetekben, a reakció viszont nem láncmechanizmussal játszódik le [3—7]. BACH adatai alapján láthatjuk az alábbi táblázatos összeállítást, melyben termékhozamok vannak feltüntetve néhány szénhidrogén esetére. (A hozamokat a sugárhatáskémiában megszokott *G*-értékek alapján tüntettük fel, a 100 eV elnyelt energia hatására keletkezett molekulaszámok alakjában.)

14. táblázat

G-értékek

Termék	*n*-heptán	*izo*-oktán	ciklohexán	benzol	toluol
ROOR'	2,2	1,3	0,2	0,25	1,2
ROOH	1,2	0,7	1,0	0	0,4
H_2O_2	0,3	0,3	0	0,25	0,2
Karbonil vegy.	2,0	1,2	0,6	0,45	—
Savak	0,4	0,6	0,2	0	—

Az a tény, hogy a táblázatban közölt esetekben láncreakció nem figyelhető meg, valószínűvé teszi, hogy a keletkezett peroxil gyökök nem szakítanak le hidrogént, hanem egyéb reakciókat indukálnak. Magasabb hőmérsékleteken már láncreakció alakul ki [8—10]. Tovább növelve a hőmérsékletet olyan tartományba jutunk, ahol a dózisintenzitás gyakorlatilag nem befolyásolja a hozamot [11—12].

E három tartomány megkülönböztetésére SZARÁJEVA a következő felosztást javasolja [13—14]:

a) Valódi sugárhatáskémiai folyamat (alacsony hőmérsékletek, láncreakció hiánya).

b) Sugárhatáskémiai — termokémiai reakciók (közepes hőmérsékletek, iniciált láncreakció).

c) Termokémiai — sugárhatáskémiai reakciók (magas hőmérsékletek, dózisintenzitástól független hozamok).

Jellemző továbbá, hogy az *a)* tartományban a hőmérséklet változtatása viszonylag kis hatással van a hozamra, a *b)* tartományban viszont egyaránt van hőmérséklet- és dózisintenzitás-érzékenység (a hidroperoxid-bomlás látszólagos aktiválási energiája a paraffinoknál szokásos 30 kcal · mól^{-1} értékről a dózisintenzitás függvényében 22 ($1{,}7 \cdot 10^{16}$ eV · ml^{-1} · s^{-1} dózisnál), illetve 14 kcal · mól^{-1} ($3{,}5 \cdot 10^{16}$ eV · ml^{-1} · s^{-1} dózisnál) értékre csökken [15].

Fontos kísérleti tény továbbá, hogy az egyes terméktípusokra a hőmérséklettartományok más és más hőmérsékletintervallumban fekszenek. Izooktán folyadékfázisú oxidációjában a *b)* tartomány kezdete a peroxidok és karbonilvegyületek vonatkozásában + 20 C° körüli értékeknél indul, alkoholokra nézve viszont csak + 50 C° körül kezdődik. A tiszta termikus folyamat mintegy + 90 C°-on indul be. Ez rendkívül fontos tapasztalatnak látszik a termékspektrum irányíthatósága szempontjából. Sugárzás alkalmazása esetében a hidroperoxid-képződés sebessége:

$$\frac{\mathrm{d[ROOH]}}{\mathrm{d}t} = k_9 k_{24}^{-1/2}[\mathrm{RH}] \left(\frac{G_R I}{100N}\right)^{1/2}, \tag{58}$$

ahol G_R = a gyökhozam, I = a dózisintenzitás, míg N = az Avogadro-szám.

Bár számtalan kísérlet történt — mind a három tartomány vonatkozásában — a sugárhatáskémiai oxidáció mechanizmusának leírására, azok ismertetése e tanulmány kereteit túlhaladná. Alátámasztja ezt az is, hogy e mechanizmusok jelenleg még viszonylag kevés megbízható kísérleti tényre támaszkodnak.

Megállapítható ennek ellenére, hogy a sugárhatáskémiai oxidáció lehetőséget nyújt a reakcióknak a szokásosnál lényegesen alacsonyabb hőmérsékleteken történő kivitelezésére, valamint egyes termékek hozamának szelektív megváltoztatására. Az alacsonyabb hőmérséklet egyúttal azt is eredményezheti, hogy adott instabilis köztitermékek — a mi szempontunkból esődlegesen számbajöhető hidroperoxidok — további átalakulása elkerülhető, és ez közvetve szintén a termékspektrum lényegbe vágó módosításához vezethet.

Annak bizonyítására, hogy a sugárhatáskémiai eljárások, a már széles körben ismeretes sugárpolimerizációs eljárásokon túlmenően, az oxidációs folyamatokkal kapcsolatban is kezdenek ipari szempontból is tért hódítani, hivatkozunk a BRITISH PETROLEUM COMPANY egy kiadványának közlésére [16], melynek értelmében propilén gázfázisú oxidációjában az alkohol-, aldehid- és propilén-oxid-hozamokat éppen a reakcióelegy besugárzásával sikerült megemelni.

9. A hidroperoxidos epoxidáció kinetikájának és mechanizmusának tisztázása végett megindított kísérleteink főbb célkitűzései

1969 folyamán alakult meg az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetében a Gyökös Folyamatok Osztálya. Ennek egyik csoportja — az Oxidációs Folyamatok Csoportja — feladatául tűzte ki a hidroperoxidos epoxidáció kinetikájának és mechanizmusának tanulmányozását kettős célkitűzéssel:

1. A mechanizmus és a kinetika mélyebbre ható vizsgálata elősegítheti a hazai epoxidgyártás megindulását a HALCON eljárás alapján, illetve előnyösebb változatának kidolgozása útján. Ez a fellendülés előtt álló petrolkémiai ipar szempontjából igen jelentős lehetne.

2. A kapott adatok és a levonható következtetések általános jelentőséggel bírnak a folyadékfázisú oxidációs reakciók mechanizmusának vonatkozásában, azaz a kutatások bizonyos aspektusból alapkutatás jellegűek.

E kettős célkitűzés realizálása végett több évre kiterjedő kutatási tervet dolgoztunk ki, amelyik nagy körvonalakban az alábbiakban foglalható össze:

1. Az oxidáció termékspektrumának kinetikai tanulmányozása, különös tekintettel az egyes közti és végtermékek konszekutivitására és a hidroperoxid-kitermelés növelésére.

2. A hidroperoxid-bomlás részletes vizsgálata a degenerált elágazás természetének tisztázása és a belőle keletkező termékek képződési mechanizmusának vizsgálata céljából.

3. A hidroperoxid, illetve bomlástermékeinek reakciója a kettős kötéssel (epoxidációs szakasz) atmoszferikus körülmények között, valamint nagy nyomásokon.

4. Iniciátorként ható, hidroperoxidot bontó és epoxidációt elősegítő homogén fázisú katalizátorok hatásmechanizmusának vizsgálata. Mindhárom típusú katalizátor hatását megvizsgáljuk mind az oxidációban, mind a hidroperoxid-bomlásban, valamint az epoxidációban.

5. Sugárhatáskémiai hidroperoxidáció vizsgálata.

6. Speciális módszerek kidolgozása és alkalmazása a komplex folyamat egyes elemi lépéseinek a tanulmányozására: kemiluminiszcenciás kutatások, ESR-módszer alkalmazása az oxidációs folyamatban stb.

7. A folyamatnak megfelelő legvalószínűbb mechanizmus kinetikai leírása, kiindulva a lehetséges elemi lépések halmazából, és a kapott leírás alkalmazása optimalizációs számításokra.

Modell anyagokként — figyelembe véve a rendelkezésre álló kísérleti lehetőségeket egyrészt és a hazai ipari követelményeket másrészt — az etilbenzolt, mint hidroperoxidot szolgáltató ágenst és a propilént, mint olefint választottuk.

Folyamatban levő vizsgálataink eredményeiről más helyen számolunk be.

Összefoglalás

A szerzők irodalmi adatok alapján összefoglalják a hidroperoxiddal történő epoxidációs eljárások főbb jellemvonásait. A bevezető rész ezen eljárást összehasonlítja egyéb újabb eljárásokkal és röviden vázolja a hazai megvalósítás lehetőségeit, figyelembe véve az epoxid vegyületekre való igényt és a gazdaságosságot. A következőkben részletesen ismertetésre kerül az ún. HALCON eljárás, melynek értelmében a folyamat lényegében két fő szakaszra oszlik: a hidroperoxid-előállításra, valamint a hidroperoxid és telítetlen vegyület közötti katalizátor jelenlétében végbemenő reakcióra. A továbbiakban mindkét szakasz tárgyalásra kerül, különös tekintettel a hidroperoxid-előállítás kinetikájára; a katalizátorok szerepére ezen előállításban, az olefinek nem katalitikus, illetve katalitikus epoxidációjára. Végül rövid utalás történik a mechanizmus tisztázása végett elkezdett kísérletek főbb célkitűzéseire.

Summary

The main characteristics of the epoxidation with hydroperoxides are summarized on the basis of literature data. In the introduction the process is compared with other technologies for producing epoxy compounds and the possibilities of its realization in Hungary are discussed, with reference to the demand in epoxy compounds and the economy of the technological process.

The next section deals with the so-called „HALCON process", in which the epoxidation is carried out in stages: (1) preparation of hydroperoxides, and (2) the reaction between unsaturated compounds and hydroperoxides in the presence of different catalysts. Both stages are discussed in detail, viz. kinetics of hydroperoxides formation; the role of catalysts in manufacturing hydroperoxides; epoxidation of olefins in the presence and absence of catalysts.

A short review is given of the chief objectives of recent studies on the mechanism of the process carried out by the authors.

IRODALOM

1.—3. Fejezetekhez

1. L. F. Albright: Chem. Eng., 165 (1967)
2. U. S. 3,026,333 (1962)
3. U. S. 3,026,033 (1962)
4. U. S. 3,132,156 (1964)
5. U. S. 3,251,653 (1966)
6. U. S. 2,649,463 (1953)
7. B. P. 1,095,008 (1967)
8. Holland, 640,383 (1950)
9. B. P. 625,330 (1949)
10. U. S. 2,486,842 (1949)
11. U. S. 2,451,485 (1948)
12. Fr. 1,447,267 (1965)
13. ECN, **10**, 30 (1966)
14. Holland, 6,606,347 (1966)
15. U. S. 3,153,058 (1964)
16. U. S. 3,232,957 (1966)
17. U. S. 3,275,662 (1966)
18. U. S. 3,281,433 (1966)
19. U. S. 2,780,635 (1967)
20. Brit. 1,037,946 (1966)
21. U. S. 3,341,556 (1967)
22. Holland, 6,608,002 (1966)
23. Brit. 1,080,462 (1967)
24. Brit. 1,095,008 (1968)
25. Belg. 690,395 (1966)
26. R. Landau, D. Brown, J. Russell, F. Kollar: Epoxidation of Olefins, 7th Congress Petrole, Mexico, 1967, P. D. 18, p.: 141

27. U. S. 3,251,862 (1966)
28. Neth. 6,500,118 (1965)
29. Neth. 6,510,118 (1966)
30. Neth. 6,515,037 (1966)
31. Neth. 6,601,526 (1966)
32. Neth. 6,513,640 (1966)
33. Neth. 6,605,820 (1967)
34. Belg. 657,838 (1966)
35. Belg. 687,327 (1966)
36. Belg. 690,358 (1966)
37. Belg. 674,076 (1966)
38. Belg. 680,302 (1966)
39. Belg. 680,303 (1966)
40. Belg. 688,397 (1966)
41. Belg. 690,128 (1966)
42. Belg. 690,420 (1966)
43. Belg. 669,189 (1968)
44. Belg. 671,456 (1968)
45. Belg. 637,691 (1962)
46. D. E. R. 1,258,857 (1968)
47. D. E. R. 1,258,170 (1967)
48. D. E. R. 1,258,850 (1968)
49. U. S. 3,288,692 (1966)
50. Fr. 1,505,337 (1967)
51. Neth. 6,612,575 (1967)
52. U. S. 3,316,279 (1967)
53. Fr. 1,410,985 (1965)
54. D. E. R. 1,251,298 (1967)
55. Neth. 6,517,166 (1966)
56. Fp. 1,460,573 (1965)
57. Fp. 1,462,490 (1965)
58. Fp. 1,487,076 (1966)
59. Fp. 1,495,694 (1966)
60. Chem. Ind. **21,** 785 (1969)

4. Fejezethez

1. A. N. Bach: I. RFHO **29,** 373 (1897)
2. N. M. Emánuel: Nyeftyehimija, **7,** 827 (1967)
3. S. Rech: Belg. Chem. Ind. **33,** 11 (1968)
4. N. Ohta: Tokyo Kogyo Shikh. Hogoku, **52,** 409 (1957)
5. C. Gadelle: Rev. Inst. Franc. Pétrole Ann. Combust. Liquids, **21,** 9. 1299 (1966); Bull. Soc. Chim. France (1966)
6. J. A. Meyer: J. Amer. Chem. Soc., **83,** 25, (1961)
7. Je. T. Gyenyiszov: Dokl. AN SzSzSzR, **23,** 96 (1967)
8. I. P. Szkibida, Z. K. Majzusz, N. M. Emánuel: Nyefthyehimija, **4,** 82, (1964)
9. Je. T. Gyenyiszov: Izv. AN SzSzSzR, 1298 (1960)
10. J. L. Bolland, L. Bateman: Trans Faraday Soc., **46,** 358, (1950); Quart. Rev. **3,** 1 (1949); **8,** 147 (1951)
11. G. A. Russell: J. Amer. Chem. Soc., **79,** 3871 (1957); **78,** 1047 (1956)
12. T. G. Taylor, P. D. Bartlett: Tetrahedron Letters, **24,** 30 (1960)
13. I. P. Szkibida, E. M. Gonigberg: Izv. AN SzSzSzR, **2,** 286 (1964)

5. Fejezethez

1. A. Van Tiggelen: Rev. Inst. Franc. Pétrole Ann. Combust. Liquids, **21,** 1299 (1966)
2. R. V. Kucser, A. I. Jurzsenko: Zs. Obscs. Him. SzSzSzR, **30,** 2798 (1960)
3. N. M. Emánuel, Z. K. Majzusz, I. P. Szkibida: Angew. Chem., **81,** 91 (1969)
4. Je. T. Gyenyiszov, N. M. Emánuel: Usp. Him., **29,** 1409 (1960)
5. C. Bawn, A. Pennington, C. Tiper: Disc. Faraday Soc., **10,** 282 (1952)

6. JE. T. GYENYISZOV, N. M. EMÁNUEL: Z. Phys. Chem., **30,** 2499 (1956)
7. N. URI: Nature, **177,** 1177 (1954)
8. R. HIATT, K. C. IRWIN, C. W. GOULD: J. Org. Chem., **33,** 4, 1430 (1968)
9. J. ROUCHAUD: Bull. Soc. Chim. Belges: **76,** (3) 186 (1967)
10. L. G. CSUCSUKINA, D. G. KNORRE, N. M. EMÁNUEL: Z. phys. Chem., **33,** 877, (1959)
11. V. M. GOLDBERG, L. K. OBUHOVA, N. M. EMÁNUEL: Dokl. AN SzSzSzR, **136,** 1130 (1962); Nyeftyehimija **2,** 229 (1962)
12. J. ROUCHAUD: Bull. Soc. Chim. Belges, **76,** (3) 171 (1967)
13. KANEKICHI KAGAMI: Bull. Chem. Soc. Japan, **41,** 1552 (1968)
14. L. MALATESTA: Endeavour, **28,** 30 (1969)

6. és 7. Fejezetekhez

1. C. WALLING, Y. CHANG: J. Am. Chem. Soc., **76,** 4878 (1954)
2. L. BATEMAN, H. HUGHES: J. Chem. Soc., 4594 (1952)
3. C. WALLING: Free Radicals in Solution, John Wiley and Sons, Inc., New York (1957)
4. A. V. TOBOLSKY, L. R. MATLACK: J. Polymer Sci., **55,** 49 (1961)
5. W. I. BRILL, N. INDICTOR: J. Org. Chem., **29,** 710 (1964)
6. N. INDICTOR: J. Org. Chem., **30,** 2074 (1965)
7. R. V. KUCSER, A. N. NYIKOLÁJEVSZKIJ, B. I. CSERNYÁK: J. Chem. Soc., 611, (1968)
8. B. LYANCH, K. PANSACKER: J. Chem. Soc., 1525 (1955)
9. H. Sz. BAGDARSZARJÁN: Tyeórija Radikálnoj Polimerizácii, Izd. AN SzSzSzR, Moszkva (1959)
10. F. R. MAYO: J. Am. Chem. Soc. **70,** 3689 (1948)
11. A. GREINER: J. Prakt. Chemie, **38,** 207 (1958)
12. B. I. CSERNYÁK, R. V. KUCSER: Nyeftyehimija, **4,** 556 (1964)
13. B. I. CSERNYÁK, R. V. KUCSER: Nyeftyehimija, **4,** 452 (1964)
14. E. FORMER: Trans. Faraday Soc., **38,** 348 (1942)
15. E. A. BLJUMBERG, M. G. BULIGIN, N. M. EMÁNUEL: Dokl. AN. SzSzSzR, *166,* 353 (1966)
16. E. A. BLUMBERG, P. J. VÁLOV, JU. D. NORIKOV, N. M. EMÁNUEL: Dokl. AN SzSzSzR, **167,** 3, 579 (1966).
17. A. VAN TIGGELEN, G. CLÉMEND: Rev. Inst. France Pétrole Ann. Combust. Liquids, **9,** 21, 1299 (1966)
18. R. HIATT, T. MILL, E. R. MAYO: J. Org. Chem., **33,** 1416 (1968)
19. R. HIATT, T. MILL, K. C. IRWIN, J. K. CATLEMAN: J. Org. Chem., **33,** 1421 (1968)
20. N. INDICTOR, T. JACKSBERGER: J. Org. Chem., **31,** 4271 (1966)
21. R. HIATT, K. C. IRWIN, C. W. GOULD: J. Org. Chem., **33,** 1430 (1968)
22. N. INDICTOR, C. LINDER: J. Polymer Sci., **A3,** 3668 (1965)
23. W. A. THALER, A. A. OSWALD, B. E. HUDSON: J. Am. Chem. Soc., **87,** 311 (1965)
24. K. U. INGOLD: Chem. Rev. **61,** 563 (1961)
25. C. K. OVERBERGER, K. H. BURG, W. H. DALY: J. Am. Chem. Soc., **87,** 4125 (1965)
26. K. B. WIBERG, W. G. NIGHT: J. Am. Chem. Soc., **87,** 3849 (1965)
27. M. MENDELSOHN, E. M. ARNETT, H. FREISER: J. Phys. Chem. **64,** 660 (1960)
28. C. W. GOULD, R. R. HIATT, K. C. IRWIN: J. Am. Chem. Soc., **90,** 4573 (1968)
29. R. LANDAU, B. BROWN, J. L. RUSSELL, F. KOLLAR: 7th Congress Petrole, Mexico, (1967)
30. E. A. BLJUMBERG, M. G. BULIGIN, N. M. EMÁNUEL: Dokl. AN SzSzSzR, **166,** 353 (1966)
31. E. A. BLUMBERG, P. I. VÁLOV, JU. D. NORIKOV, N. M. EMÁNUEL: Dokl. AN SzSzSzR, **167,** 579 (1966)
32. JA. SZ. MEDVEGYEV, V. F. CEPÁLOV, V. JA. SLAJPINTOH: Kinetika i Kataliz **5,** 1, 6470 (1964)
33. N. A. PRILEZSÁJEV: J. RFHO, **42,** 1387 (1910)
34. F. L. WEISENBORN, D. TAUB: J. Am. Chem. Soc., **74,** 1329 (1952)
35. P. I. VÁLOV, E. A. BLJUMBERG, T. V. FILIPPOVA: Kinetika i Kataliz, **4,** 760 (1967)
36. M. S. MALINOVSZKIJ, V. G. DRINK, A. G. JUDÁRINA, N. M. MAKSZIMENKO: Zs. fiz. him. SzSzSzR, **2,** 2129 (1966)
37. B. I. CSERNYÁK, R. V. KUCSER: Nyeftyehimija, **4,** 556 (1964)
38. B. I. CSERNYÁK, R. V. KUCSER, A. N. NYIKOLÁJEVSZKIJ: Nyeftyehimija, **4,** 452 (1964)
39. SZ. D. MEKTYIJEV, M. R. MUSZÁJEV, I. K. MAGAMEDOV: Him. Zsur. AN Azerb. SzSzR. **6,** 35, (1967)

8. Fejezethez

1. S. C. Lind, D. C. Bardwell: J. Am. Chem. Soc. **48**, 2335 (1926)
2. C. Pawlowski: J. Chem. Phys. **27**, 266 (1930)
3. R. S. Hannau, J. W. Boag: Nature, **169**, 152 (1952)
4. N. A. Bach: Genova Conf. 1955. **7**, 538
5. N. A. Bach: Rad. Res. **1**, 190 (1959)
6. N. A. Bach, N. J. Popov: Symp. Rad. Chem. Akad. Sci. USSR, **156** (1955)
7. N. A. Bach, V. V. Szarajeva: Zs. fiz. Him. SzSzSzR, **32**, 209 (1958)
8. N. M. Emánuel: Dokl. AN SzSzSzR, **111**, 1286 (1956)
9. N. M. Emánuel, E. A. Bljumberg, N. L. Pikájeva: Dokl. AN SzSzSzR, **119**, 1183 (1958)
10. M. A. Proszkurnyin, Ju. L. Hmelyckij, E. V. Barelko, A. T. Sljepnyeva, J. J. Melohonova: Dokl. AN SzSzSzR, **112**, 886 (1957)
11. S. W. Churchill, A. Weir, R. L. Gealer, R. J. Kelley: Ind. Eng. Chem. **49**, 1419 (1957)
12. R. E. Cullen, M. E. Gluckstein: 5th Symposium on Combustion, New York, 569 (1955)
13. V. V. Szarájeva: Nyeftyehimija **5**, 705 (1965)
14. V. V. Szarájeva, K. Czeny Csizny: Vest. Univ. Moscow, **4**, 14, (1965)
15. Ju. L. Hmelnyickij, J. J. Melehonova, V. V. Nesztyerovszkij: Nyeftyehimija **2**, 368 (1962)
16. R. Turner, L. Redney: Brit Petr. Co. Ltd., Brit. 882, 863, (1961)

Kémiai Közlemények 36. kötet 1971 p. 391—414

IONCSERÉLT ÉS DESZTILLÁLT VÍZ SZENNYEZÉSEINEK MEGHATÁROZÁSÁRÓL

BEREZNAI TAMÁS, SZÉKELY-SZABÓ MARGIT
HEGEDŰS J. ANDRÁS a kémiai tudományok kandidátusa

(Egyesült Izzólámpa és Villamossági Rt., Budapest)

Érkezett 1971. február 6-án

Bevezetés

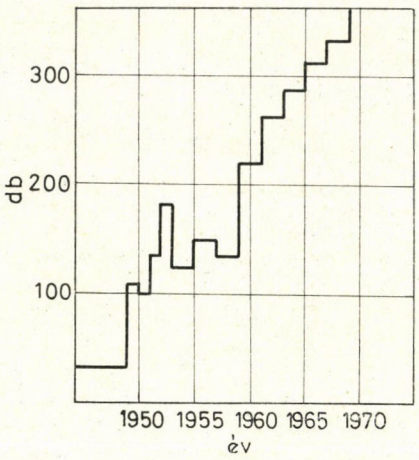
Az ember környezetében levő víz minősége és mennyisége a civilizáció kezdetétől döntő hatással volt életére és tevékenységére. Ez napjainkban még fokozottabb mértékben így van, hiszen tény, hogy az életszínvonal pl. szoros összefüggésben van az illető társadalom által felhasznált víz mennyiségével [1]. Szinte nincs olyan ipari tevékenység, melynek ne lenne vízigénye, de a híradástechnikai ipar több gyártási ágazatban rendkívül tiszta víz iránti igényével tűnik ki. A következőkben ezen nagytisztaságú víz analízisének problémáival foglalkozunk.

Amint ezt az 1. ábra jelzi, a vízanalitikai tárgyú közlemények száma az elmúlt tíz évben folyamatos növekedést mutat. A vízanalitikai irodalom áttekintését az Analytical Chemistry Review számaiban megjelent összefoglaló közlemények alapján [2—14] végeztük. E közlemények 1944-ig visszamenőleg több mint 4300, a tárggyal kapcsolatos közleményt ismertetnek és tudomásunk szerint ennél átfogóbb munka nem áll a téma iránt érdeklődők rendelkezésére.

Az említett nagyszámú közlemény között meglepően kevés foglalkozik azonban a kifejezetten nagytisztaságú, desztillált vagy ioncserélt víz analitikájával. De mindjárt elöljáróban megjegyezzük, hogy a különféle egyéb vizek nyomelemeinek meghatározására kidolgozott eljárások tiszta vizek analízisére is alkalmazhatók.

A nagytisztaságú ioncserélt víz minősítéséről általában

Az ipar különböző területein felhasználásra kerülő vizekkel szemben igen változóak a követelmények. Tisztított, alacsony iontartalmú vizet igényelnek az erőművek, kazánok, különféle vegyipari üzemek, és nagytisztaságú vizet használnak az elektronikai ipar számos területén (tranzisztor és mikroáramkör, TV-képcső, elektroncső és katódsugárcső gyártás), valamint a nagynyomású erőműveknél és az atomreaktoroknál [15—16]. A tisztítás ipari mé-



1. ábra. Vízanalitikai közlemények számának alakulása az Analytical Chemistry Review cikkei alapján

retekben általában ioncserélő gyanták alkalmazásával történik és csak speciális célokra tisztítanak még/vagy desztillációval, illetve elektroforézissel.

A kisebb tisztaságú tápvizek és kazánvizek minőségi jellemzőivel és legfontosabb analitikai eljárásaival CHOVANECZ [15] foglalkozik részletesen.

A híradástechnika különböző területein felhasználásra kerülő nagyobb tisztaságú vizek minősítésére nem találtunk ilyen egyértelmű előírásokat. Sőt, egyes nagytisztaságú ioncserélt vízre vonatkozó ipari szabványtervezetek is közönséges ivóvíz minősítésére szolgáló szabvány módszereket használnak. A nagynyomású erőművek tápvizeire vonatkozó előírásokat az 1. táblázatban szemléltetjük. Irodalmi adatok alapján a félvezető és integrált áramköri

1. táblázat

Nagynyomású erőművek tápvizével szemben támasztott minőségi követelmények [15]

Jellemzés \ Engedélyezett nyomás, att		16–25	25–40	40–64	64–80	80–125	125–160
Összes keménység, nk°	max.	0,1	0,05	0,02	0,02	0,02	0,01
Bepárlási maradék, mg/l.	max.	—	—	4	2	1	1
Fajlagos vezetőképesség, μS/cm	max.	—	—	8	4	2	2
pH érték	min.	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
O_2, mg/l	max.	0,05	0,03	0,02	0,01	0,01	0,01
Kötött CO_2, mg/l	max.	20	10	3	2	2	2
Fe, mg/l	max.	—	0,05	0,03	0,03	0,01	0,01
Cu, mg/l	max.	—	0,03	0,01	0,01	0,01	0,01
Olaj, mg/l	max.	5	2	2	1	0,5	0,5

2. táblázat

A félvezető és integrált áramköri technológiában használt vizek kísérleti specifikációi különféle amerikai cégek adatai alapján [16]

Jellemzés*		IBM	TI	GI	RCA	DR	Átlag
Vezetőképesség μS. cm^{-1}	max.	0,05	0,067	0,063	0,067	0,1	0,069
Össz-elektrolit: mint NaCl ppb	max.	25	30	30	30	45	35
Részecsketartalom db/cm^3	max.	150	150	100	150	100	130
névl. max. méret μm	max.	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Szerves anyag CO_2 ppm	max.	1	1	1	1	1	1
Oldott gázok, ppm	max.	—	200	—	200	200	200
Élő organizmus, db/cm^3	max.	—	8	10	—	10	9

* IBM International Business Machines Corporation
TI Texas Instrument Corporation
GI General Instrument Corporation
RCA Radio Corporation of America
DR Delco Radio Corporation

elemek gyártásánál használt ioncserélt víz tisztaságával szemben még nagyobbak a követelmények. Hadd idézzük itt a 2. táblázatban SIMON és CALMON adatait [16], akik különböző amerikai cégek kísérleti specifikációit hasonlítják össze. E közlemény egyébként igen részletesen foglalkozik a nagytisztaságú víznek a félvezetőgyártás területén jelentkező kérdéseivel. Szerintük ionos szennyezőkre nézve 99,99999 %-os víz is előállítható nagyüzemileg, ez azonban még mindig 0,01 ppm szennyezőt tartalmaz, ami pl. a nátrium esetében 2,6 · $\cdot 10^{15}$ ion/ml-nek felel meg. Megadják az egyes szennyezésfajtákat lehetséges eredetük szerint (3. táblázat). Viszonylag röviden foglalkoznak azonban az analízis kérdéseivel. Folyamatosan ellenőrző és visszaszabályozó automata berendezéseket ajánlanak a nagytisztaságú vizet szolgáltató rendszer ellenőrzésére az alábbi analitikai paraméterek meghatározására: vezetőképesség; elektrolitok (Fe, Na, Cu stb.); részecsketartalom és részecskeméret; összes organikus anyag; élő organizmusok.

Standard módszerek

Az ipar különböző területein felhasznált vizek minőségének ellenőrzésére szolgáló analitikai módszereket fejlett országokban már régen szabványosították. E szabványok által ajánlott eljárások általában jó kiindulási alapul szolgálnak speciális célokra készült vizek minősítésére is.

A 4. táblázatban hasonlítjuk össze a nagytisztaságú erőművi és tápvizek minősítésére szolgáló magyar és angol szabvány-módszereket. Annak jellemzésére, hogy milyen jelentőséget tulajdonítanak a legmodernebb eljárások

3. táblázat

Nyomszennyezők lehetséges forrásai egy nagytisztaságú vizet szolgáltató rendszerben [16]

Szennyező források és szennyező anyagok	Megjelenési forma		
	Szuszpendált oldhatatlan anyag	Illékony alkotórész	Oldott anyag
I. Csapvíz			
huminsavak		x	
felületaktív anyag		x	
fertőtlenítő anyag		x	x
élő organizmus	x		
II. Szerkezeti anyagok			
fémes eredetű korróziós termék	x	x	
műanyagok			
fenolszármazékok	x	x	
gumi	x	x	
lágyítószerek		x	x
III. Szűrőanyagok			
homok	x		
szén	x		
cellulóz	x	x	
faszén	x		
IV. Ioncserélő gyanták			
polimerek	x		
szulfonált termékek	x	x	
aminszármazékok	x	x	
V. Organizmusok			
baktériumok	x		
algák	x		
gombák	x		
VI. A regenerálásnál használt és egyéb vegyianyagok			
fémoxidok	x	x	
részben oldódó sók	x	x	
VII. Lyukak			
a csapvíz összetevői		x	x
VIII. Vegyes			
benzinszármazékok	x		x
kenőanyagok	x		x

szabványosításának és azok gyors és széles körű ipari alkalmazásának, megemlítjük, hogy a vonatkozó British Standard 2690/1956 szabvány 1964 óta állandó felülvizsgálat alatt áll és legutóbbi kiegészítései 1970-es keltezésűek.

Nem térünk itt ki más országok szabványaira, vagy más „standard" módszerként ajánlott eljárásokra [17], mert úgy véljük, az említett két szabvány ismertetésével is érzékeltetni tudjuk, hogy milyen súlyt helyeznek erre a problémára. Tanulságos azonban még az általunk idézett szabványmódszerek és az utóbbi évek kémiai irodalmában leírt modernebb, nagy érzékenységű eljárások összevetése, amit az 5. táblázatban mutatunk be.

4. tábláza

Szabvány vízanalitikai módszerek

Elem, szennyezés	Erőművi vízvizsgálatok MSZ 5200–57		Methods of Testing Wate r Used in Industry BSI 2690		
	Ajánlott eljárás	Mérési tartomány ill. annak also határa	Ajánlott eljárás	Mérési tartomány ill. annak also határa	Szabvány rész, kelte
Ca, Mg	Komplexometriás titrálás		Komplexometriás v. spektrofotometriás titr.	0,1 mg 10—200 μg	4: 1967
Oldott anyag	Bepárlás üveg, Pt, Ni v. rozsdamentes acél-tálban	10 mg/l	Bepárlás Pt-tálban	2,5 mg/l	9: 1970
CO_2	Titrimetria	0,25 mg/l	Acidimetria	0,4—4 mg/l	5: 1967
SO_4^{--}	Gravimetria, mint $BaSO_4$	12 mg/l	Titrimetria	0,1 mg	6: 1958
			Spektrofotometriás v. konduktometriás titr.	0,01 mg	
Oxidálható anyagok	$KMnO_4$-os titrálás				
SiO_2	Sziliko-molibdén-kék kompl. fotometr.	0,02 mg/l	Kolorimetria, reaktív és összes SiO_2-ra	0,5—50 μg	5: 1966
Cl^-	Mohr szerint	0,5 mg/l	Potenciometr. titr.	1,3 ppm	6: 1968
			kolorimetria	0,01 ppm	
PO_4^{3-}	Kolorimetria ammónium-molibdovanad.	0,1—5 mg/l	Kolorimetria, molibdovanadát u.a. + Sn^{2+} red.	100 μg 5 μg	3: 1966
Fe	Kolorimetria ortofenantrolin	10 μg/l	Kolorimetria		
			2,2'-dipiridil	5—100 μg	1: 1964
			bato-fenantrolin	0,2—30 μg	
Cu	Kolorimetria, Na-dietil-ditio-karb.	10 μg/l	Kolorimetria,		
			oxáldihidrazon	5—100 μg	1: 1964
			2,2'-diquinolil	5—100 μg	1: 1964
			dibenzilditiokarb. + CCl_4-os extrakció	0,06—10 μg	
Hidrazin	Kolorimetria, Para-dimetil-amino-benzaldehid	10 μg/l	Kolorimetria, p-dimetilamino-benzaldehid		2: 1965
NO_2^-, NO_3^-, NH_3	—		NO_2^--kolorimetria	1—15 μg	8: 1969
			NO_3^--extrakciós kolorimetria	10 μg	
			NH_3 kolorimetria		
Ciklohexilamin, morfolin, zsírsavak	—		Különféle spektrofotometriás módszerek		7: 1968
Na, K, Li	—		Lángfotometria, lángspektrofotometria	ppm körül	10: 1970

5. táblázat

Nagytisztaságú ipari vizek analízisére ajánlott újabb módszerek

Ipari víz típusa	Elemek, szennyezések	Módszer rövid jellemzése	Mérési tartomány ill. annak alsó határa	Megjegyzés	Irodalmi hivatkozás
erőművi	NH_3, CO_2, Cl^-, Cu, O, Fe, Ni, Si, Na	főleg kolorimetriás módszerek, előzményekre nézve l. még [37, 52—54, 59, 60, 66, 74, 83—89]			20—25
erőművi	az összes fontosabb szennyező	automatikus vagy automatizálható eljárások áttekintése és értékelése		az ismert legérzékenyebb módszerek	26, 27
erőművi	az összes fontosabb szennyező		nyomok		28
reaktor	Al, Cl^-, Cr, Co, Cu, oxigén	többnyire hagyományos nedveskémiai eljárások			29
reaktor	Al, Cr, Fe, Cu, Mn, Mo, Ni	extrakciós-spektrofotometriás módszerek, oxin, 2-metiloxin és dimetilglioxim reagensekkel	3—5 ppb		30
reaktor	Fe, Al, Si	a batofenantrolin, vagy 2,2'-bipiridin; a hematoxilin, ill. molibdénkék komplexek kolorimetrálása			31
reaktor	összes fém	a fémek dietil-ditio-karbamát, o-oxikinolin és ditizon komplexeit kloroformmal extrahálja, majd emissziós spektrálanalízist alk.	nyomok		32
reaktor	összes fém	gyors indirekt polarográfiás módszer: a Cd-EDTA komplexből kiszorított Cd-t méri	0,1 ppb	automatizált módozata:	33 34
nagytiszt.	Fe, Pb, Sn, Ni, Ag, Cu, Sb	Na-dietil-ditio-karbamátos-kloroformos extrakció, majd spektrálanalízis	10^{-7}—10^{-9}%		35
erőművi	CO_2, O, pH, vez. kép., Si, Cu, Fe, karbonátok	összefoglaló jellegű közlemény, az 1960-ig kifejlesztett módszereket részletezi			36
hulladék	Ag	ditizonos-CCl_4-os extrakciós dúsítás, majd NH_4SCN-os reextrakció, végül újra ditizonos spektrofotometriás kiértékelés	0,2—20 ppb		37
nagytiszt. kazánvíz	Al	az Al morin komplexén alapuló fluorometriás eljárás	10 ppb felett		38
kazántápvíz	Ca	lángfotometria	nyomok	Mg mellett!	39
deszt. víz	Ca	szelektív és érézkeny spektrofotometriás eljárás Calcion IREA indikátorral	nyomok		40

nyers víz	Co	szelektív és érzékeny spektrofotometriás eljárás karnoaszin reagenssel	0,2 μg/l		41
nagytiszt.	Cu	különböző aldehid-vegyületek réz-komplexeit vizsgálta, a módszer inkább csak elméleti érdekességű	20 μg/l		42
ionmentes	Cu és egyéb	roncsolásmentes és kémiai csoportelválasztással kombinált neutronaktivációs módsz.	nyomok		43
reaktor	Cu, Cl^-	aktivációs analízis, kémiai elválasztással	ppb		44
erőművi	Cu	extrakciós spektrofotometria (dietil-ditio-karbamát	0,5 ppb		45
erőművi	Cu	spektrofotometria (Zincon-reagens)	0,5 ppb		46
kazántápvíz	Cu	spektrofotometria (dibenzil-ditio-karb.)	0,3 μg/l		47
nagytiszt.	Cu, Fe	kvantitatív cseppanalitikai módszer	0,4 ill. 2 ppb felett		48
nagytiszt.	Cu	extrakciós spektrofotometria (Ni-dietil-ditio-foszfát)	0,01 μg/l		49
erőművi	Cu	extrakciós spektrofotometria (dietil-ditio-karbamát)	1 ppb		50
erőművi	Fe	extrakciós spektrofotometria (bato-fenantrolin-izoamil-alkohol)	1 ppb		51
erőművi	Fe	extrakciós spektrofotometria (batofenantrolin, izopentanol). Leírják az ún. „reaktív", „nem reaktív" és összes vas mennyiségének meghatározási módját. A vasat tioglikolsavas kezeléssel teszik oldhatóvá	0,4 μg/l		52—54
erőművi	Fe	az 1, 10-fenantrolin, a batofenantrolin és a 2,4,6-tripiridil-s-triazin reagenseket hasonlítja össze és kijelöli az optimális alkalmazási tartományaikat	0,1—2 ppm 0,1—100, 10—100 ppb		55
erőművi	Fe	spektrofotometria (tioglikolsav)	1—100 ppb		56
ionmentes	Fe, Cu, Cl^-	spektrofotometria (ioncserélő szűrőket alkalmaz)	1—20 ppm Cl: 10 ppb		57
nagytiszt.	Fe	módosított batofenantrolinos eljárás, extrakció n-hexilalkohollal	1 ppb	az izoamilalkohoi 10 ppb alatt nem alkalmazható	58
erőművi	Na	potenciometria, Na-érzékeny üvegelektróddal, áramlásos cellában	1—50 μg/l		59
erőművi	Na	lángfotometria	1—50 μg/l	az [59] potenciometr. módszer kalibr.	60
erőművi	Na	Na-érzékeny üvegelektród vízanalitikai alkalmazása			61

5. táblázat folytatása

Ipari víz típusa	Elemek	Módszer rövid jellemzése ill. annak alsó határa	Mérési tartomány	Megjegyzés	Irodalmi hivatkozás
erőművi	Na	Na-érzékeny üvegelektród, folyamatos és automatikus regisztrálás	1 μg/l		62
erőművi	Na	lángfotometria, folyamatos módszer			63
nagytiszt.	Na, Cl^-	ioncserés dúsítás után lángfotometriás ill. nefelometriás analízis	100 μg		64
deszt. víz	Na	lángfotometria; különbözőképpen tárolt deszt. vízben próbálták a Na mennyiségét meghatározni	$6 \cdot 10^{-7}$ gekv/l	kis érzékenységű	65
erőművi	Ni	extrakciós fotometria (α-furil-dioxim)	0,3 μg/l	sok Cu zavar	66
nagytiszt.	Cl^-	lumineszcencia (Na-fluoreszcenin)	2 μg/l		67
nagytiszt.	Cl^-	kolorimetria ($Hg(SCN)_2$, Fe^{3+})	0,5 ppm	Technicon, Autoanalyser	68
erőművi	Cl^-	spektrofotometria (difenilkarbazon)	0,1—0,5 mg/l		69
erőművi	Cl^-	kolorimetria ($Hg(SCN)_2$, Fe^{3+})		Technicon	70
—	Cl^-	a $Hg(SCN)_2$-es eljárás kidolgozása			71,72
nagytiszt.	Cl^-	ioncserélő gyantán történő dúsítás után turbidimetriás analízis	3 ppb		73
erőművi	NH_3	kolorimetria (indofenol-kék)	1 ppb		74
erőművi	PO_4^{3-}		1—600 μg		75
—	SO_4^{2-}	kolorimetria (Ba-rodizonát), összehasonlítják a különféle bepárlási eljárásokat	1 mg/l	a bepárlásos dúsításhoz deszt. berendezést ajánl	76
nagytiszt.	SO_4^{2-}	ioncserés és bepárlásos dúsítás, majd $BaCl_2$ titrimetria	50—100 μg		77
deszt. víz	SO_4^{2-}	fluoreszcencia (szalicil-fluoron)	0,5—5 μg	esetleges dúsítás szükséges	78
—	SO_4^{2-}	a $BaSO_4$ turbidimetriás módszer kritikai vizsgálata és megfelelő szuszpendáló szer kiválasztása	0,1—100 ppm		79
erőművi	Si	a kolloid Si-vegyületet Millipore-szűrőn szűrte, majd HF-os oldás után kolorimetriásan határozta meg (ammónium-molibdát)			80
erőművi	Si	a vízmintát Pt-tálban bepárolták, Na_2CO_3-tal megömlesztették, s a molibdén-kék módszerrel kolorimetrálták			81

nagytiszt.	Si	a kevés HF-dal kezelt vízmintát 0,5 ml 200 mesh Amberlite IRA 402 (OH^- form) gyantával kezeli, majd a Si-t 30 ml telített H_3BO_3-oldattal deszorbeáltatja; meghatározás a molibdén-kék módszerrel			82
erőművi	Si	igen részletesen tanulmányozták a molibdoszilikátok képződésének és redukciójának kérdéseit; leírják a reaktív és összes Si-tartalom, valamint a polimer sziliko-savak meghatározását	0,02 ppm	a módszert automatizálták	83—89
erőművi	Si	ultramikro-módszert írnak le: a molibdénkék komplexet 5% polioxietilén-laurilamin tartalmú kloroformmal extrahálták			90
ionmentes	szerves anyag	platinaelektródok között mért kapacitás-változásból következtetnek a szerves anyagok koncentrációjára	0,03 ppm		91,92
tiszta	szerves anyag	a vízmintát magas hőmérsékletű oxigénáramba injektálták, majd a keletkező CO_2-t infravörös spektrofotometriásan mérték		igen gyors módszer (2—10 min)	93
—	összes szerves anyag	oxidáció Van Slyke-féle oldattal (CrO_3, KJO_3, H_3PO_4 és füst. H_2SO_4), majd további katalitikus oxidáció, a CO_2 kifagyasztása (—195 C°-nál), s végül térfogatos anal.	nyomok	nagyon időigényes módszer	94
bepárlási maradék	összes szerves anyag	oxidáció KJO_3-ot tartalmazó H_2SO_4-val. A keletkező CO_2 és a reakcióhoz elhasznált oxigén arányából következtet a vízben levő organikus anyag természetére			95
erőművi	összes szerves anyag	Forsblad [96] természetes vizek szervesanyag-tartalmának meghatározására kidolgozott nedveskémiai titrimetriás eljárását 8 különböző szervesanyag esetében ellenőrzik és erőművi tápvizek analízisére is ajánlják			96, 97
—	összes szerves-anyag	oxidáció ezüst-bikromát és kálium-bikromát tartalmú cc. kénsavval, CO_2 mérés	3 μg/l	pontosság 3—6%	98
deszt. víz	szénhidrogének	az illékony alkatrészeket tömegspektrometriásan határozták meg	10 ppb		114
reaktor	Na, Cu, Mn, Sb, Zn	papírkromatográfiával és egyéb elválasztási módszerekkel kombinált aktivációs analízis			115

Nyomanalitikai módszerek

Elektronikai ipar részére szükséges nagytisztaságú víz előállításával foglalkozó munkára csak két utalást találtunk az irodalomban [16, 18]. Utalunk még a Millipore Filter GmbH cég prospektusaira is [19] és valószínűnek tartjuk, hogy egyéb cégek hasonló természetű anyaga is tartalmazhat hasznos információkat.

A témakörrel foglalkozó munkákról táblázatos összeállítást készítettünk (5. táblázat). A közleményeknek a vizsgált víz típusa szerinti megoszlása a következő:

erőművi (kazántápvíz, gőz, kondenzátum stb.)	43 db
reaktorhűtővíz	8 db
desztillált víz	4 db
egyéb (ionmentesített nagytisztaságú víz, vagy módszer kidolgozás)	23 db
Összesen:	78 db

Az itt idézett 78 közlemény egyikében sem találtunk utalást híradástechnikai alkalmazásra, de megjegyezzük, hogy a dolgozatok jelentős hányadánál a Chemical Abstracts és az Analytical Abstracts viszonylag szűkszavú referátumaira voltunk utalva. Úgy látszik, az elektronikai ipar területén felhasználásra kerülő vízzel kapcsolatos információkat ma még bizalmasan kezelik. E tekintetben csak a már idézett SIMON és CALMON cikkére [16] és egy Bell Telephone-féle monográfiára [99] támaszkodhatunk.

Amint az az 5. táblázat adataiból kiderül, erőművi tápvizek esetében a nehézfém szennyezők összegének, a réz és a vas, valamint a nátrium, klorid, szilícium és az organikus anyag mennyiségének meghatározásával foglalkozik a közlemények zöme. Az ismertetett módszerek döntő többsége különféle műszeres analitikai eljárás: spektrofotometria, emissziós spektrográfia, lángfotometria, elektrokémiai módszerek és aktivációs analízis, a felsorolás sorrendjében csökkenő számban. Kémiai elválasztásoknál (dúsításnál) leggyakrabban extrakciós módszereket alkalmaznak. Itt említjük meg, hogy nagynyomású kazánok tápvizei legfontosabb szennyezőinek folyamatos meghatározására különféle automatikus módszereket is kidolgoztak. Így pl. TETLOW [26, 27] nagynyomású erőművek tápvízanalízisével foglalkozva leírja a folyamatos mintavétel problémáit és áttekintést nyújt a legfontosabb szennyezések (Fe, Cu, Ni, oldott oxigén, Na, Si és Cl^-) meghatározására alkalmas nagy érzékenységű automatizált vagy automatizálható módszerekről. BONSELS és munkatársai [34] egy komplexometriás helyettesítési reakcióval kombinált polarográfiás eljárást írnak le a víz nehézfém nyomszennyezői összegének meghatározására. TANNO és NAKASHIMA [100] kis-

mennyiségű (30—150 ppb) vas meghatározására alkalmas spektrofotometriás eljárást ismertet. AMMER [101] 1—10^5 μg/l közötti nátriumkoncentrációt mért automatikusan potenciometriás módszerrel. O'BRIEN [68] pedig „Technicon Autoanalyser" segítségével kismennyiségű kloridiont határozott meg. Több utalást találtunk egy 1963-ban Londonban tartott nemzetközi szimpózium anyagára, melyben különféle automatikus analitikai módszerekkel foglalkoznak [102].

Saját vizsgálatok

1961 óta végzünk e problémával kapcsolatban analitikai kutatást. Néhány akkor végzett $>$ 8 és $<$ 5 Mohm · cm fajlagos vezetőképességű ioncserélt víz vizsgálatának eredményét a 6. táblázatban adjuk meg [103]. Ugyanakkor egy ónozott desztilláló berendezés 0,2 Mohm · cm-es vizének izzítási maradéka jóval, permanganátszáma pedig k.b. 5-ször kisebbnek adó-

6. táblázat

	$>$ 8 Mohm cm-es víz	$<$ 5 Mohm cm-es víz
Szárazanyag (100 C°)	1,8 mg/l	4,0 mg/l
Izzítási maradék (700 C°)	0,4 mg/l	0,9 mg/l
Szárazanyag/Izzítási maradék	4,5	4,4
Permanganátszám.....	1,5 mg $KMnO_4$/l	1,5 mg $KMnO_4$/l

dott. A laboratóriumban nagytisztaságú analitikai munkákhoz eddig elterjedten használt jénai Stadler-féle kidesztilláló üvegkészülék vizénél mindössze 0,02—0,04 Mohm · cm-t mértünk. Az ioncserélt víz 500 C°-os izzítási maradéka jelentősen megnövelte a megfelelő mennyiségű desztillált víz vezetőképességét. Az a tény, hogy az ioncserélt víznek lényegesen nagyobb izzítási maradék mellett sokkal kisebb a vezetőképessége, a figyelmet a vízben oldott (gyanta) szerves anyagának maszkírozó hatására terelte. Felmerült, hogy míg a desztillált vízben ionosan, addig az ioncserélt vízben részben kötött formában vannak jelen a fémes szennyezések.

Először az összes szennyezés, a Co-, Ni-, Cu-, Fe- és szervesanyag-tartalom meghatározásával kezdtünk foglalkozni [103]. Hamarosan szemben találtuk magunkat néhány olyan jelenséggel, melyek az eddigi vízanalitikai feladatoknál elhanyagolhatóak voltak, de a nagytisztaságú víz elemzésénél durva hibát okoznak. Így pl.

a) A vizsgált ioncserélt vizeknek sokkal nagyobb volt a szennyezettsége, mint vártuk. 1 liter vízmintának különböző edényekben, vízfürdőn való bepárlása, a szárazmaradéknak 1 : 1 sósavval történő melegítésével való felvétele

után spektrálanalitikailag pl. a 7. táblázatban látható, csak függőlegesen összehasonlítható, relatív egységekben megadott eredményeket kaptuk.

b) A bepárlóedény anyagába a különböző ionok különböző mértékben bediffundálnak (különösen Pt-nál), növekvő hőmérséklettel természetesen erősebben (különösen izzítási maradék készítésekor), vagy annak falán kemiszorbeálódnak (különösen kvarcnál) és leszennyezik a következő vízmintát vagy a vakpróbát (Mo és Ge kimutatása MoO_3 és GeO_2 Pt-csészében történt 300—600 C°-os hevítése után, Cr kimutatása krómkénsavas mosás után).

7. táblázat

Elem	Pt-csésze	Vakpróba	Pt-csésze	Vakpróba	Kvarc csésze	Poli-etilén-csésze	Polietilén-csésze hamuja
Ag	ny.	—	0,5	ny.	ny.	—	—
Al	3	—	2,5	1,5	2	2	—
Ba	2	—	0,5	—	0,5	0,5	—
Ca	3	1	3	1,5	3	3	—
Co	—	—	—	—	ny.	—	—
Cr	—	—	—	—	0,5	1,5	—
Cu	3	1	2,5	2,5	3	2,5	—
Fe	3	ny.	2,5	1	2	2	ny.
Mg	3	0,5	3	2	3	2,5	1
Mn	2	—	2	0,5	1,5	1	—
Mo	1	—	ny.	—	—	—	—
Na	3	—	2,5	—	1	ny.	—
Ni	2	—	2	1	1,5	1	—
Pb	1,5	—	1	ny.	1	ny.	—
Pt	1,5	0,5	2	2	—	—	—
Si	3	0,5	1,5	2	3	3	0,5
Sn	ny.	—	—	—	—	—	—

Megjegyzés: Az egyes elemek mennyisége önkényes relatív egységben van megadva (ny. = nyom).

c) A bepárlóedény alkotó és szennyező elemei (különösen üvegnél) elszennyezik a vízmintát (Pt és Sn kimutatása Pt-csészénél, alkálifém, alkáliföldfém, As stb. kimutatása üvegnél).

d) A bepárlóedény alkotó és a vízminta szennyező elemei között ioncsere játszódik le, minek következtében meghatározhatóvá válnak olyan elemek, melyek eredetileg nem voltak meghatározható mennyiségben jelen, vagy értelemszerűen fordítva; illetve nagyobb mennyiségben határozhatók meg olyan elemek, melyek tulajdonképpen kisebb mennyiségben voltak jelen, és értelemszerűen fordítva (üvegcsésze esetében Cu és K eltűnik, helyettük ekvivalens mennyiségben Na jelenik meg).

e) A bepárlás folyamán az ioncserélt víz szervesanyagtartalma a csésze falára tapad rétegesen, különböző magasságban és savakkal is csak részben leoldható módon okkludálja, megköti a kimutatandó szennyezőket.

Szárazanyag-tartalom és izzítási maradék meghatározása

10—12 cm ∅-jű, kb. 60 g-os, átlátszó kvarccsészében 1 liter víz zömét azbeszt dróthálón gázlánggal forrásmentesen és a végén vízfürdőn 16—20 óra alatt bepárolunk. A levegő lebegő szennyezései ellen a bepárlócsészét valamivel nagyobb átmérőjű kvantitatív szűrőpapírral takarjuk le. A víz utolsó részletének elpárolgása után még 30 percig melegítjük a maradékot vízfürdőn, majd exszikkátorba helyezzük a csészét és lehűlés után mérjük. A szárazmaradék eltávolítása és a csésze kiszárítása után visszaméréssel ellenőrizzük a csésze bepárlás előtti súlyát. Néhány korábbi eredményünket a 8. táblázatban tüntetjük fel.

8. táblázat

Vízminta	Szárazmaradék mg/l	Izzítási maradék mg/l
A	9,0	3,1
B	7,8	2,5
C	8,9	3,2
D	10,6	3,6
E	10,3	5,6
F	11,7	3,1
G	15,6	13,4
H	18,2	5,4

Megjegyzés: A vízminták hol Varion KS és AD, hol Wofatit F és Lewatit MN, vagy Varion KS és AD és Amberlite IRA 410 gyantákkal történő ioncsere útján készültek.

Az izzítási maradék meghatározására a száraz maradékot általában 500 C° körüli hőmérsékleten izzítottuk, kb. 10 percig. A meghatározásoknál zavart, hogy a csésze súlya túl nagy a maradék súlyához viszonyítva, hogy a maradék nedvszívó, s hogy a csésze némelykor elektrosztatikusan feltöltődött. Az izzítás után a maradék nem távolítható el nyomtalanul a csészéből, mert részben reakcióba lép a csésze anyagával, a hőmérséklettel exponenciálisan növekvő mértékben. A megfelelő kompromisszumot a reakció és a tökéletes kiizzítás között 500 C°-nál találtuk meg.

Az elmondottakból látható, hogy mi is a klasszikus bepárlásos módszerhez fordultunk, akárcsak mások [15, 104], annak ellenére, hogy ma már szó esik — igaz más vonatkozásban — extrahálásos, kollektoros (fizi- vagy kemiszorpciós), zónaolvasztásos vagy -fagyasztásos dúsítási eljárásokról is. Az adott nyomanalitikai esetben az a hátránya e módszernek, hogy hosszadalmas és az izzítási maradékból nem végezhető el az egyes komponensek mennyiségi meghatározása. Azt a végső célt, hogy gyors bepárlás és beszárítás után, minimális szárazanyagmaradék és izzítóedény-felület közötti érintkezés megvalósítása mellett történhessen az izzítás, mely nem jár számottevő veszteséggel a bepárlóedénnyel való lereagálás vagy az abba való bediffundálás miatt, ez ideig

nem sikerült még megvalósítani. Tájékozódó vizsgálatokat végeztünk ebben az irányban [105], és ezek azon az elven alapultak, hogy kvantitatív szűrőpapírra, vagy porózus kerámiára vákuummal, melegítéssel, előmelegített gázárammal gyorsítva történik a rápárolás, és elhamvasztás ill. kiizzítás után könnyen mennyiségileg eltávolítható a maradék az izzító tégelyből.

A szervesanyag-tartalom meghatározásáról

Kezdetben a klasszikus permanganometriás módszert [103, 106, 107] alkalmaztuk, azzal a fenntartással, hogy az oldott gyanta valószínűleg nem oxidálható el ily módon teljes mértékben. Mivel azonban az ioncserélt víz permanganátszáma sokkal magasabbnak bizonyult, mint a desztillált vízé, úgy véltük, hogy kezdetben megnyugtató összehasonlítási alapul szolgálhat a szervesanyag-tartalomra nézve.

Egyrészt a fent említett ok, másrészt a bizonytalan átcsapás miatt a későbbiekben a megbízhatóbb Maros—Szakácsné—Schulek-féle módszert alkalmaztuk [108, 109]. Ezzel a módszerrel még az oxidálószereknek ellenálló benzolszulfonsav és vizsgálataink szerint a valódi vagy kolloid oldatban jelenlevő ioncserélő gyanta is oxidálható. Tekintettel az ioncserélt víz relatíve kis szervesanyag-tartalmára, a CO_2 elnyeletését 0,1 n oldat helyett 0,01 n oldattal végeztük.

Mielőtt a szervesanyag-tartalmat meghatározzuk, meg kell állapítani az erősebb savval felszabadítható CO_2 mennyiségét. Ezt is az előző szerzők által ajánlott desztillációs módszerrel végeztük [110]. Számos desztillált és ioncserélt vízminta elemzése után azt tapasztaltuk, hogy az ily módon mérhető CO_2 mennyisége általában nem hanyagolható el, s a szervesanyag tartalom meghatározásánál figyelembe kell venni.

Szervesanyag-tartalom meghatározásaink során megfigyelhettük, hogy a rendszer igen érzékeny a levegő szennyezéseire, főleg CO_2-tartalmára, ezért különös gonddal készített, tökéletesen záró csiszolatokat alkalmaztunk és ezzel észrevehetően csökkentettük a mérési eredmények ingadozását. Használat előtt és néha mérések között is célszerű időnként megnézni, hogy a pentán mennyi 0,01 n báriumhidroxidot köt meg, mert előfordult — különösen régi pentánnál — 3—4 ml mérőoldat-fogyasztás is. A réztöltetű csöveket csak használatlan, analitikai célokra készült, H_2-nel frissen redukált katalizátor rézoxid rudacskákkal szabad megtölteni, mert egyéb célra már felhasznált rudacskák szennyezései hosszú időre leszennyezhetik a rendszert. Ügyelni kell arra is, hogy a csapos tölcsérből az oldatokat lassan csurgassuk a desztilláló lombikba, nehogy közben a bárium-hidroxid szintje elérje vagy túlhaladja a hűtővíz szintjét. Az is fontos, hogy a hűtő szárába pentán ne jusson. Ennek elkerülésére a vízgőzt néhányszor át kell buborékoltatni a bárium-hidroxid-oldaton.

A titrálás végpontját 0,01 n mérőoldatok és timolkék indikátor alkalmazása esetén csak ± 0,05 ml pontossággal lehet meghatározni, s ezt a hibát egyéb indikátorral sem sikerült lecsökkentenünk.

A fent említett szempontok figyelembevételével a mikromódszereknél megengedett hibahatáron belül viszonylag rövid idő alatt (15—20 perc a szabad és karbonát CO_2, ill. 25—30 perc a szervesanyagból származó CO_2) végezhető el egy-egy meghatározás. A módszert oxálsavval ellenőriztük és a 9. táblázatban megadott pontosságot tudtuk elérni.

9. táblázat

Bemért 0,01 n oxálsav ml	Fogyott 0,01 n $Ba(OH)_2$ ml	Szerves C-tart. mg		Eltérés %-ban
		bemért	talált	
0,23	0,45	0,0278	0,0272	—2,17
0,50	1,00	0,0605	0,0605	0
0,65	1,25	0,0786	0,0756	—3,84
0,70	1,40	0,0847	0,0747	0
0,70	1,40	0,0847	0,0847	0
1,05	2,10	0,1270	0,1270	0
1,80	3,65	0,2178	0,2208	+0,83

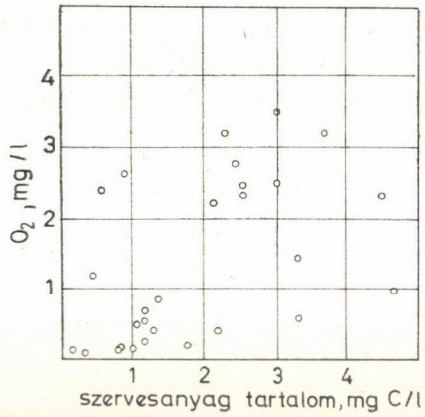
A permanganátszám és a szervesanyagból felszabadított CO_2-tartalom közötti esetleges összefüggés megállapítására nagyszámú vizsgálatot végeztünk a 2. ábrán szemléltetett eredménnyel. Eszerint a különbözőképpen kezelt ioncserélt vizek oxigénfogyasztása és szervesanyag-tartalma között összefüggést nem sikerült megállapítani. Annyi azonban mégis kitűnt, a 10. táblázatban átlagolt mérési eredményeinkből, hogy az ioncserélő gyantákkal való érintkezés a desztillált víznek mind a permanganátszámát, mind pedig a szervesanyag-tartalmát megnöveli.

Az ioncserélt víz tárolásánál megfigyelhető az ún. „kocsonyásodás". Ez feltételezésünk szerint nagyrészt az oldott gyanta koagulálására vezethető vissza, bár gondolnunk kell mikroorganizmusok felszaporodására [16] és az ioncserélő rendszerbe bejövő víz szervesanyag-tartalmára is [105]. Ezért a

10. táblázat

	Desztillált víz		Oszlopon éjszakán állt deszt. víz		Oszlopon átfolyatott deszt. víz	
	O_2 mg/l	C mg/l	O_2 mg/l	C mg/l	O_2 mg/l	C mg/l
Átlag	0,17	0,007	0,31	1,28	0,21	0,72
Standard dev.	±0,08	±0,02	±0,12	±0,31	±0,14	±0,41
A középért. szórása	±0,03	±0,008	±0,05	±0,14	±0,03	±0,10
Legnagyobb érték	0,27	0,05	0,50	1,82	0,61	1,31
Legkisebb érték	0,03	0,00	0,17	0,87	0,07	0,00
Mérések száma (db)	7	7	5	5	17	17

fenti vizsgálatokkal párhuzamosan gyanta-oldhatósági méréseket is végeztünk. Használatlan gyanta hiányában szárított, előkezelt Varion AD és Varion KS gyanták oldhatóságát hasonlítottuk össze néhány külföldi gyantával: Mischbett I, Mischbett II, SBW, KPS 200 és egy ismeretlen elnevezésűvel. Mivel a kocsonyában klóridnyomokat is kimutattunk, ami feltehetően az ioncserélt víz műanyag vezetékcsövéből származhatott, így ennek oldhatóságát is megvizsgáltuk.



2. ábra. Különböző eredetű ioncserélt vizek „oxigénfogyasztása" és szervesanyag tartalma

A vizsgálatnál a következőképpen jártunk el: a gyantából és vezetékcsődarabból 20 g körüli mennyiséget 500 ml-es folyadéküvegbe mértünk, 300 ml deszt. vízzel leöntöttük és külön vakpróbákat is készítettünk. Az üvegeket naponta megráztuk. A bemérés napjától számított egy hét eltelte után kezdtük a gyanták fölött levő víz aliquot részében (10—20 ml-ében) a kioldott szerves anyagot mérni. Mérési eredményeinket a 11. táblázat tartalmazza. Ezekből megállapítható, hogy a gyanták fölött levő víz — 1—2 gyanta kivételével — rövid idő alatt telítődött. A vizsgálati időtartam alatt a gyantáknál

11. táblázat

Mérés időpontja	Mischbett I anion cs.	Mischbett II kation cs.	SBW anion cs.	Jeltelen anion cs.	KPS 200 kation cs.	Varion AD anion cs.	Varion KS kation cs.	Vezetékcső
	mg C/100 ml víz							
X. 17.	4,48	0,29	3,30	2,27	0,62	2,86	3,09	0,30
X. 24.	4,05	0,15	3,78	2,36	0,56	2,93	3,69	0,30
X. 30.	4,60	0,15	4,66	3,63	0,56	3,36	4,36	0,92
I. 6.	4,44	0,15	4,14	4,03	0,52	3,27	4,45	1,74
I. 13.	4,99	0,15	4,26	4,63	0,54	4,11	5,17	1,42
I. 20.	4,66	0,15	4,21	4,45	0,54	3,46	4,96	1,50
I. 26.	4,72	—	4,23	4,48	—	3,39	4,96	1,40

kocsonyaképződést nem tapasztaltunk. Néhány gyantafajta esetében észlelt „maximum"-ok valószínűleg a mérési hibákból adódnak, bár feltételezhető bizonyos koncentrációérték fölött fellépő koagulálási folyamat hatása is.

Vizsgáltuk a kolloidálisan oldott szervesanyag kiszűrhetőségét. G 4-es üvegszűrő és a legfinomabb pórusú szűrőpapír nem csökkentette a szervesanyag-tartalmat, sőt ez utóbbiból kioldódó szerves anyag 0,3—0,4 mg C/l-nek adódott. 14—15 cm magas Brockmann Al_2O_3 oszlopon történt szűréssel 1,8—2,8 mg C/l szervesanyag-tartalmú ioncserélt vizek szervesanyag-tartalmát szinte konstans, átlagosan 0,48 mg C/l értékre sikerült csökkenteni.

A szervesanyag eredetére vonatkozó infravörös vizsgálataink szerint [105] az ioncserélt vízbe került szerves anyagok részben különböző polimerizációs fokú polistirol szulfonsavak és sók keveréke, azaz ioncserélő gyanta eredetűek, melyeknél az SO_3-csoportokon főleg H, Na, K, Ca, Mg, Fe, Al és egyéb fémek helyezkednek el; másrészt a bejövő vízből származnak és áthaladnak az ioncserélő rendszeren. E vizsgálatok részleteiről a téma elágazó volta miatt más helyen kívánunk beszámolni.

Az ioncserélt víz fémszennyezéseivel kapcsolatos vizsgálatok

A szervetlen komponensek meghatározásához [103] a vízmintát polietilén flaskában tároltuk, mert az ioncsere veszélye a műanyag edénynél kisebb, mint az üvegnél. Bepárlás előtt 1 liter vízhez 1 ml tömény HCl-t adtunk, hogy az ioncsere és az adszorpció mértékét a bepárlás folyamán csökkentsük. A vízmintát nem pároltuk be teljesen, hanem csak 10—15 ml-re, s végül 25 ml-es mérőlombikba mostuk és jelig feltöltöttük. E dúsított vízmintából használtunk aliquot részeket az egyes fémkomponensek meghatározásához.

A *kobaltion* meghatározására a nitrozo-R-sóval alkotott színes komplexen alapuló, jól ismert kolorimetriás módszert használtuk [103, 111]. A meghatározáshoz a dúsított vízmintából 5—5 ml-t mértünk be. Hasonló nagyságrendben jelenlevő réz, vas és nikkel nem zavar.

A *nikkelion* meghatározására a dimetilglioximos extrakciós módszert alkalmaztuk [103, 111]. Közvetlen meghatározásra az ioncserélt vízben mindig jelenlevő réz és esetleg jelenlevő kobaltnyomok miatt nem gondolhattunk. Ezért kloroformos extraktumból híg ammóniaoldattal kimostuk a réz- és kobaltnyomokat, azután a nikkelt 0,5 n HCl-al reextraháltuk, majd a szokásos módon elvégeztük a meghatározást.

A *rézion* meghatározására is az ismert nátrium-dietil-ditiokarbamátos kloroformos extrakciós módszert választottuk [15, 103, 111]. Előfordulhat, hogy a mérésekhez előkészített, jelig feltöltött kloroformos oldat zavaros. Ilyenkor a küvettába való töltés előtt szűrőpapíron át kell szűrni az oldatot. A szűrletet célszerű közvetlenül a küvettába folyatni. Azonos mennyiségű kobalt, nikkel és vas nem zavarja a meghatározást.

Bár kis mennyiségű *vasion* meghatározására az igen érzékeny batofenantrolinos extrakciós módszert ajánlják [15, 111], mi két okból is a kevésbé érzékeny ortofenantrolinos módszert választottuk [111]. Tájékozódó vizsgálataink során ugyanis egyrészt azt találtuk, hogy a Fe-batofenantrolin komplex izoamil-alkoholos extraktumának színe — irodalmi adatokkal ellentétben — nem időálló; másrészt a meghatározandó vas mennyisége nem indokolta a nagy érzékenységű batofenantrolinos módszer alkalmazását. Vizsgálataink szerint a vízben oldott gyanta a vas egy részét maszkírozza, s így a vas meghatározására csak e gyanta valamilyen úton történő megbontása után kerülhet sor. E célra a víz sósavas kezelését láttuk legalkalmasabbnak [15], mert az izzításos eljárás a már tárgyalt okok miatt nem realizálható.

A fenti módszerekkel végzett néhány analízisünk eredményét a 12. táblázatban foglaltuk össze.

12. táblázat

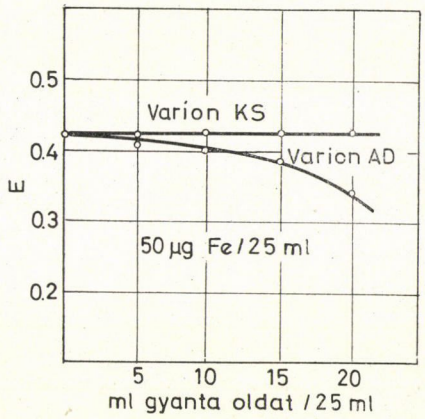
Vízminta jele	Co	Ni	Cu	Fe
	$\mu g/l$			
515	—	—	17	33
728	58*	8*	—	30
924	89*	10*	21	32
1103	1	5	36+	58+
			23	25
1124	2	10	23	25
			20□	32□
1127	—	—	16□	24□
919a	—	—	19	63
919b	—	—	28	81

Megjegyzése A * jellel ellátott eredményeket polarográfiás eljárással kaptuk, minden további elemzést kolorimetriásan végeztünk. A + jelű eredményeknél a szárazmaradékot a lehető legalacsonyabb hőfokon 1—2 percig izzítottuk és a meghatározást az izzítási maradékból végeztük. A □ jelű eredményeknél 500 C°-on 10 percig izzítottuk a szárazmaradékot.

A gyanta maszkírozó hatására vonatkozó vizsgálatok során [105] desztillált és ioncserélt víz felhasználásával végeztünk meghatározásokat. Míg a Co és Ni esetében az eltérések nem voltak nagyobbak a kísérleti hibáknál, addig a Cu és a Fe esetében kisebb rendszeres negatív eltérések mutatkoztak. Varion KS, ill. Varion AD gyanták bomlási és/vagy oldódási termékeinek a vas, réz és nikkel meghatározására gyakorolt esetleges zavaró hatásának tisztázására a gyantákból több napos desztillált vizes áztatással olyan oldatokat készítettünk, melyeknek szervesanyag-tartalma kb. 50 $\mu g/ml$ volt. A meghatározások Ni és Cu esetében a kísérleti hibáknál nagyobb eltéréseket most sem mutattak. A gyanta oldatba ment részének a fémionokkal való utólagos össze-

rázásával tehát nem sikerült igazolni, hogy a leírt módszerek esetén észlelt kisebb rendszeres negatív hibát valamilyen, a gyanta és a fémion közötti komplex képződési folyamat okozta volna.

Más volt az eredmény vas(III)ionok esetén. Míg a Varion KS oldat gyakorlatilag nem befolyásolta a kialakult szín intenzitását, addig a Varion AD oldat jelentős extinkciócsökkenést eredményezett a 3. és 4. ábrának megfelelően. Mint látható, növekvő mennyiségű Varion AD oldat jelenlétében a mérőegyenes meredeksége jelentősen csökken. Tehát részben ellentétben várakozá-



3. ábra. A Varion AD gyanta zavaró hatása a vas ortofenantrolinos meghatározására

sunkkal, a kationcserélő nem befolyásolta a komplexképződést, míg az anioncserélő a vas jelentékeny részét maszkírozta. A Varion KS oldat jelenlétében észlelt kismértékű extinkciónövekedés a gyantaoldat saját színétől eredt.

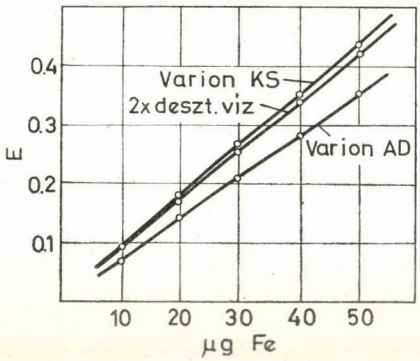
A vasionok és Varion KS, ill. AD gyanták közötti ioncsere-egyensúly néhány perc alatt beállt. A vas(II)- és vas(III)ionok viselkedése között a legnagyobb különbség abban mutatkozott, hogy a vas(II)ion ellentétben a vas(III)-mal, pH = 0 savkoncentrációknál a Varion AD anioncserélő gyantán egyáltalában nem kötődött. Ezért fordulhatott elő az, hogy a bemértnél nagyobb mennyiségű vasat kaptunk vissza, mert az eredetileg Cl^- formájú gyanta jelentékeny mennyiségű Fe^{3+}-at tartalmazott és ez a redukció következtében felszabadult. A gyanták ilyen természetű vastartalma elegendő lehet ahhoz, hogy az ioncserélt víz kis vaskoncentrációját gyakorlatilag állandó szinten tartsa. Ezt a feltevést a vastartalomra mért közel azonos értékek látszólag alátámasztják.

Az ioncserélt víz klorid, nitrát és szulfát tartalmának meghatározásáról

Bár az ioncserélt víz technológiai felhasználásakor az anionok zavaró hatásáról nem állnak adatok rendelkezésünkre, az ioncserélt víz „összetételé-

nek", tulajdonságainak szisztematikus vizsgálatához a fontosabb anionok mennyiségének meghatározására feltétlenül hozzátartozik.

A *kloridionok* meghatározására az irodalomban leírt módszerek közül néhányat kipróbálva a ZALL és munkatársai által leírt eljárás mellett döntöttünk [72]. A módszer alapjául szolgáló reakció során a kloridionok a higanyrodanidból kiszorítják a rodanidionokat, melyek a jelenlevő Fe^{3+}-ionokkal a színes $Fe(SCN)^{2+}$ komplexet alkotják. A kialakult szín 2 órán át stabil és igen kis mennyiségű klorid meghatározását teszi lehetővé, úgy hogy közvetlenül a vizsgálandó vízmintából történhet a bemérés.



4. ábra. A vas—ortofenantrolin komplex mérőegyenese különböző oldatok jelenlétében

A *nitrátion*-koncentrációt a leginkább ajánlott szulfanilsavas, α-naftilaminos kolorimetriás módszerrel határoztuk meg [15]. E módszernél a nitrátionokat fém cinkkel vagy hidrazinnal nitritté redukáljuk, majd szulfanilsav és α-naftilamin oldatokkal kialakítjuk a kolorimetrálásra alkalmas vörös színű azofestéket. Ezen eljárásnál szintén dúsítás nélkül meghatározható a nitrátion koncentrációja.

Kismennyiségű *szulfátion* meghatározására számos módszert ajánl az irodalom [15]. Mikrotitrálásos és spektrofotometriás módszerek mellett a bárium-szulfát turbidimetriát [79] említik legérzékenyebb módszerként. Tapasztalataink szerint azonban ezen eljárás meglehetősen kényes, ezért

13. táblázat

Minta	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
	mg/l		
I.		4,75	
II.	0,4	1,09	1,95
III.		0,59	1,30
IV.	0,4	0,11	0,65

Baranowski indirekt fotometriás eljárásával [112] próbálkoztunk. Ennek lényege: aceton és víz 1 : 1 arányú elegyében ólom-acetáttal lecsapjuk az ólom-szulfátot, a csapadékot szűrjük, mossuk, majd oldjuk, végül az eredeti szulfáttal ekvivalens mennyiségű ólomiont ditizonos extrakció után fotometráljuk. A megfelelő körülmények között lecsapott ólom-szulfát azonban meglepően stabil szuszpenziót alkot, s kísérleteink szerint közvetlenül turbidimetriásan is meghatározható, miáltal az analízis időigénye jelentősen csökken és a ditizonos [112] módszerhez képest érzékenysége is nagyobb [113]. Az anionok meghatározásával kapcsolatos eredményeinkről a 13. táblázatban közlünk néhány adatot.

Szilicium viszonylag jelentős mennyiségben (1—2 mg/l) lehet jelen az ioncserélt vízben. Általában nem ionos, hanem valószínűleg kolloid vagy koagulált formában van jelen, ezért csak részben és nem okvetlenül ioncserével kötődik meg a gyantán. Meghatározását a szokásos sziliko-molibdénkék képződésén alapuló fotometriás módszerrel végeztük [15, 83].

Összefoglalásképpen megállapíthatjuk, hogy mind az áttekintett irodalmi anyag, mind pedig saját vizsgálataink tanúsága szerint rendkívül fontos és szükséges az ioncserélt víz állandó analitikai ellenőrzése. Erre természetszerűleg a különféle, gyorsan és folyamatosan dolgozó automatikus módszerek a legalkalmasabbak. Figyelemmel kell lenni a tároló és szállító rendszer korróziója következtében fellépő elszennyeződésekre, vagyis célszerű — időben és térben egyaránt — közvetlenül a felhasználás előtt végezni az ellenőrzést. Az állandó ellenőrzést indokolja az is, hogy tapasztalat szerint a nagytisztaságú vizet szolgáltató dinamikus egyensúlyi rendszer igen érzékeny a beérkező városi vezetéki víz szennyezettségének úgy természeti (folyók áradása, apadása), mint mesterséges, ipari okokra visszavezethető ingadozására.

Összefoglalás

A szerzők foglalkoznak a nagytisztaságú víz minősítésének kérdésével és a különféle nyomszennyezők meghatározására ajánlott analitikai módszerekkel. Ismertetik néhány nyomszennyező meghatározására irányuló saját vizsgálataikat, ú.m. a vízminta előkészítésével, a szárazanyag-tartalom és izzítási maradék, a szervesanyag-tartalom, néhány fontosabb nehézfém (Fe, Co, Ni és Cu), valamint az anionok (Cl^-, NO_3^- és SO_4^{--}) és szilicium meghatározásával kapcsolatos eredményeiket és tapasztalataikat.

Summary

Problems of qualification of high purity water and methods for it's analysis are surveyed. Experiments for appropriate pretreatment of the sample and for the determination of the residues after evaporation and ignition, content of organic-material, some metals, like Fe, Ni, Co and Cu, anions, like Cl^-, NO_3^- and SO_4^{--}, and silicon are described. Results and experiences are discussed.

IRODALOM

1. Nace, R. L.: Unesco Courier **23,** 12 (June, 1970)
2. Love, S. K.: Anal. Chem. **21,** 278 (1949)
3. Love, S. K.: ibid. **22,** 264 (1950)
4. Love, S. K.: ibid. **23,** 253 (1951)

5. Love, S. K., Thatcher, L. L.: ibid. **24,** 294 (1952)
6. Love, S. K., Thatcher, L. L.: ibid. **25,** 65 (1953)
7. Love, S. K., Thatcher, L. L.: ibid. **27,** 680 (1955)
8. Love, S. K., Thatcher, L. L.: ibid. **29,** 722 (1957)
9. Thatcher, L. L., Kiser, R. T.: ibid. **31,** 776 (1959)
10. Skougstad, M. W., Fishman, M. J.: ibid. **33,** 138R (1961)
11. Skougstad, M. W., Fishman, M. J.: ibid. **35,** 179R (1963)
12. Skougstad, M. W., Fishman, M. J.: ibid. **37,** 232R (1965)
13. Fishman, M. J., Robinson, B. P.: ibid. **39,** 261R (1967)
14. Fishman, M. J., Robinson, B. P.: ibid. **41,** 323R (1969)
15. Chovanecz T.: Ipari vízvizsgálatok, Műszaki Könyvkiadó, Bp. 1968.
16. Simon, G. P., Calmon, C.: Solid State Technol. **11/2,** 21 (1968)
17. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 12th Ed. APHA, AWWA, WPCF, New York, 1965.
18. Rees, E. C., Halff, A. H., Reid, A. F., McCormack, A. F.: J. Am. Water Works Ass. **56,** 301 (1964)
19. Millipore SQS-1, CF-1 stb. prospektusok
20. Wilson, A. L.: Effluent Water Treat. J. **5,** 125 (1965)
21. Wilson, A. L.: ibid. **6,** 75 (1966)
22. Wilson, A. L.: ibid. **6,** 125 (1966)
23. Wilson, A. L.: ibid. **6,** 127 (1966)
24. Wilson, A. L.: ibid. **6,** 131 (1966)
25. Wilson, A. L.: ibid. **6,** 135 (1966)
26. Tetlow, J. A.: ibid. **8,** 79 (1968)
27. Tetlow, J. A.: ibid. **8,** 136 (1968)
28. Fischer, S.: Ind. Water Eng. **4,** 17 (1967)
29. Ishiwatari, N.: Nippon Genshiryoku Kenkyusho (Kenkyu) Hokoku No. JAERI. 1125 (1966), C. A. **67,** 67457f (1967)
30. Motojima, K., Ishiwatari, N.: J. Nucl. Sci. Technol. (Tokyo) **2,** 13 (1965)
31. Nowicka-Jankowska, T., Golkowska, A.: Inst. Nucl. Res. (Warsaw) Rept. No. 590/VIII. (1965), C. A. **63,** 1208f (1965)
32. Pohl, F. A.: Z. anal. Chem. **139,** 241 (1953)
33. Pohl, F. A.: ibid. **197,** 193 (1963)
34. Bonsels, W., Linnemann, F., Pohl, F. A.: ibid. **222/2,** 210 (1966)
35. Belyaev, V. P., Kaliachenko, V. R., Kuzmin, N. M., Jakimenko, L. M.: Zavodsk. Lab. **28,** 685 (1962)
36. Jones, W. R.: Ind. Chemist **36,** 27 (1960)
37. Pierce, T. B.: Analyst **85,** 166 (1960)
38. Will, F.: Anal. Chem. **33,** 1360 (1961)
39. Dziedzianowicz, W.: Acta IMEKO (Intern. Messtechn. Konf.) **4,** 356 (1961), C. A. **59,** 8118g (1963)
40. Lukin, A. M., Smirnova, K. A., Zavarikhina, G. B.: Zs. Anal. Khim. **18,** 444 (1963), C. A. **59,** 3301e (1963)
41. Kravtsova, N. M.: Trudy Komissii Anal. Chim. Akad. Nauk. SSSR. Inst. Geokhim. i. Anal. Khim. **8,** 161 (1958)
42. Capelle, R.: Chim. Analyt. **48,** 498 (1966)
43. Leddicotte, G. W.: AEC Accession No. 33248, Rept. No. AED-CONF-65—347—2 (1966), C. A. **66,** 68778c (1967)
44. Giambastiani, R., Ficho, J. G. da S., Lima, F. W.: Publ. IEA Brasil No. 97 (1965), C. A. **65,** 486e (1966)
45. Sono, K., Mitsukami, Y., Nakashima, T., Watanable, H.: Bunseki Kagaku **14,** 1127 (1965), C. A. **64,** 19192h (1966)
46. Tanno, K.: J. Chem. Soc. Japan **67,** 1200 (1964)
47. Wilson, A. L.: Analyst **87,** 884 (1962)
48. Kember, N. F.: ibid. **85,** 449 (1960)
49. Busev, A. I., Ivanyutin, M. J.: Vestnik Moskow Univ. Ser. Mat. Mekh. Astron. Fiz. i Khim. **13/2,** 177 (1958)
50. Jenkins, E.: Analyst **79,** 209 (1954)
51. Takagi, S., Kumai, K.: Bunseki Kagaku **16,** 958 (1967), C. A. **67,** 11291y (1967)
52. Wilson, A. L.: Analyst **89,** 389 (1964)
53. Wilson, A. L.: ibid. **89,** 402 (1964)
54. Tetlow, J. A., Wilson, A. L.: ibid. **89,** 442 (1964)
55. Sturla, A.: Acqua Ind. **7,** 17 (1965), C. A. **66,** 12363c (1966)

56. KLUMP, W., BUSCH, H.: Mitt. Ver. Grosskesselbesitzer **78,** 215 (1962), C. A. **58,** 3192e (1963)
57. HERRE, E.: ibid. **77,** 392 (1961), C. A. **56,** 13970f (1962)
58. KNAPP, W. G.: Anal. Chem. **31,** 1445 (1959)
59. WEBBER, H. M., WILSON, A. L.: Analyst **94,** 209 (1969)
60. WEBBER, H. M., WILSON, A. L.: ibid. **94,** 569 (1969)
61. HAUTHORN, D., RAY, N. J.: ibid. **93,** 158 (1968)
62. AMMER, H.: Energia **18,** 433 (1966)
63. JAMES, W. G., FISCHER, A. H.: Chem. and Ind. 1435 (1961)
64. NIKITINA, N. G., GALKINA, N. K., SENYAVIN, M. M.: Zs. analit. Khim. **21,** 1165 (1966)
65. MAZZAMARRO, P., TATOIAN, G.: Anal. Chem. **26,** 1512 (1954)
66. WILSON, A. L.: Analyst **93,** 83 (1968)
67. KARYAKIN, A. V., BABICHEVA, G. G.: Zs. analit. Khim. **23,** 789 (1968)
68. O'BRIEN, J., FIORE, J.: Techn. Eau (Brüssel) **244,** 29 (1967), C. A. **67,** 67422r (1967)
69. GROMOGLASOV, A. A., SUBBOTINA, N. P., KOMAROVA, Z. I.: Teploenergetika **12,** 91 (1965), C. A. **62,** 11530b (1965)
70. BRITT, R. D.: Anal. Chem. **34,** 1728 (1962)
71. IWASAKI, I., UTSUMI, S., HAGINO, K., OZAWA, T.: Bull. Chem. Soc. Japan **29,** 860 (1956)
72. ZALL, D. M., FISCHER, D., GARNER, M. Q.: Anal. Chem. **28,** 1665 (1956)
73. NEUENSCHWANDER, W. C.: U. S. Dept. Comm. Off. Techn. Ser. PB. Rept. 146,036 (1958)
74. TETLOW, J. A., WILSON, A. L.: Analyst **89,** 453 (1964)
75. FOGG, D. N., WILKINSON, N. T.: ibid. **83,** 406 (1958)
76. SYKULSKA, Z., DRAZKIEWICZ, C.: Farm. Polska **21,** 642 (1965), C. A. **65,** 486h (1966)
77. KRALOVA, Z. K., SHIBASVA, N. P.: Zs. analit. Khim. **19,** 258 (1964)
78. YANYSHEVA, V. S., SAZONOVA, Z. A.: Metody Analiza Khim. Reaktirov i Preparatov, Gos. Kom. Sov. Min. SSSR. Khim. **4,** 133 (1962), C. A. **61,** 3695h (1964)
79. TOENNIES, G., BAKAY, B.: Anal. Chem. **25,** 160 (1953)
80. DWYER, J. L.: Ind. Water Eng. **2,** 18 (1965)
81. KOSTRIKIN, Yu. M., SHTERN, O. M., DZYSYUK, A. A.: Teploenergetika **13,** 93 (1966), C. A. **65,** 487a (1966)
82. KANIE, T.: Nagoyashi Kogyo Kenkyusho Kenkyu Hokoku **27,** 35 (1963), C. A. **63,** 1587h (1965)
83. MORRISON, I. R., WILSON, A. L.: Analyst **88,** 88 (1963)
84. MORRISON, I. R., WILSON, A. L.: ibid. **88,** 100 (1963)
85. MORRISON, I. R., WILSON, A. L.: ibid. **88,** 446 (1963)
86. WEBBER, H. M., WILSON, A. L.: ibid. **89,** 632 (1964)
87. WILSON, A. L.: ibid. **90,** 270 (1965)
88. MORRISON, I. R., WILSON, A. L.: ibid. **94,** 54 (1969)
89. WEBBER, H. M., WILSON, A. L.: ibid. **94,** 110 (1969)
90. SONO, K., WATANABLE, H., MITSUKAMI, Y.: Bunseki Kogaku **12,** 352 (1963), C. A. **59,** 6128b (1963)
91. FORMARO, L., TRASATTI, S.: Anal. Chem. **40,** 1060 (1968)
92. FORMARO, L., TRASATTI, S.: Trib. du Cebedeau n° 300 (1968)
93. WILLIAMS, R. T.: Instrum. Technol. **14,** 63 (1967)
94. LARSON, T. E., SOLLO, F. W., GRUNER, B. J.: Purdue Univ., Eng. Bull. Ext. Ser. **117,** 761 (1964)
95. KLEINERT, T. N.: Tappi **40,** 736 (1957)
96. FORSBLAD, I.: Mikrochim. Acta 176 (1955)
97. GUBIN, A., HOFFMANN, W.: Mitt. Ver. Grosskesselbesitzer **58,** 34 (1959)
98. KAY, H.: Kiel. Meeresforsch. **10,** 26 (1954)
99. KOONTE, D., SULLIVAN, J.: Preparation and Use of High Purity Intrinsic Water for Electron Devices. Bell Telephone Monograph 3143.
100. TANNO, K., NAKASHIMA, F.: Kogyo Kogaku Zasshi **67,** 1824 (1964), C. A. **62,** 8833e (1965)
101. AMMER, H.: Energia **18,** 433 (1966), C. A. **66,** 31909v (1967)
102. Proc. 1963. Intern. Symp. Automated Anal. (London).
103. HEGEDŰS A. J., BALINÉ DVORSZKY M.: Vizsgálati módszer kidolgozása ioncserélt víz szárazmaradékának izzítási maradékának, szervesanyag-, vas-, kobalt-, nikkel- és réztartalmának meghatározására. HIKI, 11001/62. sz. összefoglaló jelentés, Budapest, 1962. dec. 10. és Néhány probléma az ioncserélt vízben levő szennyezések tulajdonságaival és elemzésével kapcsolatban. Előadás az „Ioncserélők és alkalmazásuk szimpózium"-on, Balatonszéplak, 1963. május 27—29.
104. British Standard Institution 2690—9: 1970.
105. KISS B. A., SZÉKELYNÉ SZABÓ M. és HEGEDŰS A. J.: Az ioncserélt víz vizsgálata. HIKI, 11003/64. sz. összefoglaló jelentés, Budapest, 1964. dec. 1.

106. Berl-Lunge Chemisch-technische Untersuchungsmethoden, II. kötet. Springer, Berlin, 1932. 256. o.
107. ERDEY L.: Bevezetés a kémiai analízisbe II. Tankönyvkiadó Bp. 1956. V. kiadás, 135. o.
108. HEGEDŰS A. J., SZÉKELYNÉ SZABÓ M., BALINÉ DVORSZKY M.: Az ioncserélt víz vizsgálata. HIKI, 11003/63. sz. összefoglaló jelentés, Budapest, 1963. dec. 11.
109. MAROS L., SZAKÁCSNÉ, SCHULEK E.: Magy. Kém. Folyóirat **68,** 213 (1962)
110. MAROS L., SZAKÁCSNÉ, PERLNÉ, SCHULEK E.: Magy. Kém. Folyóirat, **67,** 501 (1961)
111. SANDELL, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, Interscience, New York, 1959. 415. o.
112. BARANOWSKI, R., CIBA, J., CZERMIEC, J., GREGOROWICZ, Z.: Chemia Analityczna **10,** 499 (1965)
113. BEREZNAI, T., SZÉKELYNÉ: Magy. Kém. Folyóirat **74,** 445 (1968)
114. MELPOLDER, F. W., WARFIELD, C. W., HEADINGTON, C. E.: Anal. Chem. **25,** 1453 (1953)
115. SZABÓ, E., CSADA, G. I., ÖRDÖGH, M., AMBRUS, G., NAGY, O., SZABÓ, J.: Analysis of Impurities and Their Removal from Reactor Cooling Water, Progress Report, Contract No. 538 RB. Budapest, (1968)

Kémiai Közlemények 36. kötet 1971 p. 415—428.

ELEKTRONSPEKTROSZKÓPIA

KÁNTOR TIBOR
PUNGOR ERNŐ, az MTA levelező tagja
(Budapesti Műszaki Egyetem, Általános és Analitikai Kémiai Tanszék, Budapest)

Érkezett 1971. július 10-én

Bevezetés

Az anyagvizsgálat módszerei évről évre bővülnek olyan eljárásokkal, melyek valamilyen fizikai elv felhasználásával teszik lehetővé az anyagok minőségi és mennyiségi elemzését. A fizikai elvek közül sok esetben hasznosítjuk az anyag elektronenergia-átmeneteit analitikai célra. Ilyen elvi alapokra épül az utóbbi időben kifejlesztett elektronspektroszkópia is. Úgy érezzük, hogy hasznos felhívni a figyelmet erre az új méréstechnikára annál is inkább, mivel ez az új módszer a szerves kémiai analízis területén, mely hazánkban nagy jelentőségű, különösen széles távlatokat nyit meg. Dolgozatunk áttekintő jellegű és a megadott irodalommal kívántunk lehetőséget nyújtani a téma részletesebb tanulmányozásához.

Az elektronspektroszkópia módszerei

Az elektronspektroszkópia tárgykörébe tartoznak azok a módszerek, melyeknél az anyag által kibocsátott elektronokat azok energiája szerint elválasztjuk és a nyert elektronspektrum, valamint a kibocsátó anyag minőségi és mennyiségi összetétele közötti összefüggést vizsgáljuk.

Az elektronspektroszkópiának többféle módszere van, melyek elvi, alkalmazástechnikai és készüléktechnikai vonatkozásban jelentősen eltérnek. Az irodalomban, valamint a kereskedelmi készülékek leírásaiban az alábbi elnevezésekkel találkozunk: photoelectron spectroscopy, Auger electron spectroscopy, induced electron emission spectroscopy, electron impact spectroscopy. Ezek az elnevezések részben lényegi, részben készülékbeli eltéréseket takarnak. Érdemes talán megjegyezni az elektronspektroszkópia kémiai alkalmazására utaló elég általánosan használt jelölést: ESCA = Electron Spectroscopy for Chemical Analysis. A szóban forgó elnevezéssel az elektronspektroszkópiának mind a kémiai szerkezetkutatásban, mind a kémiai analízisben való alkalmzására szokás utalni.

A gerjesztés szempontjából két csoportra oszthatjuk az elektronspektroszkópiai módszereket:

1. foton → atom vagy molekula → elektron,
2. elektron → atom vagy molekula → elektron.

Előbbi esetben, a keletkező elektron szempontjából vizsgálva a kérdést, elektronemissziós módszerről, utóbbi esetben elektronfluoreszcens módszerről beszélhetünk.

Elméleti szempontból a végbemenő atomi folyamatok különbözősége alapján csoportosíthatjuk az elektronspektroszkópiai módszereket. Az atomi folyamatok erősen eltérőek aszerint, hogy a besugárzó fotonok vagy elektronok energiája milyen nagyságrendbe esik.

Ha a besugárzó részecskék energiája kisebb, mint 40 eV, úgy az atomok vagy molekulák külső elektronhéjáról hozunk létre ionizációt vagy gerjesztést. A nyert elektronszínképből ennek következtében a molekulák vegyértékhéjáról kapunk információt, illetve a nyert, viszonylag vonaldús színképet használjuk fel kémiai analízisre. Az is elmondható ezen módszerekkel kapcsolatban, hogy azok szabad atomok vagy molekulák vizsgálatára alkalmasak, tehát gázok és gőzök elemzése valósítható meg segítségükkel 0,01—0,1 Torr nyomáson.

Ha a besugárzó részecskék energiája nagyobb, mint 1000 eV, úgy az atomok és molekulák belső ionizációja megy végbe. Ennek eredményeként nyert fotoelektron spektrum és auger elektronspektrum első közelítésben az atomokra mint építőelemekre jellemző. A nagyobb felbontásban nyert elektronspektrumban azonban kifejezésre jut az atomoknak a próbában szereplő kémiai kötése is. Nevezetesen, az egyes atomokra jellemző vonalak eltolódnak a kémiai kötéstől függően. A nagyenergiájú besugárzás révén nyert elektronspektrum tehát alkalmas a kémiai kötés vizsgálatára is. A színkép ilyenkor viszonylag vonalszegény, és ez lehetővé teszi sok elem szimultán meghatározását. Ezen utóbbi módszercsoport szilárd anyagok vizsgálatára használható. A folyékony anyagokat vagy oldatokat mélyhűtéssel szükséges szilárd állapotba alakítani. A szóban forgó módszerekkel rendkívül vékony, 20—50 Å-ös rétegek elemezhetők a próba felületén.

A módszerek elvi alapjai

Kis energiájú elektronspektroszkópia

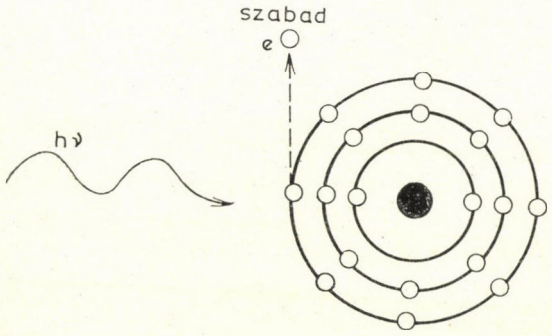
Ebbe a csoportba tartozik a VUV (vákum ultraibolya) elektronspektroszkópia, melynél a vizsgálati anyag külső fotoionizációja megy végbe, továbbá az elektronütközéses módszer, mely esetben az anyagokat kisenergiájú elektronsugárral gerjesztjük.

VUV fotoelektron spektroszkópia

A külső fotoionizációs folyamatot az 1. ábrán látható módon érzékeltethetjük, ha modellként egy atomot választunk. Az ábrán vázolt fotoionizációra a következő energiamérleg érvényes:

$$E_e = h\nu - E_i,$$

ahol E_e a keletkező fotoelektron kinetikai energiája, $h\nu$ a besugárzó foton energiája és E_i ionizációs energia. A molekulákat és atomokat monokromatikus fénnyel világítjuk meg, tehát $h\nu$ adott. A molekula adott szintjéről történő ionizáció (elektronleszakítás) energiája ugyancsak meghatározott értékű.



1. ábra. A külső fotoionizáció szemléltetése

Ily módon a molekulát elhagyó elektron kinetikus energiája is adott értékű, a fenti összefüggés értelmében. Ha tehát meghatározzuk az E_e kinetikus energiát, ez jellemző lesz a kölcsönhatásba lépő molekulára.

A fotoelektron spektrométerben a kibocsátott elektronokat azok kinetikus energiája szerint elválasztjuk és mennyiségüket megmérjük. A nyert elektronspektrumban a különböző sávok vagy vonalak a besugárzott molekula különböző pályáiról származó elektronok ionizációjához tartoznak. Az elektron kilépésével egyidejűleg egy alallpáapotban vagy gerjesztett állapotban levő ion keletkezik. Leggyakrabban az utóbbi helyzet áll elő, mivel az ionizációval egyidejűleg, nagy valószínűséggel, az ion egyben magasabb vibrációs energiaszintre is kerül. A besugárzó foton energiáját így az ionizációs energián kívül a megfelelő vibrációs szintekre való gerjesztés energiája is csökkenti. Ez arra vezet, hogy az elektronspektrumban a vibrációs szinteknek megfelelő finomstruktúra is megjelenik. A vibrációs struktúra elemzésével pontosan megállapítható az egyes molekulapályák kötő vagy lazító jellege. A megvilágító fényforrás többnyire egy nagy intenzitású héliumkisülési cső. A hélium

intenzív rezonáns vonalának hullámhossza 584 Å, mely tehát VUV tartományba esik. A nyert fotonok energiája 21,216 eV. Ez a sugárzás elegendő gyakorlatilag valamennyi molekulafajta vegyértékhéj-pályáinak ionizációjához, kivéve magát a héliumot és a neont.

Az elektronenergia analizátorok vagy elektronmonokromátorok eltérő elven működnek. Három jellegzetes típusuk az alábbi: szelektáló (retarding field) elektronspektrométer, mágneses eltérítésű elektronspektrométer, elektrosztatikus eltérítésű elektronspektrométer. Ezek közül a mi lehetőségeinknek megfelelően csak a legutóbbit fogjuk vázolni a későbbiekben.

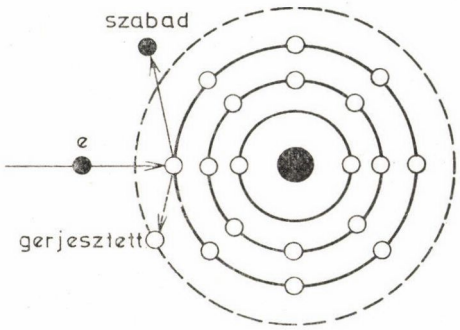
Elektronütközéses spektroszkópia

A kisenergiájú elektronspektroszkópia legújabb módszere az elektronütközéses (electron impact) spektroszkópia. Az ezen módszernél végbemenő atomi folyamatot a 2. ábrán vázoltuk. Az energiamérleg ebben az esetben az alábbi:

$$E_e = E_{e(\text{ütk.})} - E_q \,,$$

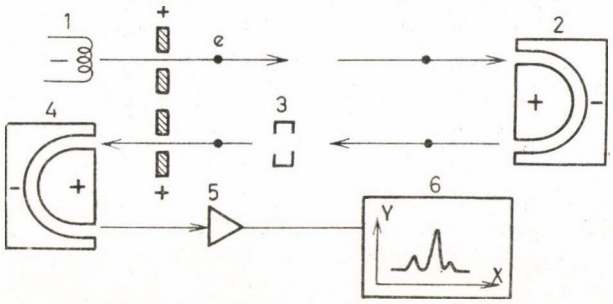
ahol E_e az atomot elhagyó elektron energiája (melyet mérünk), $E_{e(\text{ütk.})}$ a monoenergetikus, ütköző elektron energiája, E_q pedig a gerjesztési szint és az alapállapot közötti gerjesztési energia. Mivel $E_{e(\text{ütk.})}$ értékét a primer monokromátor pontosan definiálja, az E_e energia mérésével a gerjesztési energia pontosan meghatározható, mely jellemző a szereplő atomra vagy molekulára. A szóban forgó módszerrel a semleges atomok vagy molekulák gerjesztési szintjéről kapunk információt. Ebből a szempontból különbözik a külső fotoionizációs módszertől, melynél — amint azt az előbbiekben megbeszéltük — az ionok gerjesztési szintjéről kapunk információt.

Az elektronütközéses spektrométer működési elvét a 3. ábra szemlélteti. A készüléket a McPherson Instrument Corporation gyártja és „ESCA 2,5 spectrometer" néven hozza forgalomba. Az elektronágyúból kilépő termikus elektronokat egy elektrosztatikus lencsékből és kondenzátorokból álló rendszer



2. ábra. Az elektronütközéses gerjesztés szemléltetése

(az ábrán nem szerepel) fókuszálja és lassítja a primer monokromátorba lépés előtt. A nyert monoenergetikus elektronokat kb. 100 eV-nak megfelelő sebességre gyorsítják fel a próbacellába való belépés előtt. Először vegyük azt az esetet, amikor a cellában nincsen vizsgálati anyag, tehát az elektronok energiája nem változik a cellán való áthaladás alatt. A cellát elhagyó elektronokat fókuszálják és sebességüket lecsökkentik úgy, hogy energiájuk néhány ezred eV legyen. Pontosan akkora mindenesetre, hogy a szekunder monokromátoron átjuthassanak. Az elektronokat azért szükséges lelassítani, hogy kisméretű, erősen görbült elektronpályájú monokromátort alkalmazhassanak. A szekunder monokromátorból kilépő elektronok a kollektorra kerülnek és



3. ábra. Az elektronütközéses spektrométer működési elve:
1 elektronágyú,
2 primer monokromátor,
3 próbacella,
4 szekunder (analizáló) monokromátor,
5 kollektor,
6 regisztráló egység

erősítés után egy Y—X regisztráló készülék rajzolja le az elektronspektrumot. Vizsgálati anyag nélkül természetesen egy vízszintes alapjelet kapunk. Ha a próbacellába bejuttatjuk a vizsgálati anyagot, akkor az elektronok energiája a rugalmatlan ütközések következtében lecsökken, és így a szekunder monokromátort nem tudják elhagyni, tehát a jel zérusra csökken. A készülék azonban a cella és a szekunder monokromátor között egy gyorsító kondenzátort is tartalmaz, melynek feszültsége a zérustól 30 V-ig folyamatosan növelhető. A rugalmatlan ütközés révén lelassult elektronokat tehát módunkban van ismét olyan sebességűre gyorsítani, hogy azok átjuthassanak a szekunder monokromátoron. A gyorsító feszültség arányos az elektronok energiaveszteségével és ez utóbbi azonos az ütköző molekulák gerjesztési energiájával. A regisztrogramon a gyorsító feszültség az X tengely, az Y tengely pedig az áramerősség. Az áramerősség arányos az egyes átmenetek valószínűségével és statisztikus súlyával, ugyanúgy mint az optikai spektroszkópiai módszereknél. A sávok intenzitása (a nyert áramerősség) továbbá arányos a megfelelő molekulák koncentrációjával a próbacellában.

Az elektronütközéses spektroszkópiai módszerrel nyert eddigi tapasztalatok arra utalnak, hogy egy nagy teljesítményű szerkezetkutatási és analitikai módszer feltalálásáról van szó. Érzékenysége lényegesen nagyobb, mint az előbbiekben ismertetett külső fotoionizációs módszereké. Nevezetesen az elektromos jel kb. 10^5-ször és a jel/zaj viszony 10^4-szer nagyobb. Ez a körülmény főleg a módszer analitikai alkalmazása szempontjából nyújt nagy előnyt. A készülék egyenletes energiafelbontást nyújt az infravörösnek megfelelő ($\lambda < 30\,\mu$) tartománytól a VUV-nek ($\lambda > 400$ Å) megfelelő tartományig. Gyakorlati felbontóképessége $\Delta E = 0{,}02$ eV. Ezen felbontóképesség nagyságát megítélhetjük abból, hogy a készülékkel a hidrogénmolekula rotációs sávjai is egyértelműen különválaszthatók.

A készülékkel elérhető analitikai érzékenységre nézve még csak kezdeti eredményeket közöltek. Megállapították, hogy a levegő szén-monoxid-tartalma 0,1%-nál még könnyen meghatározható, vagyis ez a koncentráció messze a kimutatási határ felett van. Megállapították továbbá, hogy az elemzőgörbe több nagyságrendnyi koncentrációtartományban teljesen lineáris.

A gáz bevitele a készülékbe hasonló elven történik, mint a tömegspektrométereknél. A gáz fojtáson keresztül kerül a cellába, melynek kisméretű rései nyitottak az elektronsugár keresztülhatolása érdekében. A cellában 0,02—0,1 Torr nyomást, a spektrométerben 10^{-5} — 10^{-6} Torr nyomást tartanak fenn. A gázcella résein folyamatosan áramlik ki a próba, melynek sebessége néhány ml/óra. A spektrométerrel olyan folyadékok is vizsgálhatók, melyek 200 C° alatti hőmérsékleten és a nevezett nyomáson elpárologtathatók a bomlás veszélye nélkül. A készülék 400 C°-ra is felhevíthető a tisztítás érdekében.

Nagyenergiájú elektronspektroszkópia

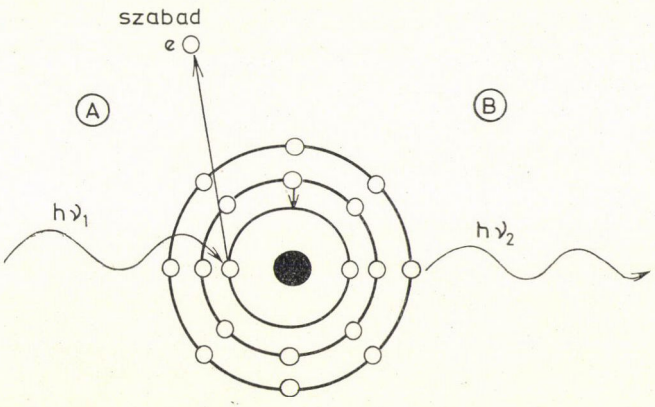
A nagyenergiájú elektronspektroszkópiának ugyancsak kétféle válfaja ismeretes: a röntgen (belső fotoionizációs) elektronspektroszkópia és az auger elektronspektroszkópia. Míg az előbbiekben tárgyalt kisenergiájú elektronspektroszkópia az optikai módszerekkel mutat rokonságot, a nagyenergiájú elektronspektroszkópia sok szempontból a röntgen módszerekhez hasonlít.

Röntgen fotoelektron spektroszkópia

A belső fotoionizációs folyamatot (A) és az ezt követő röntgenemissziót (B) a 4. ábrán látható módon szemléltetjük. Az „A" folyamatra érvényes energiamérleg: $E_e = h\nu_1 - E_{i(n)}$, ahol E_e a keletkező szabad elektron kinetikus energiája, melyet a spektrométerrel mérünk, $h\nu_1$ a besugárzó foton energiája és $E_{i(n)}$ az n kvantumszámú belső héj ionizációs energiája.

A belső ionizáció megvalósítására elsősorban röntgenfotonokat alkalmaznak, melyeknek minél inkább monokromatikusnak kell lenniök. A kisebb

rendszámú elemek vizsgálatához készített spektrométerekben alumínium anódú röntgencsövet (Al K_α 1487 eV) alkalmaznak. Réz anódú csövek alkalmazásával (Cu K_α 8048 eV) az elemzés nagyobb rendszámú elemekre is kiterjeszthető. Noha jelenleg még nem gyártanak γ-sugárforrással működő készüléket, feltehető, hogy a nehéz atomok vizsgálatához erre is sor kerül. A szigorúan monokromatikus röntgensugár előállításához szükség van röntgen monokromátor (megfelelő kristályrács) alkalmazására, mely azonban erősen csökkenti a besugárzó fotonáram intenzitását és így az elemzés érzékenységét. Monokromátor alkalmazása nélkül viszont a megjelenő kisebb intenzitású és eltérő hul-



4. ábra. A belső fotoionizáció (A) és a röntgenemisszió (B) szemléltetése

lámhosszú röntgenfotonok hatására csökken az elektronspektrométer felbontóképessége. A probléma csak kompromisszummal oldható meg.

A belső fotoionizáció valószínűsége eltérő az egyes atomok különböző elektronhéjaira és a különböző atomok azonos elektronhéjaira nézve. Az ionizáció valószínűsége fordítva arányos egy adott pálya sugarának négyzetével. Ebből a törvényszerűségből az következik, hogy a könnyű elemeknél legnagyobb valószínűséggel az ls elektronok távolíthatók el. A nagyobb rendszámú elemeknél a nagyobb főkvantumszámú pályák sugara is kicsivé válik a pályák összehúzódása következtében. Így a külsőbb pályákról is nagyobb valószínűséggel lép fel fotoionizáció. Figyelembe kell venni továbbá, hogy a rendszám növekedésével növekszik az ls elektronok kötési energiája. Ha réz anódú röntgencsövet használunk, akkor a Cu K_α vonal a réznél nagyobb rendszámú elemeknek csak a külsőbb pályáit ionizálhatja.

A belső fotoionizációs folyamatot egy röntgenemissziós folyamat kíséri, melyet a 4. ábra jobb oldalán (B) ábrázoltunk. Ha röntgensugárzással hajtjuk végre a belső ionizációt, úgy a kísérő folyamatot pontosabban egy röntgenfluoreszcens sugár keletkezésének kell tekinteni. A röntgenfluoreszcens és

röntgenabszorpciós spektrum, energetikailag, lényegében megegyezik a fotoelektron spektrummal. Az utóbbit azonban nagyobb felbontásban nyerjük és így több információt tartalmaz. Nevezetesen, a fotoelektron spektrumban kifejezésre jut az atomok kémiai kötése is, az ún. kémiai eltolódás formájában. A röntgenabszorpciós spektrumban megjelenő éleknél elvben ugyanolyan eltolódás áll fenn, a kisebb felbontás miatt azonban ez elmosódik.

Míg tehát a nagyenergiájú fotoelektron spektroszkópia alkalmas a kémiai szerkezet vizsgálatára, a röntgenfluoreszcens és abszorpciós módszerek ilyen szempontból nem jelentősek. A fotoelektron spektroszkópia jól alkalmazható továbbá a kis rendszámú elemek tanulmányozására is, míg a röntgenmódszereknél ez többféle nehézségbe ütközik.

A röntgen fotoelektron spektroszkópia úttörő kifejlesztése K. SIEGBAHN svéd kutató nevéhez fűződik. Munkatársaival 1964-ben ismertette az első nagy felbontóképességű elektronspektrométert és annak sokoldalú használhatóságát.

Auger elektronspektroszkópia

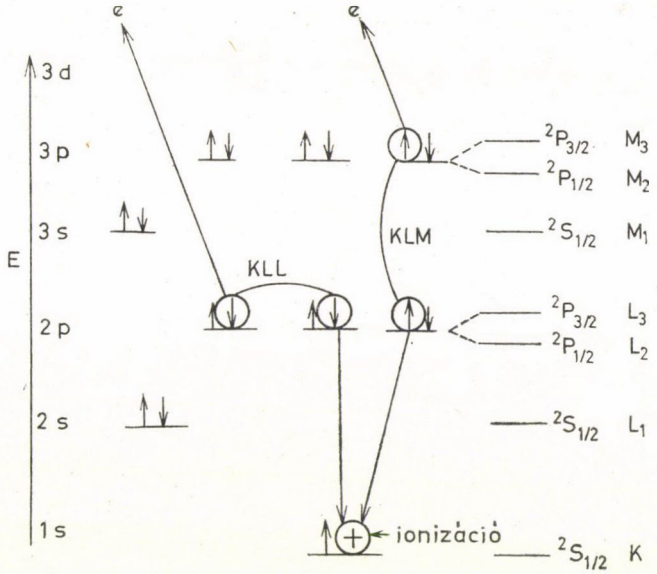
Az auger elektronspektroszkópiában sugárforrásként ugyancsak röntgencsövet vagy radióaktív anyagot (γ-sugár) alkalmaznak. Ismeretesek olyan készülékek is, melyeknél a besugárzás elektronsugarakkal történik. A szilárd anyagokból röntgensugárzás hatására létrejövő elektronemissziót PIERRE V. AUGER, francia fizikus 1930-ban észlelte. Megállapította, hogy az emittált elektronok energiája a kibocsátó anyag minőségére jellemző. A róla elnevezett elektronsugárzás analitikai alkalmazhatóságát LANDER 1953-ban demonstrálta. Az auger elektronok keletkezésének folyamata az 5. ábrán látható termvázlat vagy energianívó diagram alapján szemléltethető.

A termvázlaton egy 18-nál nagyobb rendszámú atom belső elektronszerkezetét kívántuk ábrázolni. Az ábra azt az általános esetet mutatja, amikor az ls elektronok egyikét fotoionizációval eltávolítottuk. Ilyenkor tulajdonképpen egy „gerjesztett" állapot áll elő, melynél a lezárt héjak és alhéjak energiaállapota eltér az alapállapotban érvényes $^1S_0$ állapottól. HEISEBERG szerint, amikor egy lezárt héjból egy elektron hiányzik, ez ugyanannak az esetnek felel meg kvantummechanikailag, mint amikor a héjban csak egyetlen elektron van jelen. Vagyis ebből az következik, hogy a belső ionizáció hatására a lezárt alhéjak dublett felhasadást mutatnak, hasonlóan, mint az alkáliatomok külső gerjesztési szintjei. Az egyes energiaszinteknek az atomspektroszkópiában szokásos jelölése az ábra jobb oldalán látható. Ugyancsak feltüntettük a nívók röntgenspektroszkópiában szokásos jelölését is.

Gerjesztett állapotból egy energiaszegényebb állapotba az atom vagy fotonkibocsátással, vagy elektronkibocsátással mehet át. A belső elektronátmenetre a $\Delta J = 0$ vagy ± 1 kiválasztási szabály érvényes. A röntgenemisz-

sziót létrehozó átmenetet az ábrán nem tüntettük fel, csak megjegyezzük, hogy a lehetséges átmenetek közül az $L_3 \rightarrow K$ átmenet szolgáltatja a K_α vonalat és az $M_3 \rightarrow K$ átmenet a K_β röntgenvonalat.

Az ábrán a röntgensugárzás nélküli folyamatot, vagyis az auger elektronemissziót vázoltuk, illetőleg annak kétféle lehetséges esetét. Az egyik esetben egy $L_3 \rightarrow K$ belső elektronátmenet megy végbe és a felszabaduló energia ugyanarról az alhéjról egy elektronemissziót hoz létre. Ennek a folyamatnak a jelö-



5. ábra. Termvázlat az auger elektronemisszió értelmezéséhez

lése KLL, ami azt jelenti, hogy az elektronhiány a K héjon lépett fel, egy L héjon levő elektron ezt pótolta, és az L héjon levő másik elektron emittálódott. A másik lehetséges esetben ugyancsak egy $L_3 \rightarrow K$ belső átmenet jön létre és a felszabaduló energia az M_3 alhéjról hoz létre elektronemissziót. Ezen utóbbi folyamat szokásos jelölése: KLM.

A KLL típusú auger emisszióra pl. a következő alakban írható fel az energiamérleg:

$$E_{e(\mathrm{KLL})} = E_{q(\mathrm{KL})} - E_{i(\mathrm{L})},$$

ahol $E_{e(\mathrm{KLL})}$ az augerelektron kinetikus energiája, $E_{q(\mathrm{KL})}$ az $L \rightarrow K$ átmenet révén felszabaduló gerjesztési energia és $E_{i(\mathrm{L})}$ az L-héjról történő elektronemissziónak megfelelő ionizációs energia. Ezen összefüggésből következik, hogy a mérendő augerelektron kinetikus energiája független a besugárzó röntgenfotonok vagy elektronok energiájától. Ez azzal a nagy előnnyel jár, hogy az

augervonalak akkor is élesek, ha a besugárzó részecskék nem szigorúan monoenergetikusak. Másfelől az augervonalak energiája a készülékhatástól független és így azok etalonként szolgálhatnak a fotoelektron vonalak kalibrálásához. Az auger elektronspektrum és fotoelektron spektrum ugyanis bizonyos energiatartományban együtt jelenik meg.

Az auger elektronspektroszkópia és röntgenfluoreszcens spektroszkópia az elementáris analízis szempontjából egymást kiegészítő módszerek. Míg a kis rendszámú elemeknél auger elektronemissziónak, a nagy rendszámú elemeknél a röntgenfluoreszcens sugárzás keletkezésének nagyobb a valószínűsége. Erről az 1. táblázat nyújt közelítő, adatszerű tájékoztatást.

1. táblázat

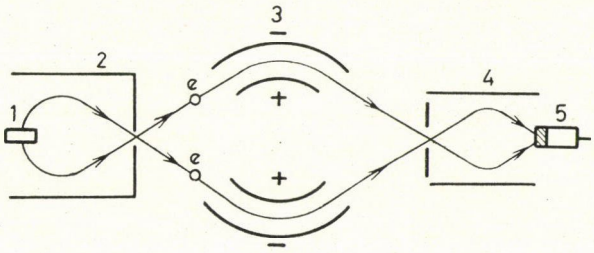
Az auger elektronemisszió és a röntgenfluoreaszcens sugárzás valószínűsége a rendszám függvényében

Rendszám	Valószínűség (%)	
	auger elektron	röntgen foton
1—10	>99	<1
10—15	99—96	1—4
15—20	96—86	4—14
20—25	86—73	14—27
25—30	73—57	27—43
30—35	57—43	43—57
35—40	43—30	57—70
>40	<30	>70

Az alábbiakban a Varian cég által forgalomba hozott elektrosztatikus elektronspektrométer működési elvét ismertetjük. A készülék eredetileg röntgen fotoelektron munkához készült. A szilárd porított mintát egy speciális filmanyagra rétegzik, melyet henger alakú próbatartóra tekernek fel. A készüléket később sík felületű próbák vizsgálatára is alkalmassá tették. Ugyancsak adaptálhatók ma már a készülékhez VUV fotoelektron és augerelektron munkákhoz szükséges kiegészítő berendezések is. A mágneses és elektrosztatikus eltérítésű elektronspektrométereknél gondoskodni kell a föld mágneses erőterének leárnyékolásáról. A tapasztalatok szerint ez a feladat jobb hatásfokkal valósítható meg az elektrosztatikus elvű készülékeknél.

A 6. ábrán látható készüléknél a próbából kilépő elektronokat egy lassító téren vezetik át az elektrosztatikus analizátorba lépés előtt. Az alkalmazott gömbkondenzátoros megoldás révén viszonylag nagy jelszint érhető el. Az elektronok a hengeres fókuszáló térből kilépve kerülnek egy elektronsokszorozóra mint detektorra. A lassító kondenzátor és a próba közötti feszültség folyamatos változtatásával állítható elő az elektronspektrum. Szilárdpróbás vizsgálatoknál a felbontóképesség 1—2 eV félérték szélességgel jellemezhető.

A készülék beszerzésével kapcsolatban tájékoztatásul szolgál, hogy a fentihez hasonló, nagyteljesítményű elektronspektrométerek ára 70—100 000,— $. A kisenergiájú VUV fotoelektron spektrométerek (mint amilyen pl. a Perkin Elmer cég által forgalombahozott készülék) ára ennek kb. egynegyede.



6. ábra. Elektrosztatikus elektronspektrométer működési elve:
1 próba,
2 fékező kondenzátor,
3 analizátor (gömbkondenzátor),
4 fókuszáló (henger) kondenzátor,
5 elektronsokszorozó

Néhány gyakorlati alkalmazás

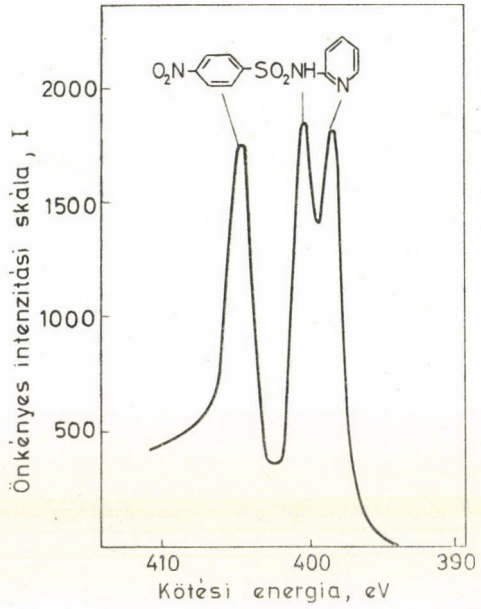
A nagyenergiájú elektronspektroszkópia módszereivel meghatározható a szabad atomok belső elektronjainak kötési energiája. Néhány ilyen adatot a 2. táblázatban foglaltunk össze. Amint az már említésre került, a szabad atomokra jellemző kötési energia (a vonalak helye az elektronszínképben) eltolódik a „kémiai környezet" hatására. Az eltolódás iránya és mértéke kapcsolatba hozható az atom oxidációs állapotával, oxidációs számával és a szereplő molekula kötési energiájával. Néhány példát a nitrogénre nézve a 3. táblázat tartalmaz.

2. táblázat

Néhány atom 1s és 2s elektronjainak kötési energiája

Elem	Rendszám	Atompálya	Kötési energia (eV)
H	1	1s	14
Li	3	1s	55
B	5	1s	188
C	6	1s	284
N	7	1s	399
O	8	1s	532
F	9	1s	686
P	15	1s; 2s	2149; 189
S	16	1s; 2s	2472; 229
Cl	17	1s; 2s	2823; 270
K	19	1s; 2s	3608; 377
Fe	26	1s; 2s	7117; 846

A 7. ábrán a 2-(4-nitro-benzol-szulfon-amido)-piridin röntgen fotoelektronspektrumát mutatjuk be, K. Siegbahn nyomán. Látható, hogy a nitrogén különböző kötési formáinak megfelelően három csúcs jelentkezik az elektronszínképben. Az abszcisszán a nitrogén 1s elektronok kötési energiája szerepel



7. ábra. A 2-/4-nitro-benzol-szulfon-amido/-piridin elektronspektruma

(vö. 3. táblázat). Az önkényes intenzitásskálán mért csúcsértékek kismértékben eltérnek, a zajszint (háttér) változása miatt. Háttérkorrekció alkalmazása esetén a csúcsok intenzitásarányából mennyiségi információ nyerhető a különböző kötésben levő azonos atomokra nézve. Így pl. a NaN_3 elektronspektruma két csúcsból áll, melyek intenzitásaránya 2 : 1. Ez megfelel a két azonos kötésű

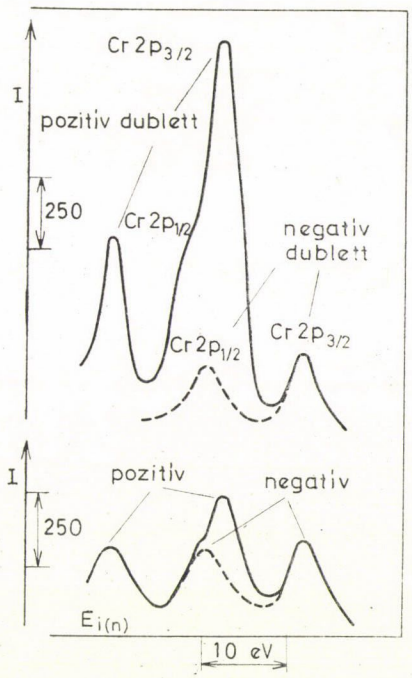
3. táblázat

A nitrogénatom 1s elektronjának kötési energiája különböző molekulákban ill. gyökökben

Molekula	Állapot	Kötési energia (eV)
N_3^-	szilárd	399,2; 403,7
C_5H_5N	szilárd	398,0
NO_2^-	szilárd	404,3
NO_3^-	szilárd	407,2
N_2	gáz	409,9

külső és a centrális nitrogénatomok arányának a nátrium-azid molekulában. A fenti és az irodalomban található egyéb példák azt mutatják, hogy az elektronspektroszkópia (ESCA), az UV, IR, ESR és NMR spektroszkópia mellé sorakozva növeli a kémiai szerkezetkutatás fegyvertárát.

Röntgen elektronspektroszkópiai módszerekkel 20—50 Å-ös rétegek vizsgálhatók a próbák felületén, melyet a bevezető részben már említettünk. Ily



8. ábra. A $CuCr_2O_4$ elektronspektruma friss (felső) és használt (alsó) katalizátor esetén

módon a nevezett módszernek várhatóan rendkívül fontos alkalmazási területe lesz a felületi fizikai-kémiai folyamatok tanulmányozása. Példaként említjük a Varian készülék leírásában szereplő réz-kromit ($CuCr_2O_4$) heterogén katalizátor vizsgálatát.

A 8. ábra felső részén a friss réz-kromit katalizátor kissé idealizált elektronspektruma látható. A fotoionizáció a Cr $2p_{1/2}$ és Cr $2p_{3/2}$ pályákról megy végbe, melynek megfelelően dublett színképet nyerünk. A pozitív krómion (nagyobb kötési energia) $p_{3/2}$ csúcsa és a negatív krómion $p_{1/2}$ csúcsa jelentős mértékben egybeesik. Az utóbbinak megfelelő, zavarásmentes csúcsot (mint feltételezést) szaggatott vonallal ábrázoltuk. Az ábra alsó részén ugyanazon réz-kromit készítmény használat utáni, inaktív formájának spektruma látható. Szembetűnő, hogy a pozitív krómion csúcsainak intenzitása erősen csökkent, a negatív csúcsok intenzitása pedig gyakorlatilag változatlan maradt.

A bemutatott példa arra utal, hogy az elektronspektroszkópia lehetőséget nyújt a heterogén katalizátorok működési mechanizmusának jobb megismeréséhez, mely számos kémiai iparág fejlődését segítheti elő. Az ilyen irányú és egyéb fontos alkalmazásokról a növekvő számú publikációk adnak tájékoztatást.

Köszönetet mondunk PÓLOS LÁSZLÓ tud. munkatársnak és MEISEL TIBOR docensnek az irodalom összegyűjtésében nyújtott segítségéért és a témában folytatott hasznos diszkusszióért.

Összefoglalás

A közlemény bevezető jelleggel ismerteti az elektronspektroszkópiai módszerek alapelveit, felosztását és készülékeit. Néhány példát mutat be gázok, szilárd szerves anyagok és heterogén katalizátorok vizsgálatára nézve.

Summary

An introductory description is given of the principles, classification and apparatus of electron spectroscopic (ESCA) methods. Some examples are shown for the investigation of gases, solid organic substances and inorganic heterogeneous catalysts.

IRODALOM

(Összefoglaló munkák)

1. HERCULES, D. M.: Anal. Chem. **42**, 20A—40A (1970)
2. BETTERIDGE, D., BAKER, A. D.: Anal. Chem. **42**, 43A—56A (1970)
3. BAKER, A. D.: Accounts of Chemical Research **3**, 17—25 (1970)
4. BRUNDLE, C. R.: Applied Spectr. **25**, 8—22 (1971)
5. RENDINA, J. F.: Applied Spectr. **25**, 24—32 (1971)
6. SIEGBAHN, K., *at al.:* Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy. Almquist and Wiksells, Uppsala, 1967

Kémiai Közlemények 36. kötet 1971 p. 429—450

PARAMÁGNESES VAS(III)SÓ OLDATOK SPINRELAXÁCIÓJÁNAK ÉS NÉHÁNY TULAJDONSÁGÁNAK KAPCSOLATA*

VÉRTES ATTILA**, a kémiai tudományok kandidátusa,

PARAK FRITZ***

*(**Az Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszéke, Budapest; *** Garching-Müncheni Mösbauer Intézet)*

Érkezett 1971. július 10-én

Bevezetés

Korábbi néhány dolgozatunkban feltételeztük [1—7], hogy a gyorsan (~15 °C/s hűtési sebességgel) lefagyasztott oldatok megőrzik a folyékony halmazállapotban levő kémiai szerkezetet, tehát a hidrolízis, hidratáció és szolvatáció során kialakult ionfajták (specieszek) szerkezete a gyors fagyasztás során lényegében változatlan marad.

Ezen feltevés alapján a lefagyasztott oldatok Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatának eredményeiből következtetéseket vonhatunk le az oldat szerkezetére vonatkozóan.

A fentebb idézett dolgozatainkban megemlítettünk néhány olyan kísérletet, amelyek azt sugallták (de nem bizonyították!), hogy a gyors fagyasztás egy kvázi-oldat-szerkezetet eredményez. Ilyen kísérletek voltak például a következők:

Az oldat szerkezetében létrehozott kémiai változások (pl. a pH-változás eredményeképpen) a Mössbauer-spektrumokon is egyértelműen értelmezhető változásokat hoztak létre [pl.: 1, 5, 6].

A Mössbauer-paraméterek vizsgálata a fagyasztás sebességének függvényében azt mutatta, hogy egy sebesség-küszöb után (~10 K/s) a Mössbauer-paraméterek már függetlenek a fagyasztás sebességétől [11].

Megjegyezzük, hogy a röntgendiffrakciós vizsgálatok [9, 10] nem adtak egyértelmű eredményt a fenti problémára, ugyanis a levegőből a vizsgált minta felületére kicsapódó párából keletkezett jég köbös szerkezetű és az elfedheti az alatta levő üveg, illetve oldat nem kristályos szerkezetét a röntgendiffrakciós vizsgálat során. Ily módon aztán egyes szerzők [11] a gyorsan lefagyasztott oldatok szerkezetét is köbösnek találták, míg mások szerint a köbös jég csak vízgőz kondenzációjával állítható elő.

RUBY és munkatársainak legújabb DTA-vizsgálatai [9] azonban már nemcsak valószínűsítik, hanem bizonyítják korábbi feltevésünket, ti. gyors fagyasztás során üvegszerű jég „megdermedt oldat" keletkezik.

A gyorsan — nitrogén hőmérsékleten — fagyasztott oldatok melegítésekor a DTA-vizsgálatok kristályosodást jelző exoterm csúcsot jeleztek, míg a lassú hűtéssel készített jég melegítése során nem jelentkezett ez az exoterm szerkezetváltozás, ugyanis a lassú hűtés folyamán már a „fagyás" is kristályszerkezetet (jég, eutektikum, kristályhidrát) eredményezett.

Jelen dolgozatunkban néhány lefagyasztott vas(III)só-oldatban vizsgáljuk a paramágneses spinrelaxáció jelenségét a Mössbauer-spektroszkópia módszerével és ennek alapján néhány következtetést vonunk le az oldatok kémiai tulajdonságaira vonatkozóan.

A paramágneses spinrelaxáció

A Mössbauer-spektroszkópia lehetővé tette paramágneses rendszerek hiperfinom mágneses kölcsönhatásainak behatóbb vizsgálatát. Ez az oka, hogy a problémakör az utóbbi időben sok kutató érdeklődését felkeltette [12—16] és így a paramágneses hiperfinom kölcsönhatások elmélete már meglehetősen tisztázott, tehát megérett az idő arra, hogy az elméleti és részben a kísérleti fizika ezen eredményeit „gyakorlatibb" tudományterületek — mint pl. a kémia — is hasznosítsák.

A paramágneses spin relaxációjához szükséges energia forrása lehet: 1. egy másik spin „átfordulásából" eredő energiaáttétel ($S_{1+}\, S_{2-}$), az úgynevezett spin flip-flop, 2. a paramágneses iont vagy atomot körülvevő kristályrács fonon kibocsátása.

Az előbbi a spin-spin, az utóbbi a spin-rács relaxáció. (A továbbiakban SSR és SRR). A SSR illetve SRR átlagos idejét jelöljük τ_{SSR} és τ_{SRR}-el, akkor a spinrelaxáció (továbbiakban SR) ideje:

$$\tau_{SR} = \frac{1}{\frac{1}{\tau_{SSR}} + \frac{1}{\tau_{SRR}}}. \tag{1}$$

A τ_{SSR} független, a τ_{SRR} azonban függ a hőmérséklettől. Például ritka földfémek esetén [17]:

$$\tau_{SSR}^{-1} = (AT + Be^{-\Delta/kT} + CT^9)\, s^{-1}, \tag{2}$$

ahol a különböző termek az egyes lehetséges relaxációmechanizmusokat (az ún. direkt, Orbach és indirekt Raman) reprezentálják:

Ha a gerjesztett állapotú Mössbauer-atom közepes élettartama τ_M és a τ_{SR} nem kisebb, mint az atommag mágneses momentuma ún. Larmor-precesz-

sziójának reciprok frekvenciája

$$\tau_{SR}, \tau_M \geq \omega_L^{-1}, \tag{3}$$

akkor a Mössbauer-atommag mágneses teret „érez"; tehát a Mössbauer-spektrum Zeeman-felhasadást mutat.

A (3) egyenlőtlenség által támasztott kritérium megvalósulását elő lehet segíteni a τ_{SR} növelése, illetve a ω_L^{-1} csökkentése révén. Az (1) egyenletből következik, hogy a τ_{SSR} és τ_{SRR} növelése egyaránt a τ_{SR} növekedését eredményezi. A τ_{SSR} értékét növelni lehet a paramágneses atomok vagy ionok közti távolság növelésével (hígítással), ugyanis ezáltal a spin-spin kölcsönhatás lehetősége, illetve gyakorisága csökken (ami τ_{SSR} növekedését eredményezi).

A τ_{SRR} növelését pedig a hőmérséklet csökkentésével lehet megvalósítani. (Lásd pl. (2) egyenlet.) Megjegyezzük, hogy a τ_{SRR}, amely a rácsrezgések és spinrendszer kölcsönhatása, a pályamomentumon keresztül érvényesül. Így tehát Fe^{3+}-ionok esetén, amely gömbszimmetrikus $3d^5$ külső héj-konfigurációval rendelkezik ($^6S_{5/2}$ alap-term és $L = 0$), eleve lassú SRR-ra lehet számítani.

A ^{57}Fe Mössbauer-mag esetén az effektív mágneses tértől függően $10^{-8} < \omega_L^{-1} < 10^{-7}$, illetve ω_L^{-1} értékét természetesen külső mágneses térrel is determinálni lehet:

$$\omega_L = \frac{m_I}{I} g\mu_n H, \tag{4}$$

ahol m_I a mágneses kvantumszám; I a magspin, g az ún. giromágneses faktor, μ_n a mag magneton és H az effektív mágneses tér nagysága. A ω_L nem függ a hőmérséklettől.

A paramágneses rendszer különböző kölcsönhatásainak leírására az ESR (elektronspin rezonancia) vizsgálatoknál is gyakran alkalmazott „spin-Hamilton-operátor" technikát lehet alkalmazni:

$$\bar{H}_{\ddot{o}} = \bar{H}_Z + \bar{H}_{CF} + \bar{H}_{mhf} + \bar{H}_Q, \tag{5}$$

ahol $\bar{H}_{\ddot{o}}$ a legfontosabb kölcsönhatások összege, a többi operátor pedig sorrendben a Zeeman-, a kristálytér-, a mágneses hiperfinom- és az elektromos hiperfinom kölcsönhatásokat reprezentálja. Az egyes kölcsönhatásokat a következő módon lehet leírni:

$$\bar{H}_Z = \beta H g S \tag{6}$$

$$\bar{H}_{CF} = D\left[S_Z^2 - \frac{1}{3} S(S+1)\right] + E(S_x^2 - S_y^2) \tag{7}$$

$$\bar{H}_{mhf} = A_Z S_Z T_Z + A_x S_x I_x + A_y S_y I_y \tag{8}$$

$$\bar{H}_Q = P\left[I_Z^2 - \frac{1}{3} I(I+1) + \frac{1}{3}\eta (I_x^2 - I_y^2)\right] \tag{9}$$

ahol H a külső mágneses tér, D és E kristálytér-paraméterek, A_z, A_x és A_y a mágneses hiperfinom kölcsönhatás Hamilton-operátorának kristálytér-paraméterektől függő főkomponensei. P és η az elektromos kvadrupolus kölcsönhatást leíró $\bar{H}$-operator-paraméterek (Pl. vas esetén $P = \frac{1}{4} e^2qQ$).

A kristálytér abszolút nagyságának jellemzésére használják a $\lambda = E/D$ viszonyt [13], amely a legtöbb eddig vizsgált rendszer esetén nem haladta túl az 1/3 értéket. Tehát a tapasztalat szerint $0 < \lambda < 1/3$.

Az általunk vizsgált üvegszerű rendszerekben (gyorsan lefagyasztott oldatokban) $\lambda \sim 0$, és a hiperfinom kölcsönhatások (továbbiakban HFK) izotrópoknak tekinthetők. Így $H = 0$ esetén a ^{57}Fe mag energiaszintjeinek leírására az 5—9 egyenlet alapján a következő Hamilton-operátor adódik:

$$\bar{H} = A\left(I_z S_z + \frac{1}{2}(S_+ I_- + S_- I_+)\right] + P\left(I_z^2 - 1/3I(I+1)\right] \tag{10}$$

A (10) egyenlet alapján — három Kramer-féle dublettet ($S_z = \pm 5/2$, $\pm 3/2$, $\pm 1/2$), valamint az alapállapothoz tartozó $I = 1/2$ és a gerjesztett állapothoz tartozó $I = 3/2$ magspint véve figyelembe — az egyes energiaszintekre adódóértékek ($\bar{H}$ sajátértékek) a következők:*

$$I = 3/2 \qquad \frac{11}{4} A^* - P, \qquad \frac{1}{4} A^* \left(-1 \pm \sqrt{7 - \frac{P}{A^*} - \frac{A^2}{A^{*2}}}\right),$$

$S_z = \pm 1/2$ $\qquad 3/4\, A^* + P, \qquad -\frac{13}{4} A^* - P$

$$I = 1/2 \qquad -7/4A, \qquad 1/4A, \qquad 1/4A, \quad 5/4A$$

$$I = 3/2 \qquad \pm 9/4\, A^* + P, \qquad \pm 3/4\, A^* - P$$

$S_z = \pm 3/2$

$$I = 1/2 \qquad \pm 3/4\, A$$

---

* A Kramer-féle alszinteknek az adja magyarázatát, hogy az elektronok eredő spinirányа is precesszál. Kvantummechanikai megfontolások szerint azonban ennek a precessziós mozgásnak nyílásszöge csak meghatározott értékeket vehet fel. Vas(III) esetén például ezek a precesszió-nyílásszög-sajátértékek olyanok, amelyek esetén az abszolút spinértéknek a precesszió tengelyén mérhető vetülete $S_z = 5/2$, $3/2$ és $1/2$ lehet.

$$I = 3/2 \quad \pm 15/4\,A^* + P, \quad \pm 5/4\,A^* = P$$

$$S_z = \pm 5/2$$

$$I = 1/2 \quad \pm 5/4\,A$$

A gerjesztett, illetve alapállapothoz tartozó A^* és A aránya megegyezik a megfelelő g faktorok arányával. ^{57}Fe esetén: $A^*/A = -0{,}571$ [18]. Az $I = 3/2$ és $I = 1/2$ állapotokhoz tartozó sajátértékek alapján az egyes Mössbauer-vonalak helyzetére adódó értékeket az 1. táblázat sorolja fel.

1. táblázat

A vonalak helyzete

$S_z = \pm 1/2$

$7/4A - 13/4A^* - P + \delta$
$7/4A - 1/4A^* (1 + 4R) + \delta$
$-1/4A - 13/4A^* - P + \delta$
$-1/4A - 1/4A^* (1 + 4R) + \delta$
$-5/4A - 1/4A^* (1 + 4R) + \delta$
$7/4A - 1/4A^* (1 - 4R) + \delta$
$-1/4A + 3/4A^* + P + \delta$
$-1/4A - 1/4A^* (1 - 4R) + \delta$
$-1/4A + 11/4A^* - P + \delta$
$-5/4A - 1/4A^* (1 - 4R) + \delta$
$-5/4A + 11/4A^* - P + \delta$

$S_z = \pm 3/2$

$\pm 3/4(A - 3A^*) + P + \delta$
$\pm 3/4(A - A^*) - P + \delta$
$\pm 3/4(A - A^*) - P + \delta$

$S_z = \pm 5/2$

$\pm 5/4(A - 3A^*) + P + \delta$
$\pm 5/4(A - A^*) - P + \delta$
$\pm 5/4(A + A^*) - P + \delta$

ahol $R = \sqrt{7 - P/A^* - P^2/A^{*2}}$

Kísérleti körülmények

Az oldatokat 96%-ra dúsított fémes vas-57 oldásával készítettük. (Az Oak Ridge-ből származó Fe_2O_3-at H_2 atmoszférában 900 C° hőmérsékleten redukáltuk.) A megfelelő pH-beállítását $NaHCO_3$-tal végeztük. A pH-beállításokat részben pH-titriméterrel, részben precíziós pH-papírral végeztük. A pH-meghatározások pontossága $\pm 0{,}1$ pH. A felhasznált vegyszerek analitikai tisztaságú Merck-féle készítmények voltak.

Az oldatokhoz hosztafán ablakkal ellátott teflon mintatartókat használtunk. A γ-sugár úthossza az oldatban 1,5 mm. Az oldat-mintatartók a kriosztátban közvetlenül a folyékony héliumba voltak merítve.

A 10 mCi ^{57}Co Pt sugárforrást szobahőmérsékleten tartottuk. A sugárforrás mozgatóberendezése sinus-jel szerint volt vezérelve. Az impulzusok detektálását 0,2 mm vastag NaI szcintillátorral és „Laben" típusú 400 csatornás analizátorral — multi scaler üzemmódban — végeztük.

A γ-rezonancia spektrumok meghatározására és kiértékelésére IBM 360/91 típusú számítógépet használtunk. A mérések során párhuzamosan két — azonos — spektrumot vettünk fel, így a számítógépes kiértékelés első lépéseként ezeket egyesíteni kellett. Majd a spektrumok egyes vonalainak illesztését, illetve dekomponálását Lorentz-függvények, illetve a konvencionális legkisebb négyzetek módszerével végeztük. Az egyes csatornákban begyűjtött impulzusok száma 10^6—$2 \cdot 10^6$ volt.

A mágneses szuszceptibilitás méréseket Foner-féle vibrációs magnetométerrel végeztük. A mérőberendezés érzékenysége $\pm 10^{-9}$ cgs; az általunk vizsgált oldatokban pedig az üvegedényre vonatkozó értékkel korrigált szuszceptibilitás értéke 0,6 — 1,5 $\cdot 10^{-7}$ cgs intervallumban változott.

A kísérleti eredmények és azok értékelése

A vizsgált oldatok He-hőmérsékleten felvett Mössbauer-spektrumainak legfontosabb paramétereit a 2. táblázat foglalja össze. ($H_{5/2}$ az $S_z = 5/2$ Kramer-dubletthez tartozó belső mágneses tér.)

A táblázat adatait szemlélve a következő főbb összefüggések szembetűnők.

$H_{5/2}$ nagysága korrelációban van az oldatban levő vas(III) és annak belső ligandszférája közti kémiai kötés kovalenciájának mértékével. Ennek magyarázatát az adja, hogy az első ligandszféra „kötő" elektron-párjainak polarizációja a nagy spinszámú vas(III) 3 d^5 elektronjaihoz viszonyítva ellentétes orientációjú, tehát azokra árnyékoló hatást tudnak kifejteni. Ily módon a 3 d^5 elektronoknak az s elektronokra gyakorolt polarizáló hatása, tehát a Fermi-kontakt kölcsönhatás is kisebb lesz.

A táblázatban felsorolt anionok közül — fentiek szerint — az acetát meglehetősen kovalens módon kapcsolódik a vas(III)-hoz illetve a ClO_4^- anionok jelenlétében a legionosabb a vas elektronszerkezete.

A jelen mérések azt mutatják, hogy a relaxációs jelenségeknek kémiai kötések vizsgálatára történő felhasználása igen érzékeny vizsgálati módszert szolgáltat. Az NO_3^- és ClO_4^- anionok esetében például más módszerrel nehéz különbséget tenni a vas-ligandszféráját illetően (mindkét esetben hexakvo komplex jelenlétére utal az irodalom); a jelen vizsgálati módszer viszont a kísérleti hibánál egy nagyságrenddel nagyobb különbséget ($\Delta H_{5/2}$) mutat a két anion esetén. (Ez az eredmény jó összhangban van korábbi, ugyancsak Mössbauer-spektroszkópiai vizsgálatainkkal [6] is.) Meg kell jegyezni, hogy a jelen

vizsgálati módszer eredménye nem jelenti azt, hogy nem lehet mindkét anion esetében a vas(III) az oldatban hexakvo komplex formájában jelen, ugyanis a $H_{5/2}$-ben mutatkozó különbség a második ligandszféra összetételétől is származhat. A mérések tehát csak azt mutatják, hogy a vas(III) és nitrát közötti kölcsönhatás kifejezettebb, mint a vas(III) és perklorát anion között.

A 2. táblázatban felsorolt néhány oldat esetében a Mössbauer-spektrum nem mutat mágneses hiperfinom szerkezetet. Ennek háromféle magyarázata lehetséges. Kis spinszámú komplexek esetében (pl. $K_3Fe(CN)_6$ oldat; 2. táblázat N°.: 35) a $3d^5$ elektronok eredő spinértéke ($S = 1/2$) nem elégséges az s elektronok Fermi-kontakt kölcsönhatást eredményező polarizációjára. A másik lehetséges ok az lehet, hogy a $3d$ elektronpálya erősen aszimmetrikus, ami megnöveli a spin-rács kölcsönhatást, illetve a spin-rács relaxáció valószínűségét: ($\tau_{SRR} < 10^{-10}$s). Ez az eset áll fenn például a vas(II) esetén (lásd 2. táblázat N°.: 36). A mágneses hiperfinom szerkezet hiányának harmadik oka lehet az oldatban a vas-komplexionok dimerizációja vagy polimerizációja, ami SSR valószínűségének nagymérvű megnövekedéséhez vezet. Ez az eset áll fenn pl. a 96%-os ecetsavas oldat esetén (2. táblázat N°.: 26). (Korábbi dolgozatunkban kimutattuk a vas polimerizációját ecetsavban [3].)

A mérési eredményeink alapján következtetéseket lehet levonni a vas(III)-ionok közti átlagos távolság (vas(III)koncentráció) és a τ_{SSR} közötti korrelációra vonatkozóan. Az 1. és 2. ábrák a különböző koncentrációjúvа s(III)-oldatok Mössbauer-spektrumait szemléltetik Cl^-- és ClO_4^--anionok jelenlétében. Minden oldatban pH < 0. Mindkét oldatsorozat esetén megállapítható, hogy a legnagyobb 0,5 ill. 1 mól/1000 g H_2O koncentráció esetén is látható a spektrumokon kismérvű hiperfinom mágneses szerkezet, amely spektrumokhoz $\tau_{SSR} \sim$ $\sim 2 \cdot 10^{-9}$ sec rendelhető. Az 1 mól/1000 g H_2O koncentráció esetén az átlagos Fe—Fe távolság 11,6 Å. (0,05 mól/1000 g H_2O koncentrációnál az Fe—Fe távolság 31,7 Å).

Az anionkoncentráció hatásának vizsgálata azt mutatja, hogy az anionkoncentráció csökkenése (3. ábra) a relaxáció gyakoriságának növekedését eredményezi. Ez a mérési eredmény arra utal, hogy a vas-(III)ionok között levő diamágneses anionok mennyiségének növekedése gátolja (árnyékolja) a relaxáció gyakoriságát növelő kölcsönhatásokat. Ennek a jelenségnek a mechanizmusa még nem tisztázott, sőt annak lehetőségét sem lehet kizárni, hogy mátrixsót vagy -savat nem tartalmazó oldatokban a fagyasztás során egy kis mérvű vassó-szegregáció tud végbemenni, ami a spin-spin relaxáció valószínűségének növekedését eredményezheti.

Megjegyezzük, hogy hasonló jelenséget tapasztaltunk folyékony nitrogén hőmérsékleten végzett mérések esetén is [19].

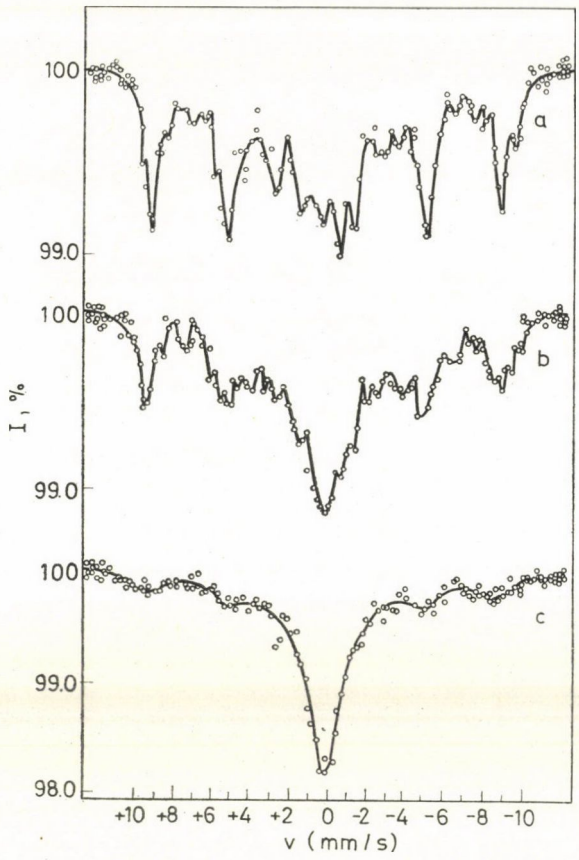
Az eddigiekben áttekintettük a mérési eredményeinkből levonható, a vas(III)-só oldatok paramágneses spinrelaxációs jelenségeire vonatkozó általános összefüggéseket. A továbbiakban azt vizsgáljuk, hogy az egyes oldatfaj-

2. táblázat

(M = mól/1000 g oldószer, % súlyszázalék vagy területszázalék)

No	Az oldat összetétele	$H_{5/2}$ KOe	δ mm/sec	2P mm/sec	$\pm 5/4(A - 3A^*) + P + \delta$ vonalpár területe %-ban
1.	0,05 M $FeCl_3$ + 2 M HCl	549 ± 1,4	0,22 ± 0,05	0,10 ± 0,05	17,5 ± 2,4
2.	0,05 M $FeCl_3$ + 2 M (NaCl + HCl); pH = 1	548 ± 1,2			16,1 ± 2,6
3.	0,05 M $FeCl_3$ + 2 M (NaCl + HCl); pH = 2				11,4 ± 2,1 5,04 ± 1,7
4.	0,2 M $FeCl_3$ + 2 M HCl				14,2 ± 3,2
5.	0,2 M $FeCl_3$		0,20 ± 0,02		1,83 ± 1,7
6.	0,5 M $FeCl_3$ + 1 M HCl				10,1 ± 3,4
7.	1 M $FeCl_3$ + 0,5 M HCl				2,5 ± 1,8
8.	0,025 M $Fe_2(SO_4)_3$ + 1 M H_2SO_4	561 ± 1,2	0,135 ± 0,017	0,03 ± 0,02	19,8 ± 3,0
9.	0,025 M $Fe_2(SO_4)_3$ + 1 M (Na_2SO_4 + H_2SO_4); pH = 1	561 ± 1,6	0,135 ± 0,02	0,03 ± 0,025	13,0 ± 3,0
10.	0,025 M $Fe_2(SO_4)_3$ + 1 M (Na_2SO_4 + H_2SO_4); pH = 2	558 ± 4,9			11,4 ± 4,0
11.	0,025 M $Fe_2(SO_4)_3$ + 1 M (Na_2SO_4 + H_2SO_4); pH = 2,4		0,147 ± 0,02		1,3 ± 1,1
12.	0,3% Fe(III) + 65% HNO_3	569 ± 1,4	0,18 ± 0,01	0,00 ± 0,01	27,6 ± 1,1
13.	0,3% Fe(III) + 30% HNO_3	570 ± 1,5	0,175 ± 0,003	0,022 ± 0,003	22,1 ± 1,6
14.	0,05 M $Fe(NO_3)_3$ + 2 M HNO_3	568 ± 2,1	0,155 ± 0,02	0,03 ± 0,02	21,3 ± 3,0
15.	0,05 M $Fe(NO_3)$ + 2 M ($NaNO_3$ + HNO_3); pH = 1	569 ± 0,9	0,14 ± 0,02	0,04 ± 0,02	20,4 ± 1,1
16.	0,05 M $Fe(NO_3)_3$ + 2 M ($NaNO_3$ + HNO_3); pH = 2	567 ± 1,3	0,145 ± 0,04	0,05 ± 0,04	17,7 ± 2,5
17.	0,05 M $Fe(ClO_4)_3$ + 2 M $HClO_4$	582 ± 8,0			
18.	0,05 M $Fe(ClO_4)_3$ + 2 M ($NaClO_4$ + $HClO_4$); pH = 0,5	578 ± 0,5	0,165 ± 0,01	0,02 ± 0,01	19,3 ± 1,7
19.	0,05 M $Fe(ClO_4)_3$ + 2 M ($NaClO_4$ + $HClO_4$); pH = 1				3,24 ± 0,64 19,15 ± 1,70
20.	0,05 M $Fe(ClO_4)_3$ + 2 M ($NaClO_4$ + $HClO_4$); pH = 2	583 ± 0,6	0,155 ± 0,016	0,05 ± 0,02	20,5 ± 3,0
21.	0,05 M $Fe(ClO_4)_3$ + 2 M ($NaClO_4$ + $HClO_4$); pH = 2,3	582 ± 1,5	0,17 ± 0,02		18,1 ± 2,4

22.	0,01 M $Fe(ClO_4)_3$ + 2 M $HClO_4$	586 ± 4,3			9,1 ± 3,1
23.	0,2 M $Fe(ClO_4)_3$				6,0 ± 3,8
24.	0,5 M $Fe(ClO_4)_3$ + 1 M $HClO_4$	583 ± 6,0			6,5 ± 3,0
25.	1 M $Fe(ClO_4)_3$ + 0,5 M $HClO_4$				3,1 ± 1,7
26.	0,2% Fe(III) + 96% CH_3COOH		0,194 ± 0,008	0,58 ± 0,05	
27.	0,2% Fe(III) + 65% CH_3COOH	500 ± 15			
28.	0,2% Fe)III) + 40% CH_3COOH	500 ± 15			
29.	0,02 M $Fe(ClO_4)_3$ + 0,06 M NTA + 1 M $NaClO_4$; pH = 4	546 ± 4,0 0	0,13 ± 0,01	1,43 ± 0,017	11,2 ± 2,2
30.	0,02 M $Fe(ClO_4)_3$ + 0,06 M NTA + 1 M $NaClO_4$; pH=2,5	553 ± 1,75	0,15 ± 0,03	0,036 ± 0,03	21,7 ± 3,2
31.	0,02 M $Fe(ClO_4)_3$ + 0,06 M NTA + 1 M ($NaClO_4$ + $HClO_4$); pH = 1	557 ± 1,1			27,86 ± 3,0
32.	0,02 M $Fe(ClO_4)_3$ + 0,05 M EDTA + 1 M $NaClO_4$; pH = 4	540 ± 2 463 ± 4			14,6 ± 1,6 11,5 ± 2,3
33.	0,02 M $Fe(ClO_4)_3$ + 0,05 M EDTA + 1 M $NaClO_4$; pH = 3	540 ± 1,8			21,4 ± 2,4
34.	0,05 M $Fe(ClO_4)_3$ + 1,8 M $HClO_4$ + 0,17 M KSCN	542 ± 3			
35.	0,2 M $K_3Fe(CN)_6$		−0,33 ± 0,016	0,54 ± 0,03	
36.	0,05 M $FeSO_4$ + 1 M H_4SO_4		1,025 ± 0,004	3,30 ± 0,007	



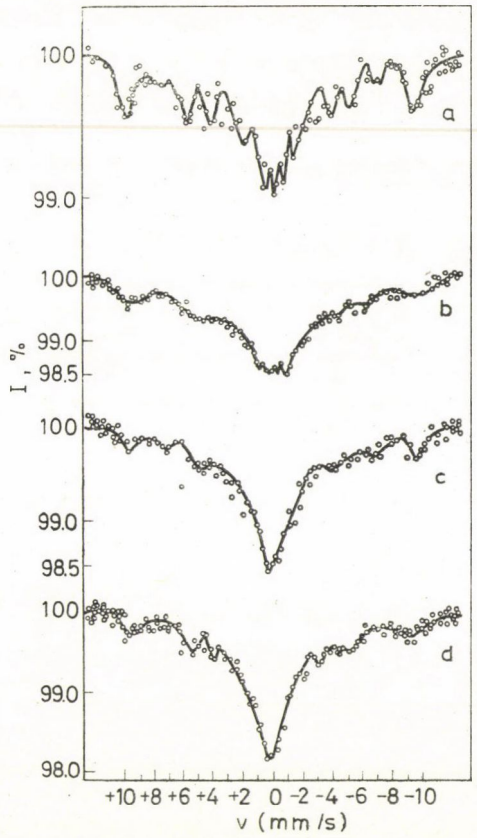
1. ábra. A különböző koncentrációjú $FeCl_3$-oldat Mössbauer-spektrumai (*a)* 0,05 M $FeCl_3$ + + 2 M HCl; *b)* 0,2 M $FeCl_3$ + 2 M HCl; *c)* 0,5 M $FeCl_3$ + 1 M HCl)

ták esetén milyen további, kémiai vonatkozású információkhoz juthatunk a Mössbauer-spektroszkópia módszerével vizsgált paramágneses spin-relaxáció alapján.

A különböző pH-jú $FeCl_3$-oldatok Mössbauer-spektrumait a 4. ábra tartalmazza. A spektrumok belső része a következő vonalak szuperpozíciójából tevődik össze:

a) Az $S_z = \pm 1/2$-hez tartozó τ_{SR} jelentősen rövidebb, mint a másik két Kramer-dubletthez tartozó relaxációs idő* [12], ezért ez a dublett általában

* A $\Delta S_z > 1$ átmenetek tiltottak, ezért az $S_z = \pm 5/2$ állapotból a relaxáció csak $S_z = \pm 3/2$ állapotot tud eredményezni (de nem lehetséges például a $S_z = +5/2 \rightarrow -5/2$ átmenet), illetve $S_z = \pm 3/2$ állapotból; $S_z = +3/2 \rightarrow +5/2$; $+3/2 \rightarrow +1/2$; $-3/2 \rightarrow -5/2$ és $-3/2 \rightarrow -1/2$ átmenetek lehetségesek. Az $S_z = \pm 1/2$ esetén azonban lehetséges a saját „állapoton" belüli, kevesebb energiát igénylő átmenet ($S_z = +1/2 \rightarrow -1/2$ illetve $-1/2 \rightarrow +1/2$), tehát ezen utóbbi relaxáció valószínűsége várhatóan nagyobb lesz, mint az előbbi kettő esetén.



2. ábra. A különböző koncentrációjú $Fe(ClO_4)_3$ oldat Mössbauer-spektrumai *(a)* 0,01 M $Fe(ClO_4)_3$ + + 2 M $HClO_4$; *b)* 0,05 M $Fe(ClO_4)_3$ + 2 M $HClO_4$; *c)* 0,5 M $Fe(ClO_4)_3$ + 1 M $HClO_4$; *d)* 1,0 M $Fe(ClO_4)_3$ + 0,5 M $HClO_4$)

nem mutat hiperfinom mágneses szerkezetet. Ily módon az $S_z = \pm 1/2$ állapotú vasatom rezonancia abszorpciója a spektrum centrumában levő vonalak intenzitását növeli.

b) Az $S_z = \pm 3/2$ dubletthoz tartozó összes vonal (lásd 1. táblázat).

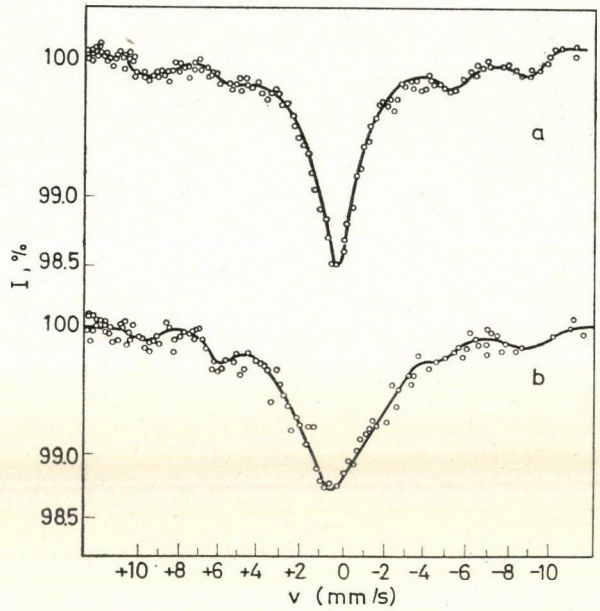
c) Az $S_z = \pm 5/2$ Kramer dubbletthoz tartozó $m_I = \pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$ átmenetekből eredő vonalak.

d) Az oldatban levő olyan komponensektől származó vonalak, amelyek esetén dimerizáció vagy polimerizáció miatt $\tau_{SR} \times \omega^{-1}$, tehát a spektrumnak nincs mágneses hiperfinom szerkezete.

A spektrum belső része fentiek szerint olyan sok vonal szuperpozíciójából tevődik össze, ami a dekomponálást erősen bizonytalanná teszi.

A belső vonalak dekomponálásának eredményességét gátló körülmény az is, hogy az $S_z = \pm 5/2$-hez tartozó $m_I = \pm 1/2 \rightarrow \pm 1/2$ átmenetekhez,

valamint $S_z = \pm 3/2$ és $S_z = \pm 1/2$-hez tartozó vonalakhoz kisebb effektív mágneses-tér-érték tartozik, mint a spektrumok két külső vonalához ($S_z = \pm 5/2$; $m_I = +3/2 \rightarrow +1/2$ és $m_I = -3/2 \rightarrow -1/2$). Ez viszont a (4) egyenlet szerint kisebb ω_1-et eredményez, ami nagyobb vonalszélességgel jár együtt, ugyanis Γ — adott relaxációs idő esetén — fordítva arányos ω_L-lel.



3. ábra. A 0,2 M $FeCl_3$ (*a*) és 0,2 M $Fe(ClO_4)_3$ (*b*) oldatok Mössbauer spektrumai

($\Gamma \sim \omega_L^{-1}\, \tau_{SR}$.) A dekomponálást tovább nehezíti az a körülmény is, hogy az egyes Kramer-dublettokhoz tartozó benépesedés nem ismeretes.*

A dekomponálás nélkül is megállapítható azonban, hogy a pH növekedése a spektrum centrumának intenzitás-növekedését eredményezi a következő területszázalék arányokban (azonos sebességintervallumban):

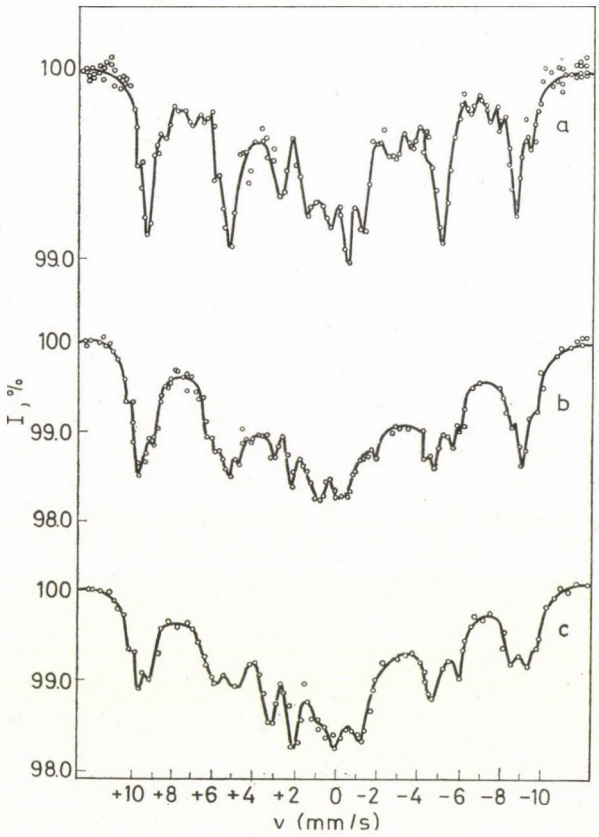
pH < 0 49,2%, pH $= 1$ 55,5%, pH $= 2$ 58,6%.

Ez a területnövekedés azzal kapcsolatos, hogy a pH növekedésével nő az Fe—OH kötések száma és az így kialakuló „OH" és „Cl"-kötést is tartalmazó komplex ionok dimerizációt eredményezhetnek, amely komplexek az előbbi felsorolás „d" kategóriájába tartoznak. Korábbi dolgozatunkban [6] elektroncsere-vizsgálatok alapján kimutattuk, hogy a Cl a pH növekedése esetén is a vas belső ligandszférájában marad. Jelen dolgozatunk viszont azt

* Az egyes S_z értékekhez tartozó populáció a Boltzmann-statisztika alapján számítható ($N_i = C_i\, e^{-Ei/kT}$), azonban E_i értékei az adott oldatok esetén nem ismeretesek.

mutatja, hogy ez a körülmény nem gátolja meg az OH- vagy Cl-hidakon keresztül történő dimerizációt.

A spektrumok külső vonalai kizárólag a $S_z = \pm 5/2$-hez tartozó ($\pm 3{,}391\ A + P + \delta$) vonalaknak felelhetnek meg. Ezen vonalak helyzete alapján számolható belső mágnes tér $H_{5/2} \sim 550$ KOe arra utal, hogy a



4. ábra. A különböző pH-jú $FeCl_3$ oldatok Mössbauer-spektrumai (*a)* pH < 0; *b)* pH $= 1{,}0$; *c)* pH $= 2{,}0$)

2 mól/l Cl^--aniont tartalmazó oldatok esetén a pH-tól függetlenül a vas nagy részéhez (>60%) egy klór koordinálódik. Erre a $H_{5/2} = 550$ KOe vonalpárra még egy ennél kisebb, illetve egy ennél nagyobb belső mágneses teret mutató, kisebb intenzitású vonalpár is szuperponálódik. (lásd 4a ábrát). Ezek a vonalpárok a fenti sorrend szerint az $[Fe\ Cl_2(H_2O)_4]^+$-, illetve $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$-ionokkal azonosíthatók. A pH = 2 oldatban a két szélső vonalpár dekomponálása a következő területszázalék arányokat szolgáltatja: $11{,}4 = \pm 2{,}1\%$, illetve

5,0 ± 1,7%. Ezen százalékarány a $[FeCl(H_2O)_5]^{2+}$ és $[FeCl_2(H_2O)_4]^{+}$ ionok mennyiségével arányos.*

Ennek alapján a 2 mól/l NaCl oldatban pH = 2 esetén a diklorid stabilitási állandójára adódik log K_2 = —0,64 ± 0,28.

Az 1 mól/l SO_4^{2-}*-aniont tartalmazó oldatok spektrumát* az 5. ábra szemlélteti. A pH < 0-hoz tartozó spektrumon jól megfigyelhető mindhárom Kramer-dublett megjelenése. A $H_{5/2}$ = 560 KOe értékből arra lehet következtetni, hogy a vas belső ligandszférájának felépítésében a szulfátanion is részt vesz. A pH növekedésével az oldatban levő vas egyre nagyobb mennyisége elveszti mágneses hiperfinom szerkezetét (MHSz), ami a nagyobb kovalenciájú hidroxidkötések kialakulására utal. (Korábbi dolgozatunkban [4] elektroncsere vizsgálatok alapján — szulfát esetén is — kimutattuk, hogy az OH-csoportok kialakulása, illetve dimerizáció esetén is jelen van a szulfát a vas belső koordinációs szférájában.) A spektrumok dekomponálása alapján a MHSz-et nem mutató komplex vasionok mennyiségére a különböző pH-jú oldatokban a következő értékek adódnak:

pH < 0	0%
pH = 1,0	50 ± 12%
pH = 2,0	65 ± 8%
pH = 2,4	98,7 ± 6%.

Az NO_3^- aniont tartalmazó oldatok Mössbauer-spektrumait a 6. ábra mutatja be. Az alacsony pH-jú NO_3^- és ClO_4^- oldatokban a vas(III) — az irodalom szerint [20, 21] — egyaránt hexakvo komplex formájában van jelen. A két anion esetén tapasztalt $H_{5/2}$ különbsége azonban azt mutatja, hogy a nitrát — amint erre már korábban utaltunk — a vas(III) külső ligandszférájában tartózkodik. Megjegyezzük, hogy a NO_3^--anionok jelenlétében általunk mért $H_{5/2}$ = 570 KOe eltér a Nozik és Kaplan által közölt [2] 588 KOe értéktől. Ennek oka lehet, hogy az általunk vizsgált oldatok esetén

* A többkomponensű minták Mössbauer-spektrumai esetén az egyes vonalak területe és a komponensek mennyisége közti kapcsolatot — a Lambert—Beer-törvény alapján — a következő összefüggés írja le:

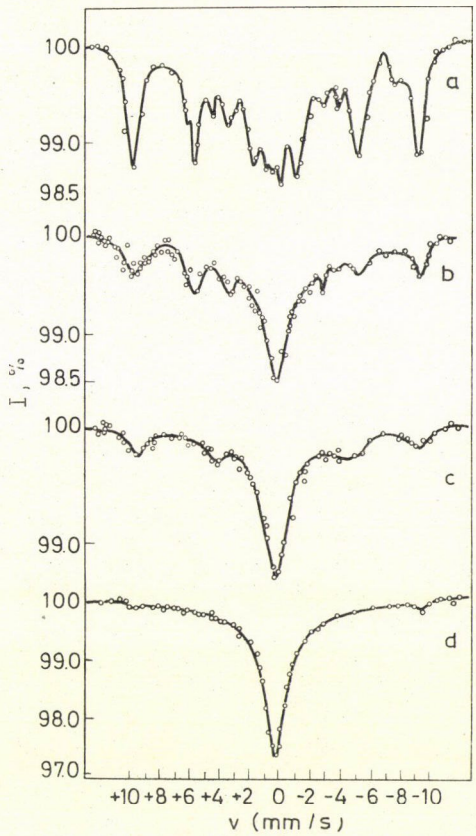
$$\ln\left(1 - \frac{\Sigma A_i}{I_0}\right) = -\Sigma\sigma_i n_i,$$

ahol A_i az i-edik komponenshez tartozó Mössbauer-vonal vagy vonalak területe, σ_i és n_i az i-edik komponens rezonancia-abszorpció-hatáskeresztmetszete, illetve mennyisége (atomszám), továbbá $(I_0 - \Sigma A_i)$ a teljes Mössbauer-spektrum alatti terület. Tekintve, hogy jelen méréssorozat esetén

$$\frac{\Sigma A_i}{I_0} < \frac{1}{100}\text{, tehát megfelelő közelítés a } \frac{\Sigma A_i}{I_0} = \Sigma\sigma_i n_i.$$

Feltéve továbbá, hogy σ_i minden komponensre nézve azonos, igy A_i és n_i értékek egyenes arányban lesznek egymással.

az NO_3^- koncentráció kétszeres volt (2 mól/l) mint az idézett dolgozat esetén (1 mól/l), ami az NO_3^- koordináció egyensúlyát eltolja. Az eltérést azonban az is okozhatja, hogy a NOZIK és KAPLAN által közölt spektrum esetén meglehetősen nagy volt a vonalszélesség és ez a körülmény, — amint erre dolgo-



5. ábra. A különböző pH-jú $Fe_2(SO_4)_3$ oldatok Mössbauer-spektrumai (*a)* pH < 0; *b)* pH = = 1,0; *c)* pH = 2,0; *d)* pH = 2,4)

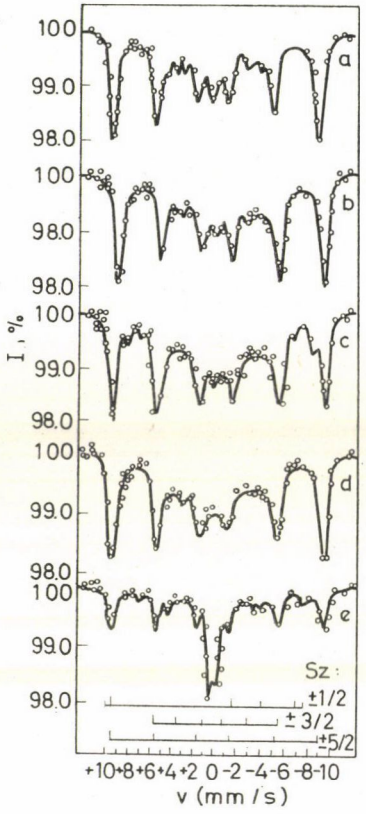
zatunkban maguk a szerzők is utaltak — $H_{5/2}$ meghatározásának pontosságát erősen csökkenti.

A mért spektrumok alapján megállapítható, hogy nitrátoldatok esetén az $S_z = \pm 5/2$ szint populációja nagyobb mint a másik két dubletté.

A $[\pm 5/4(A - 3A^*) + P + \delta]$ vonalak intenzitása alapján az adódik, hogy az $S_z = \pm 5/2$ szintet a teljes vas mennyiségének >50%-a népesíti be. (Ebből A Boltzmann-statisztika alapján az következik, hogy a három különböző Kramer-dublett közül az $S_z = 5/2$-hez tartozik a legalacsonyabb energiaszint.)

A pH = 2,0 spektrum esetén a mágneses hiperfinom szerkezettel nem rendelkező kvadrupolus vonalpár ($2P = 0{,}43 \pm 0{,}03$ mm/s) területeránya: $21{,}8 \pm 5{,}8\%$. Ez a vonalpár valószínűleg a $[Fe_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$ komplex ionnal azonosítható [6].

A perklorát oldatok Mössbauer-spektrumait a 7. ábra tartalmazza. Az eddigi oldalsorozatokhoz képest új momentum, hogy a pH < 0 esetén

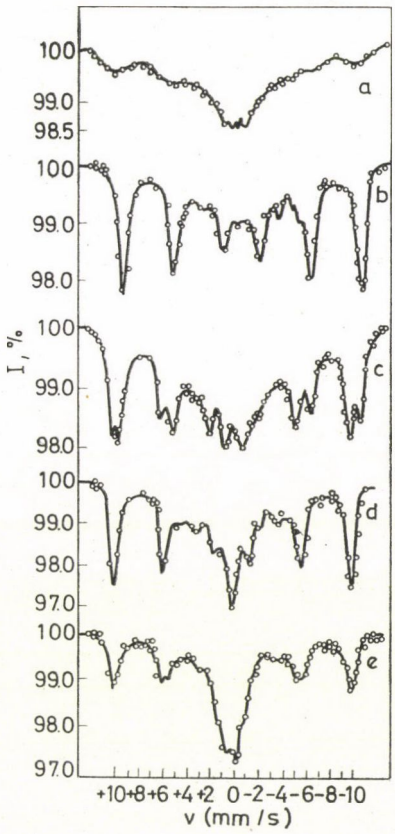


6. *ábra.* A különböző pH-jú $Fe(NO_3)_3$ oldatok Mössbauer-spektrumai (*a)* 65% HNO_3; *b)* 30% HNO_3; *c)* 11,2% HNO_3; *d)* pH = 1,0; *e)* pH = 2,0). A különböző Kramer-dublettekhez tartozó vonalak intenzitását azzal a feltételezéssel jelöltük be, hogy a dublettek populációja és τ_R-je egyenlő. Ez a feltétel azonban a gyakorlatban nem teljesül.

ugrásszerűen megnő a relaxáció gyakorisága, a $\tau_{SR} \sim 5 \cdot 10^{-9}$ s. (A külső vonalak kiszélesedése jelzi, hogy nem egy mágneses finomszerkezetet nem mutató, újabb vonal szuperpozíciójáról van szó, mint pl. a pH > 2 esetében.) A jelenség valószínű magyarázata, hogy az erősen „szerkezetlazító" tehát stabil hidrátburokkal nem rendelkező perklorát anionok [22] a lefagyasztott oldatban (pH < 0 esetén) fononforrásként tudnak viselkedni, és így meg-

növelik a SRR valószínűségét. A dimértől [20] származó vonal intenzitása: 2 pH-jú oldatban (60 ± 15)%, illetve 2,3 pH-jú oldatban (67 ± 14)%. (Megjegyezzük, hogy a dimer mennyiségét az elektroncsere mérése alapján pontosabban lehet meghatározni. [23]).

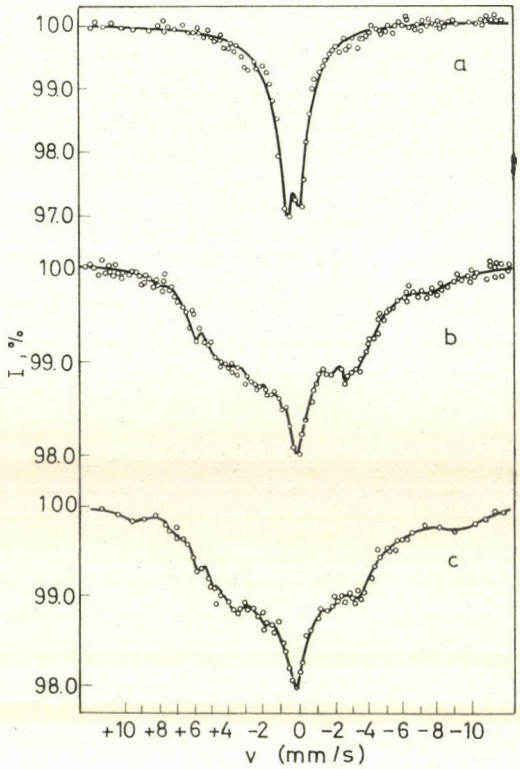
Néhány CH_3COOH—H_2O—Fe rendszer Mössbauer-spektrumát a 8. ábra szemlélteti. A „δ" értékek azt mutatják, hogy a vas oxidációs szintje Fe(III).



7. *ábra.* A különböző pH-jú $Fe(ClO_4)_3$ oldatok Mössbauer-spektrumai (*a)* pH < 0; *b)* pH = = 0,5; *c)* pH = 1,0; *d)* pH = 2,0; *e)* pH = 2,3)

A 96%-os CH_3COOH-ban oldott vas közel teljes mennyisége (>90%) egy kvadrupolus vonalpárt szolgáltat, tehát hiányzik a MHSz. A viszonylag nagy kvadrupolus-fölhasadás ($2P$ = 0,58 mm/s) arra utal, hogy a vasszolvát vegyes ligandum. Tekintve, hogy a vas oldását ecetsavban levegő, illetve oxigén jelenlétében végeztük, így a fenti eredmény alátámasztja korábbi feltevésünket [3], amely szerint az oxigén jelenlétében, tömény ecetsavban oldott vas esetén az oldás után az oldatban polimerképződés indul meg.

A 35%, illetve 60% H_2O tartalmú rendszerekben a vas nagy része már olyan komplexet képez az oldatban, amely mágneses hiperfinom szerkezetet mutat. Ez nyilván arra utal, hogy az utóbbi két esetben a vízmolekulák is részt vesznek a vas belső ligandszférájának kialakításában és gátolják a polimerizációt. A viszonylag kis belső mágneses tér ($H_{5/2} \sim 500$ KOe), valamint



8. ábra. Néhány CH_3COOH—H_2O—Fe rendszer Mössbauer-spektrumai (*a)* 96% CH_3COOH *b)* 65% CH_3COOH; *c)* 40% CH_3COOH)

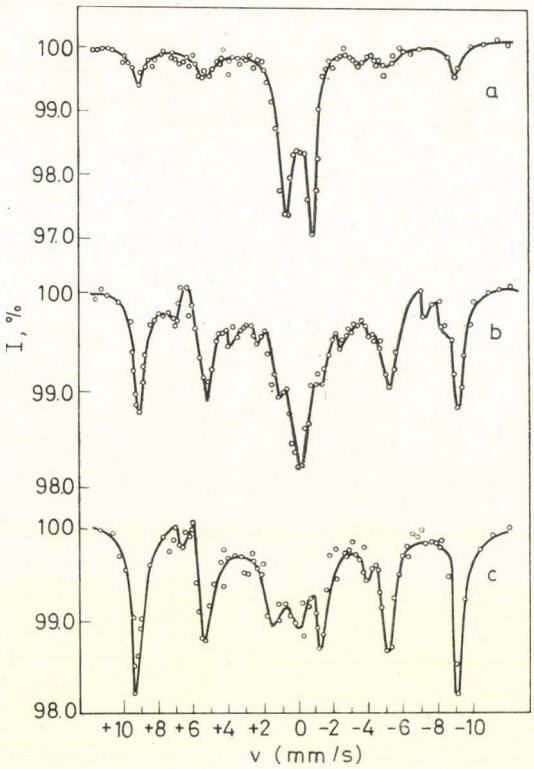
a spektrum alakjából következtethető kis relaxációs idő ($\tau_{SR} \sim 2 \cdot 10^{-9}$ s) azt mutatja, hogy a nagyobb kovalenciájú kötést jelentő acetát- és OH-csoportokat a nagyobb mennyiségű víz jelenléte sem tudja teljesen kiszorítani a belső ligandszférából.

Ugyancsak vas-acetát kötések kialakulásához vezet, ha az oldat etilén-diamin-tetraecetsavat (EDTA) vagy nitrilo-triecetsavat (NTA) tartalmaz.

A különböző pH-jú NTA oldatok Mössbauer-spektrumait a 9. ábra tartalmazza. (Koncentráció viszonyokat lásd a 2. táblázatban.) A pH = 4 esetében a spektrum egy kvadrupolus vonalpárra és egy Zeeman-felhasadást mutató spektrumkomponensre dekomponálható.

A MHSz hiányát jelen oldatban dimerizáció (polimerizáció) és kis spinszámú elektronszerkezet egyaránt okozhatja. A probléma további tisztázására megmértük egy

$$\frac{0{,}33 \text{ mól } FeCl_3 + 0{,}68 \text{ mól NTA}}{100 \text{ g } H_2O}$$

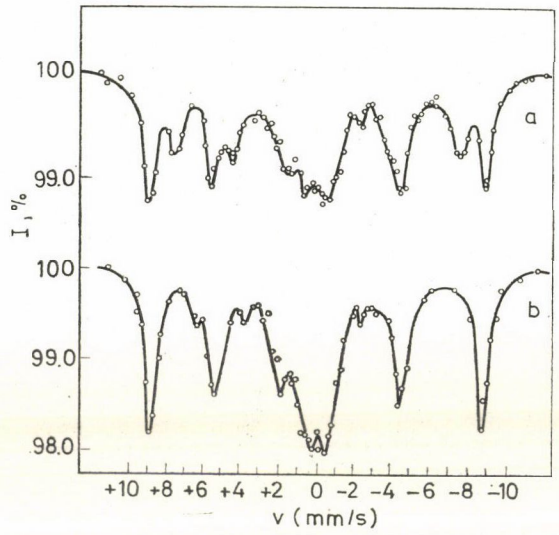


9. ábra. A különböző pH-jú NTA tartalmú oldatok Mössbauer-spektrumai (*a)* pH = 4,0; *b)* pH = 2,5; *c)* pH = 1,0)

koncentrációjú 4-es pH-jú oldat mágneses szuszceptibilitását 95—259 K között. (Az oldat koncentrációját nem lehetett a Mössbauer-mérésekkel azonos, kis értékre választani, ugyanis kisebb koncentrációk esetén a szuszceptibilitás-mérés hibája túlságosan nagy.) A mérési pontok a Curie—Weiss-törvényt követték és $\Theta = 30 \pm 5°$. A „csak spin" értékre 2,8 ± 0,2 B. M. adódott.* Ez az érték kis spinszámú elektronszerkezetre utal ugyan, azonban

* A mágneses szuszceptibilitás méréseket az MTA Központi Fizikai Kutató Intézetében Pardaviné, Horváth Márta végezte el igen gondosan, amiért a szerzők hálás köszönetüket fejezik ki.

ez nem zárja ki egyértelműen a dimerizációt (esetleg polimerizációt), ugyanis nagy spinszámú polinukleáris vas(III)-acetát komplexekben is találnak hasonló „csak spin" értékeket [24], ti. a dimerben (vagy polimerben) az egyes vasatomok spinje ellentétes orientációjú is lehet. A viszonylag nagy Weiss-állandó szintén antiferromágneses kölcsönhatásra utal, és így a fenti mérési eredményeket együttesen értékelve arra kell következtetni, hogy a kvadrupolus vonalpár polinukleáris komplex ionnal azonosítható.



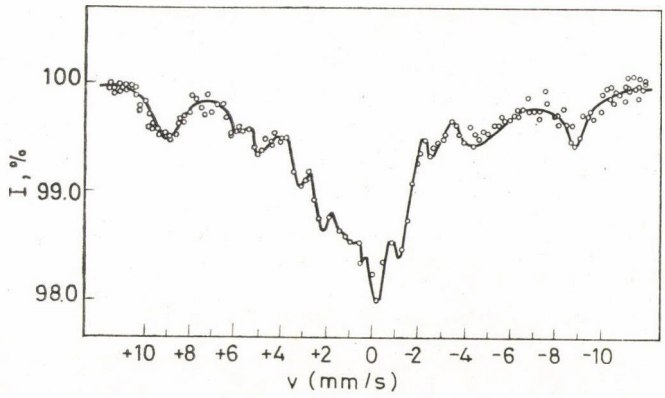
10. ábra. A különböző pH-jú EDTA tartalmú oldatok Mössbauer-spektrumai (*a)* pH = 4,0; *b)* pH = 3,0)

A pH csökkenésével fokozatosan nő $H_{5/2}$ értéke (lásd 2. táblázat), ami az acetátkötések számának csökkenésére utal. A MHSz-szel nem rendelkező komplexhez tartozó nagy kvadrupolus-felhasadás ($2P = 1{,}43 \pm 0{,}02$ mm/s) azt mutatja, hogy a vas belső ligandszférája, illetve elektronszerkezete erősen aszimmetrikus. A spektrumok dekomponálása alapján az MHSz-szel nem rendelkező komponens mennyiségére különböző pH értékeknél a következő értékek adódnak:

$$\text{pH} = 4{,}0 \rightarrow 68{,}9 \pm 4{,}5\%$$
$$\text{pH} = 2{,}5 \rightarrow 58{,}5 \pm 14\%$$
$$\text{pH} = 1{,}0 \rightarrow 0\%.$$

A *vas—EDTA komplexek esetén* nem tapasztalható a mágneses hiperfinom szerkezet teljes feloldása. Lásd 10. ábrát. A pH = 4 oldatban az-($\pm 5/4\,(A - 3A^{+}) + P + \delta$) vonalak megkettőződtek; $(H_{5/2})_I = 540$ KOe és $(H_{5/2})_{II} = 460$ KOe. A 460 KOe belső mágneses tér erős kovalenciahatásra

utal. Rötgendiffrakciós [25] és Mössbauer-mérések [26] alapján egyes szerzők arra a következtetésre jutottak, hogy a $NaFe(OH)_2EDTA \cdot nH_2O$ komplexben a vas(III)-nak hetes koordinációs száma van. Ily módon nem lehet kizárni azt a lehetőséget sem, hogy az oldatban is lehetséges a vas hetes koordinációs száma. Ebben az esetben valószínűleg a $(H_{5/2})_{II}$ a hetes koordinációs számú, a $(H_{5/2})_I$ pedig a hatos koordinációs számú komplexszel kapcsolatos. A röntgenvizsgálatok szerint utóbbiban csak 5 koordinációs helyet foglal el az EDTA, a hatodikat egy koordinált vízmolekula. Így e komplex stabilitása (kovalenciája) nyilván kisebb, mint a magasabb pH-jú oldatban képződő hetes ko-



11. ábra. A KSCN tartalmú oldat Mössbauer-spektruma

ordinációs számú komplexé. Ezt mutatják a $H_{5/2}$ értékek is. A pH = 3 esetén csak a $(H_{5/2})_I$-nek megfelelő vonalak jelennek meg, míg pH = 4 oldatban a kétféle komplex aránya: 14,6/11,5. (Ugyanis savasabb oldatban nagyobb a nem koordinálódó acetátcsoportok száma.)

A rodanidtartalmú oldat Mössbauer-spektrumát a 11. ábra szemlélteti. (Koncentrációviszonyokat lásd a 2. táblázatban). A spektrum az oldatban levő három különböző komplex [$Fe(SCN)_x$; ahol $x = 1, 2, 3$] vonalainak szuperpozíciója. Ez a körülmény erősen megnehezíti a spektrum dekomponálását. (Elvileg azonban nem kizárt annak lehetősége, hogy egy nagyobb statisztikával felvett — néhány hétig futtatott spektrum esetén — a dekomponálás 3 komponense is elvégezhető legyen.) Az általunk közölt spektrum alapján nyerhető információ, hogy a legnagyobb $H_{5/2} = 540$ KOe, tehát az Fe—SCN kötés nagyobb kovalenciát mutat, mint Fe—Cl.

A szerzők köszönetüket fejezik ki R. Mössbauer professzornak, aki lehetővé tette, hogy intézetében a szükséges méréseket elvégezzük, és munkánkat sokoldalúan támogatta. Köszönettel tartozunk továbbá V. A. Truhktanov és Burger K. professzoroknak, akik szívesek voltak mérési eredményeink diszkussziójában részt venni.

Összefoglalás

A vas-só oldatokban lejátszódó paramágneses spinrelaxáció jelenségét vizsgáltuk a Mössbauer-spektroszkópia módszerével. Megállapítottuk, hogy a vas és annak ligandszférája közti kémiai kapcsolat (kötésviszonyok) befolyásolja az $S_z = \pm 5/2$ Kramer dublett $m_I = \pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$ átmenetéhez tartozó belső mágneses tér nagyságát, valamint — a 3d elektronpálya asszimetriájának növelése révén — a spin-rács relaxáció gyakoriságát, illetve a relaxációs időt. A módszer információt szolgáltat arról is, hogy a vizsgált oldatban a vasnak hányféle szolvátja illetve komplex komponense van jelen és milyen azok mennyiségi viszonya. Méréseink azt mutatják, hogy a paramágneses spinrelaxáció tanulmányozása alapján a vizsgált rendszer kémiai struktúrájára vonatkozó sokoldalú információhoz lehet jutni.

Summary

The phenomenon of paramagnetic spin relaxation in iron salt solutions was studied by means of Mössbauer spectroscopy. It has been found that the nature of chemical bonding between the iron and its ligand sphere influences the intensity of the internal magnetic field pertaining to the $m_I = \pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$ transition of the $S_z = \pm 5/2$ Kramer doublet, and by increasing the asymmetry of the 3d electron orbital, the frequency of spin-lattice relaxation, i.e. the relaxation time. The method provides information on the number of solvated and complex species of iron present and on their relative concentrations in the solvent under investigation. The experimental results show that from the study of paramagnetic spin relaxation comprehensive information can be gained on the chemical structure of the investigated system.

IRODALOM

1. VÉRTES, A.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **63,** 9 (1970)
2. VÉRTES, A. BURGER, K., SUBA, M.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **63,** 123 (1970)
3. VÉRTES, A., KISS, L., VARSÁNYI, M.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **65,** 67 (1970)
4. VÉRTES, A., SUBA, M., KOMOR, M.: Radiochem. Radioanal. Letters **3,** 365 (1970)
5. VÉRTES, A., DÉZSI, I., SUBA, M.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **64,** 347 (1970)
6. VÉRTES, A., KOMOR, M., DÉZSI, I., BURGER, K., SUBA, M., GELENCSÉR, P.: Proceedings of the 3rd Symposium on Coordination Chemistry Vol. 1., Debrecen, Hungary 1970. pp. 477.
7. GREENWOOD, N. N., TURNER, G. E., VÉRTES, A.: Inorg. Nucl. Chem. Letters **7,** 389 (1971)
8. RUBY, S. L., TSENG, P. K., AWA-SHENG CHENG, LI, N. C.: Chem. Phys. Letters **2,** 39 (1969)
9. BERTIE, J. E., CALVERT, L. D., WHALLEY, E.: J. Chem. Phys. **38,** 840 (1963)
10. WELTMAN, H. J.: Report, No. AD423175 (Defense Documentation Center for Scientific and Technical Information, Cameron Station, Alexandira, Va., 1963)
11. RUBY, S. L., PELAH, J.: Az „Argonne National Laboratory"-ban az U. S. Atomic Energy Comission megbízásából készült munka reprintje
12. WERTHEIM, G. K., REMEIKA, J. P.: Phys. Letters **10,** 14 (1964)
13. WICHMAN, H. H., KLEIN, M. P. SHIRLEY, D. A.: Phys. Rev. **152,** 345 (1966)
14. BLUME, M.: Phys. Rev. Letters **14,** 96 (1965)
15. AFANASEV, A. M., KAGAN, Y.: Zh. Eksp. Teor. Fiz. **45,** 1660 (1963)
16. BRUCKNER, W., RITTER, G., WEGENER, H.: Z. Physik **236,** 52 (1970)
17. ORBACH, R.: Proc. Phys. Soc. (London) **A77,** 821 (1961)
18. PRESTON, R. S., HANNA, S. S., HEBERLE, J.: Phys. Rev. **128,** 2207 (1962)
19. PLATSHINDA, A. S., R. KOMOR, M., VÉRTES, A.: J. Radioanal. Chem. megjelenés alatt
20. MULAY, L. N., SELWOOD, P. W.: J. Am. Chem. Soc., **77,** 2693 (1955)
21. NOZIK, A. J., KAPLAN, M.: J. Chem. Phys. **49,** 4141 (1968)
22. HUNT, J. P.: Metal Ions in Aqueous Solutions. W. A. Benjamin Inc., New York, (1963)
23. KOMOR, M., VÉRTES, A., DÉZSI, I., RUFF, I.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **66,** 285 (1970)
24. FIGGIS, B. N., LEWIS, J.: The magnetic properties of transition metal complexes. (Cotton, F. A.: Progress in Inorganic Chemistry Vol. 6. Interscience, New York 1964) és Reiff, W. M., Long, G. J., Baker, W. A.: J. Chem. Soc. **90,** 6347 (1968)
25. LIND, M. D., HOARD, J. L.: Inorg. Chem. **3,** 34 (1964)
26. SPIJKERMAN, I. I., HALL, L. H., LAMBERT, I. L.: J. Am. Chem. Soc. **90,** 2039 (1968)

Kémiai Közlemények 36. kötet 1971. p. 451–452

AZ OSZTÁLY HÍREI

Az Osztály előadóülésén 1971. június 1-én, prof. K. VENKATARAMAN (National Chemical Laboratory, Poona, India): *Chemical applications of NMR spectroscopy: examples from natural phenolic pigments* címmel tartott előadást.

*

A Műanyagkémiai Munkabizottság 1971. június 3-i ülésének programja:

SIMONYI MIKLÓS: A közeg hatása gyökös reakciók sebességére,

BALAJTHY ZOLTÁN: Hazai eredmények a polikarbonátok szintézisében,

NAGY MIKLÓS: Új módszer polimerek szelektív szolvatációjának meghatározására,

SIMÁNDI LÁSZLÓNÉ: Kinonok sztöchiometrikus koefficienséről.

*

Az Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság 1971. június 7-i ülésén NEMES LÁSZLÓ (MTA Központi Kémiai Kutató Intézete) „Inverziós mozgást végző molekulák újszerű szimmetriaszemlélete" címmel tartott előadást.

*

A Petrolkémiai Munkabizottság 1971. június 7—8-i ülésszakának programja:

MÁNDY TAMÁS és SASVÁRI MIHÁLY: Nagymolekulájú *n*-paraffinok kinyerése molekulaszitás eljárással,

ILLÉS VENDEL: Normál-szénhidrogének kinyerésének vizsgálata molekulaszűrő adszorbensen,

BÁTHORY JÓZSEF: Normál-szénhidrogének előállítása adduktképzéssel,

SÜTŐ JÓZSEF, SZEBÉNYI IMRE és GAGYI-PÁLFFY EDIT: Normál-paraffin-szénhidrogének meghatározása motorhajtóanyagokban,

MARKÓNÉ MONOSTORY BERNADETTE: Normál-szénhidrogéntartalom meghatározása gázolajokban,

PÉTER ISTVÁNNÉ és TORKOS LÁSZLÓ: Kőolajtermékek normál-paraffin-tartalmának meghatározásával kapcsolatos kérdések.

*

A Műszaki Kémiai Bizottság 1971. június 9-én, Tatabányán tartott ülésén KORACH MÓR r. tag „Komárom megyei komplex iparmű koncepció tervezetének ismertetése" című előadására, valamint a kísérleti üzem megtekintésére került sor.

Az ülés délután az Ácsi Cukorgyárban folytatódott HOLLÓ JÁNOS l. tag „Zöld növényekből programozott rostmentes fehérje takarmány előállítása" című előadásával és a BME Mezőgazdasági Kémiai Technológiai Tanszék Ácsott működő kísérleti üzemének megtekintésével.

*

A Radioanalitikai Munkabizottság 1971. június 18-i ülésén BÁNYAI ÉVA előterjesztése alapján a Munkabizottság megvitatta a tudományterületi felmérésről készült beszámolót, majd BRAUN TIBOR javaslata nyomán a könyvkiadási tervek megvitatására került sor. Végül SZABÓ ELEK elnök a Radioanalitikai Konferencia előkészületeiről számolt be.

*

Az Élelmiszertudományi Bizottság, a Magyar Élelmezésipari Tudományos Egyesület és a Központi Élelmiszeripari Kutatóintézet közös rendezésében 1971. június 18-án tartott tudományos kollokviumának előadásai:

BERNDORFERNÉ KRASZNER ÉVA és TELEGDY KOVÁTS LÁSZLÓ (Budapesti Műszaki Egyetem, Élelmiszerkémia Tanszék): Egyes biokinonok jelentősége és előfordulása élelmiszerekben,

NEDELKOVITS JÁNOS (Budapesti Műszaki Egyetem, Élelmiszerkémiai Tanszék): Alkohololdható síkfehérje enzimes hidrolízise és a hidrolízistermékek vizsgálata,

BÁRSONY ANDRÁS, ÁDÁM ANTAL és ANTOS GYÖRGY (Budapesti Műszaki Egyetem, Folyamatszabályozási Tanszék): Új típusú ipari elektródnélküli vezetőképességmérő távadó élelmiszeripari célra,

PÁRKÁNYNÉ GYÁRFÁS ANNA (Központi Élelmiszeripari Kutatóintézet): Az alfa-amilázzal kiegészített keveréktakarmány hasznosulása állatetetési kísérleteknél,

BECZNER LÁSZLÓNÉ (Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet): Poliakrilamid gélelektroforézis alkalmazása élelmiszer- és mikrofehérjék vizsgálatára,

GÁBOR MIKLÓSNÉ és TÖRÖK ATTILÁNÉ (Élelmiszeripari Főiskola Szeged, Kémia Tanszék): Egyes antocianidin vegyületek antioxidáns hatása az L-aszkorbinsav oxidációjára.

*

A Makromolekuláris Kémiai Bizottság 1971. június 29-i előadóülésén J. COUPEK (CSTA Makromolekuláris Kémiai Intézet, Prága) „Gelchromatographie der Oligomeren und ihre Anwendung in Polymerisationsverfahren" címmel tartott előadást.

*

A Vegyipari Gépészeti Munkabizottság 1971. július 1-én tartott ülésén az alábbi témacsaládok keretébe tartozó kutatások megvitatására került sor: „Mechanikai feldolgozás gépei" (SCHEILING ANTAL beszámolója alapján); „Mechanikai feldolgozás gépei és készülékei" (BEKE BÉLA beszámolója alapján); „Vegyipari mérési és vizsgálati módszerek" (NAGY IVÁN előterjesztése alapján).

*

TERÉNYI GYULA kutatómérnök (Magnezitipar Tűzállóanyaggyár, Budapest) 1971. március 2-án védte meg „Paraffin alapú öntő iszapok tanulmányozása" című kandidátusi értekezését, melyet GROFCSIK JÁNOS, KORÁNYI GYÖRGY és SZÁNTÓ FERENC opponáltak. A bíráló bizottság véleménye szerint TERÉNYI GYULA munkája során egy technológiai szempontból jelentős, a tűzállóanyagiparban eddig még nem alkalmazott eljárást lehetővé tevő körülmények, illetve paraméterek vizsgálatát végezte el jól megválasztott modellrendszerekkel. A bizottság szótöbbséggel javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

CZVIKOVSZKY TIBOR tud. munkatárs (Műanyagipari Kutató Intézet, Budapest) 1971. március 31-én védte meg „A gyökös polimerizációk törvényszerűségeinek érvényesülése az ojtásos kopolimerizációban a poliolefin—sztirol rendszerek modelljén" című kandidátusi értekezését, melynek opponense FÖLDIÁK GÁBOR és FÖLDES PÉTERNÉ volt. A bíráló bizottság megállapítása szerint CZVIKOVSZKY TIBOR munkájával igazolta, hogy az általa vizsgált folyamat a gyökös polimerizációs kinetika alapján ellentmondásmentesen tárgyalható, és egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozata odaítélését.

*

NAGYPATAKI GYULA főosztályvezető (Dunai Kőolajipari Vállalat, Százhalombatta) 1971. április 7-én védte meg „A sugárhajtóművek üzemanyaga minőségének fejlesztési lehetőségei" c. kandidátusi értekezését, melyet VAJTA LÁSZLÓNÉ és ZALAI ANDRÁS opponált. A bíráló bizottság szerint NAGYPATAKI GYULA bizonyította, hogy a termikus stabilitást a kénvegyületek és a különböző szénhidrogén-típusok együttes kölcsönhatása biztosítja, és egyhangúan javasolta a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

BARTHA BÉLA főmérnök (Egyesült Vegyiművek, Budapest) 1971. április 14-én védte meg „Etilén-oxid adduktumok ipari előállításának vizsgálata" című értekezését, melynek opponense MARKÓ LÁSZLÓ és BÁTHORY JÓZSEF volt. A bíráló bizottság véleménye szerint BARTHA BÉLA legnagyobb érdeme az a felismerés, hogy a zsíralkoholok oxietilezését a szekunder aminok is katalizálják és hogy tisztázta a katalitikus folyamatok jellegét. A bizottság egyhangúan javasolta BARTHA BÉLA részére a kémiai tudományok kandidátusa fokozat odaítélését.

*

NÉMETH KÁROLY csoportvezető (Almásfüzítői Timföldgyár) 1971. április 14-én védte meg „Szubmikroszkópos méretű alfa- és gamma-alumínium-oxid előállítása polírozási célokra" című kandidátusi értekezését, melynek opponense ROHRSETZER SÁNDOR és TÓTH BÉLA volt. A bíráló bizottság szerint NÉMETH KÁROLY új technológiai eljárást dolgozott ki és emellett új, tudományos jellegű megállapításokat tett az alumínium-oxid-hidrogélnek sajátságaira. A bizottság szótöbbséggel javasolta NÉMETH KÁROLY részére a kémiai tudományok kandidátusa cím odaítélését.

Kémiai Közlemények 36. kötet 1971. pp. 453–456

BESZÁMOLÓK

Az I. Kolloidkémiai Konferencia

(Mátrafüred, 1971. május 24—26.)

WOLFRAM ERVIN,

a kémiai tudományok doktora
az MTA Kolloidkémiai Munkabizottságának elnöke

(Az Eötvös Loránd Tudományegyetem Kolloidkémiai Tanszéke, Budapest)

Első ízben került sor egy hazánkban régóta művelt tudományterületen ennek nagyjából egészét átfogó tematikájú, nemzetközi jellegű konferenciára. Ilyen rendezvény, amint azt *Lengyel* Béla osztályelnök is kiemelte bevezető szavaiban, akkor válik időszerűvé, de egyben szükségessé is, amikor egy aránylag hosszabb időszakban folytatott tevékenység eredményei megérnek a szélesebb körű bemutatásra. Miután pedig a seregszemle, főként, ha első a maga nemében, nem csupán felvonultatás és számvetés, hanem elemzés, összehasonlítás, bírálat, sőt a tervezés egyik mozzanata is, indokolt, hogy a beszámolók szokásos kereteit némileg átlépve, röviden vázoljuk egyrészt az előzményeket, másrészt a hazai fejlődés eddig még ki nem fejtett egynémely vonását.

A kolloidkémiai kutatások országunkon belüli helyzetének első feltérképezése 1953-ban látott napvilágot [1], s érthető módon az akkori egyközpontúság jegyeit tükrözte. Ezt követte 1963-ban a nemzetközi fejlődés fő irányainak áttekintése [2], amely az általános tendenciákhoz és a hazai igényekhez igazodó néhány újabb kutatási irányzat megindítására vonatkozó javaslatot is tartalmazott. Szükséges volt továbbá magának a területnek világos elhatárolása, más tudományágakhoz való viszonyának objektív kifejtése, a helyesen értelmezett interdiszciplinaritásból adódó következtetések levonása.

Mindezzel összefüggésben a jelenlegi távlatból az alábbiakra indokolt a figyelmet felhívni. Ismeretes, hogy a hazai kolloidkémiai iskola a klasszikus Ostwald-i irányzattal szoros kapcsolatban bontakozott ki. Ennek továbbfejlesztésére, korszerűsítésére és más irányzatokkal való objektív alapozású szintézisére a hazai iskola kezdettől fogva törekedett. Sajnos, több körülmény is gátolta, hogy ezek a törekvések — ha nem is fogalmazódtak meg demonstratív határozottsággal, de a figyelmes szemlélő számára felismerhetők voltak — kellő nemzetközi publicitásra találjanak és a tudományos közvélemény számára az ország határain túl is világossá váljék, hogy — a kétségtelenül meglevő eszmei rokonság ellenére — nem az „école Ostwaldienne" másáról, valamiféle konzervatív magyar változatáról van szó.

Az említett gátló körülmények között nagy szerepe volt annak, hogy a felszabadulás után a nemzetközi tudományos vérkeringésbe való bekapcsolódás jó ideig ismert objektív okok miatt is késett. Sokáig nem jött létre az egészséges eszmecsere sem a szovjetunióbeli, sem egyéb, főként angol és holland irányzatok képviselőivel. A hazai eredmények külföldi publikálásának nyelve is, orgánuma is gyakorlatilag német maradt, személyes kontaktusok pedig jóformán nem léteztek. Így az elszigetelődés veszélye komollyá vált.

Mindezek miatt tehát az elmúlt évtizedben nem csupán a kutatási irányzatok korszerűsítésére és a többközpontúság kiépítésére kellett törekedni, hanem az egészséges és rendszeres nemzetközi kapcsolatok megteremtésére, majd elmélyítésére is.

A hazai kutatások nem jelentéktelen szemléletváltást követelő továbbviteléhez az MTA eszmei és az MM anyagi támogatása biztosította a lehetőségeket a hagyományos budapesti tanszéken. Miután egyre több kutatóhelyen, főként egyetemi tanszékeken, de számos ipari kutatóban, üzemi laboratóriumban is megindultak új, ill. intenzifikálódtak korábban kezdett kutatások, és a szemléletváltás szélesebb körökbe is behatolt, megérett a helyzet az érdekeltek és érdeklődők szervezett összefogására. Ebben is az MTA Kémiai Osztálya, közelebbről a Fizikai-Kémiai Bizottság nyújtott segítő kezet: 1966-ban megalakulhatott a Kolloidkémiai Munkabizottság, a már évek óta kitűnően működő Katalízis és Kinetika Munkabizottság gazdag tapasztalataira épült szervezeti és működési keretek között.

A Kolloidkémiai Munkabizottság már 1966. márciusi alakuló ülésén elhatározta a hazai kolloidkémiai kutatásokról átfogó képet nyújtó rendezvény megtartását. Működése során a kutatások tovább intenzifikálódtak és további, jórészt gyakorlati területekre is kiterjedtek, s a közelmúltban lehetőség nyílt a hazai alapkutatás helyzetének újabb átfogó elemzésére [3, 4].

A felmérés alapján adódó kép már lehetővé tette volna szűkebb területre összpontosított szimpóziumszerű rendezvény megtartását is, az előkészítéssel kapcsolatos eszmecserék nyomán azonban a szervezés az eredeti elképzelés, tehát annak alapján indult meg, hogy a konferencia a helyesen értelmezett tudományköziség jegyében a lehető legszélesebb szakmai körű kutatók eszmecseréjét biztosíthassa.

Eredetileg a konferencia egyértelműen hazai rendezvénynek indult, s csak néhány olyan neves külföldi szakember kapott meghívást, akik vagy egy nálunk is intenzíven művelt terület (pl. nedvesedés), vagy éppen ellenkezőleg valamely „hiányterület" (pl. szabad folyadékfilmek kolloidfizikája, fizikai-kémiai mechanika) élvonalbeli szakértői. A meghívások hírére megnyilvánuló örvendetes nemzetközi érdeklődés nyomán végül is a 80 résztvevő közül 1—1 szovjet, amerikai, angol, holland, belga, csehszlovák, jugoszláv, valamint 2 bolgár és 3 NDK-beli kutató volt. A külföldiek — egy bolgár résztvevő kivételével — valamennyien előadást is tartottak, így előadások tekintetében a nem-hazai közreműködés közel 1/3-ra nőtt.

A konferencián 11 hosszabb előadás (E) és 28 rövid beszámoló (B) hangzott el, az alábbi tematikai csoportosításban:

adszorpció (2 E, 4 B)
nedvesedés (2 E, 4 B)
tenzidek (3 B)
szuszpenziók (5 B)
reológia (1 E, 4 B)
kolloid-stabilitás (3 E)
vékony filmek (2 E)
polimerek (1 E, 8 B)

Az *adszorpció* témakörben SCHAY GÉZA akadémikus biner folyadékelegy és kolloid—diszperz adszorbens határfelületén végbemenő adszorpció és a fenti rendszerekkel kapcsolatos immerziós hők termodinamikáját azon az alapon tárgyalta, hogy a határfelület nagysága ebben az esetben nem tekinthető független változónak. Kimutatta, hogy ily módon a többletmennyiségekre vonatkozó valamennyi lényeges összefüggés ellentmondástól mentesen levezethető az ebben az esetben csak bizonytalanul értelmezhető felületi feszültséget tartalmazó felületi munka felhasználása nélkül is. Hasonló tárgyú beszámolójában PÁSZLI ISTVÁN (ELTE Kolloidkémiai Tanszék) kimutatta, hogy a binér folyadékelegyekből szilárd felületeken kialakuló adszorpciós réteg újabban vitatott monomolekularitásának kérdése megközelíthető a komponensek egyedi immerziós hő-inkrementumainak additivitása alapján.

H. LEIDHEISER professzor (Lehigh Egyetem, Bethlehem, USA) szilárd felületek Mössbauer-spektrometriás vizsgálatának különösen az elektrolitikus vasleválasztással kapcsolatos gócképződés, valamint a vas oxidációjának mechanizmusa és az anódos kezelés során nyert passzív filmek szerkezete tanulmányozásában való alkalmazhatóságáról számolt be. FÓTI GYÖRGY és munkatársai (BME, Fizikai-kémiai Tanszék) az adszorpciós kapacitásnak folyadékelegyadszorpciós többletizotermákból való meghatározhatóságát, MÁDI ISTVÁN és munkatársai (KLTE, Fizikai-kémiai Tanszék) egy-egy előadásban ioncserélő membránokban végbemenő iondiffúzió, a fém-elektrolitoldat határán végbemenő ionadszorpció, valamint agyagásványokon lejátszódó adszorpciós és cserefolyamatok autoradiografiás, illetve radioaktív nyomjelzős módszerrel való vizsgálataikat ismertették.

A *nedvesedés*, *tenzidek*, *szuszpenziók* és *reológia* témakörökben J. F. PADDAY (Kodak Ltd., Harrow, Anglia) összefoglaló áttekintést nyújtott a — különösen hidrofób — szilárd felületeken kialakuló nedvesítő filmek stabilitását és deformációját megszabó intermolekuláris kölcsönhatásokról, jelen sorok szerzője pedig a kis energiájú felületek között tenzidoldatokban fellépő adhézió kísérleti meghatározhatóságát és a kritikus felületi feszültség elméleti hátterét tárgyalta. E. D. SCSUKIN professzor (Lomonoszov Egyetem és SzUTA Fizikai-kémiai Intézete, Moszkva) a strukturált kolloid rendszerekben fellépő elasztikus utóhatásokról tartott előadásában átfogó képet nyújtott a REHBINDER-iskola által kifejlesztett fizikai-kémiai mechanika elveinek sokoldalú és termékeny alkalmazhatóságáról.

A tenzidekre vonatkozó beszámolók nagyrészt az ELTE Kolloidkémiai Tanszékén, a szuszpenziókkal kapcsolatosak pedig a JATE Kolloidkémiai Tanszékén folyó vizsgálatok újabb eredményeiről számoltak be. Nagy súllyal szerepeltek a nem-ionos tenzidek. LŐRINC ANDOR és munkatársai (Szerves Vegyipari Kutatóintézet Alkalmazott Kémiai és Kolorisztikai Laboratórium) a nonil-fenol-poliglikoléterek nedvesítő és emulgeáló hatásáról, TAR ILDIKÓ és munkatársai (ELTE Kolloidkémiai Tanszék) a Tween-csoport tagjainak neutrális és disszociáló polimerekkel oldatban való kölcsönhatásairól tudósítottak. SZÁNTÓ FERENC és munkatársai (JATE, Kolloidkémiai Tanszék) több beszámolóban foglalkoztak szuszpenziók ülepedési és reológiai tulajdonságaival. KABAI JÁNOS (Országos Munkaegészségügyi Intézet) fémoxid-

hidrátok oldódási sebességéből a szerkezetükre nézve levonható következtetéseket ismertette. Kenőzsírok szubmikroszkopikus szerkezete és reológiai tulajdonságai közötti kapcsolattal foglalkozott MÓZES GYULA és munkatársai (MÁFKI), elektromos erőtérnek szuszpenziók reológiai tulajdonságaira gyakorolt hatásával DÁRDAI ZOLTÁN (TVK). A nyomdafestékrendszerek egyik alapvető kolloidfizikai tulajdonságának, az ún. „tackiness"-nek újszerű értelmezését tárgyalta GÁTI GYÖRGY (Budacolor). CSŰRÖS ZOLTÁN akadémikus és munkatársai BOZZAY JÓZSEF által ismertetett vizsgálataikban lipoid külső fázisú emulziók gyógyászati célra használt reológiai tulajdonságai és a hatóanyag transzportálhatósága közötti kapcsolatról számoltak be.

A *kolloid-stabilitás* és a *vékony filmek* összetartozó területén számos külföldi előadás hangzott el. J. LYKLEMA professzor, az OVERBEEK-iskola egyik legnevesebb képviselője (Wageningeni Egyetem, Hollandia; jelenleg Bristoli Egyetem, Anglia) adszorbeált polivinilalkoholnak az ezüst-jodid/vizes elektrolit-oldat határfelületen kialakult kettősréteg szerkezetére gyakorolt befolyásával, és az utóbbiból a polimer adszorbeált állapotbeli konformációjára nézve levonható következtetésekkel foglalkozott. A. SANFELD professzor, PRIGOGINE és DEFAY egyik legközelebbi munkatársa (Brüsszeli Egyetem) elméleti munkájában a DLVO-elmélettől eltérő alapon foglalkozott kolloid részecskék között nem-poláris közegben fellépő taszító hatással. A tetraizoamil-ammonium-pikrát/benzol rendszer példáján kimutatta, hogy a taszító energiát az organikus kation polarizálhatósága és móltérfogata szabja meg. M. MIRNIK professzor és munkatársai (Rudjer Boskovic Intézet és Zágrábi Egyetem) ugyancsak ezüst-jodid és egyéb ezüsthaloid szolok és szuszpenziók kolloid stabilitásával és kristálymódosulatának elektrolitok és tenzidek adszorpciója révén bekövetkező változásaival foglalkozott.

A. SCHELUDKO akadémikus (Bolgár Tudományos Akadémia Fizikai-Kémiai Intézete és Szófiai Egyetem) összefoglaló áttekintést nyújtott szabad folyadékfilmek jelentőségéről és a vizsgálati módszerekről, többek között a vékony film és saját térfogati folyadékfázisa közötti kontaktszögről, továbbá a stabilis filmek különböző fizikai hatásokra bekövetkező destrukciójáról. H. SONNTAG (Berlini NTA Központi Fizikai-Kémiai Kutatóintézete) különböző anyagi minőségű és halmazállapotú kolloid részecskék koaleszcenciával szembeni állandóságát megszabó tényezőket tárgyalta elméletileg, gazdag kísérleti anyaggal alátámasztva.

Sok előadás foglalkozott *makromolekuláris* kolloidokkal. J. POUCHLÝ (Csehszlovák Tudományos Akadémia prágai Makromolekuláris Kutató Intézete) a biner oldószerelegyes polimeroldatokban fellépő preferenciális és ún. totális szolvatációt befolyásoló tényezőket elméletileg analizálta, NAGY MIKLÓS (ELTE Kolloidkémiai Tanszék) pedig a preferenciális szolvatációnak az általa kidolgozott gélszorpciós módszerrel való kísérleti megközelíthetőségéről számolt be. RUSZNÁK ISTVÁN professzor és munkatársai (BME Szerves-Kémiai Technológiai Tanszék) cellulóz-víz asszociátumok keletkezésével és bomlásával foglalkoztak, B. PHILIPP professzor (Berlini NTA Szálkutató Intézete) és munkatársai H. LANG által előadott munkájának tárgya anionos cellulóz-származékok oldataiból keletkező polielektrolit-szolok (szimplexek) előállítása és analitikai vizsgálata volt. H. PURZ (Berlini NTA Központi Fizikai-Kémiai Kutató Intézete) scanning-elektronmikroszkopikus felvételekkel gazdagon illusztrált előadásában a polielektrolitok oldataiban fellépő ionotrópia, és az ennek révén előállítható szigorúan monodiszperz porozitású membránok néhány kérdését tárgyalta. ROHRSETZER SÁNDOR (ELTE Kolloidkémiai Tanszék) a polimer—szol kölcsönhatásokat abból, az eddig még nem vizsgált újszerű nézőpontból vizsgálta kísérleti eredményei alapján, hogy milyen hatást gyakorolnak különböző stabilitású szolok részecskéi a diszperziós közegükben oldott polimermolekulák konformációjára. BEKE GYULA (ELTE Fizikai-Kémiai Tanszék) és GILÁNYI TIBOR (ELTE Kolloidkémiai Tanszék) kritikai áttekintést nyújtott azokról a hibalehetőségekről, amelyeknek gyakori elhanyagolása a makromolekulák vizsgálatára használt fényszóródásos fotometria eredményeit bizonytalanná teheti.

A fenti áttekintésből, noha nem lehetett teljes, kitűnik, hogy a beszámolók az elméleti és gyakorlati kolloidika csaknem valamennyi jelentős kérdéskörét érintették. Amint a helyszíni véleményekből és a konferencia után a külföldi résztvevőktől érkezett reflexiókból megállapítható volt, ez az első rendezvény igen sikeresnek könyvelhető el. Bár a program meglehetősen szoros volt, az aktivitás szokásos lecsengése is elmaradt, mindvégig magas színvonalú és nemegyszer hallatlanul élénk viták jellemezték az üléseket.

A Magyar Kémikusok Egyesülete, amely a rendezvény technikai gondozását magára vállalta, kitűnő munkát végzett mind a szakmai, mind az azon kívüli (főként a külföldi résztvevők részére szervezett) programok lebonyolításában. Az MTA mátrafüredi üdülője ideális színhelynek bizonyult.

Az I. Kolloidkémiai Konferencia jelentős állomása volt a hazai kolloidikai kutatásnak, s hatékonyan hozzájárult ezek eredményeinek nemzetközi megismertetéséhez, a bel- és külföldi kapcsolatok elmélyítéséhez.

IRODALOM

1. Buzágh A.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. **3,** 245—256 (1953)
2. Wolfram E.: MTA Kém. Tud. Oszt. Közl. **19,** 321—334 (1963)
3. Wolfram E.: Kémiai Közl. **33,** 447—452 (1970)
4. Wolfram E.: Magy. Kém. Lapja **25,** 433—38 (1970)

Kémiai Közlemények 36. kötet 1971 p. 457—460

A Gordon-konferenciákról

BOKSAY ZOLTÁN

a kémiai tudományok doktora

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

Talán nem alaptalan az a feltevés, hogy a hazai kémikusok többsége kevéssé tájékozott az Egyesült Államokban nyaranta megrendezett Gordon-féle konferenciákról („Gordon Research Conferences"). Bevallom, hogy magam is alig tudtam egyebet róluk az elnevezésen kívül, mikor a „Glassy State" konferencia elnöke felkért egy előadás megtartására. Azonban a szervezők mindenre kiterjedő figyelme folytán már az első levélváltások alkalmával bőséges tájékoztatást kaptam e sajátos típusú konferenciák általános céljáról és kialakult közös hagyományairól. Amikor a konferencia eredményességét a valóságban is tapasztaltam, szükségesnek éreztem, hogy benyomásaimról írásos beszámolót készítsek.

Az új típusú konferenciákat NEIL E. GORDON kezdeményezte abból a célból, hogy a tudomány szűkebb területén dolgozó kutatók között intenzív és közvetlen kapcsolat, valamint véleménycsere alakulhasson ki. Törekvéseinek a támogatására a kezdet kezdetén 58 testület pénzügyi alapot létesített. Azóta a konferenciák önfenntartók, profitjuk nincs és az összes kiadásaikat a részvételi díjakból fedezik.

Induláskor, 1931-ben még csak egyetlen konferenciát tartottak, 1971 nyarán viszont már 70 konferenciát rendeztek meg körülbelül 7000 kutató részére (1. táblázat). Ez a kiterjedt szervezet, mely az alapító visszavonulásának éve, 1944 óta viseli a „Gordon Research Conferences" nevet, sajátos belső alkotmány szerint intézeti ügyeit. Minden egyes konferencia, mely valamelyik kutatási területet a magáénak vallja, relatíve önállóan működik. A konferencia programjáért és lefolytatásáért az elnök a felelős, ő választja ki a vitavezetőket is. Továbbá az elnök rendelkezik az ún. speciális alappal (Special Found), melyből — egyebek között — joga van az általa meghívott előadók költségeit részben vagy egészben megtéríteni. A résztvevők létszáma maximálva lévén (100 fő), egy külön bizottság állítja össze a meghívottak névsorát a jelentkezések alapján. Munkájában mindenek előtt a jelentkező tudományos teljesítményét és a korábbi konferenciákon mutatott aktivitását veszi figyelembe, de tekintettel van arra is, hogy a különböző kutatóhelyek megfelelően legyenek képviselve. Az elnököt és helyettesét a következő összejövetelre a konferencia tagsága választja meg. A „Glassy State" konferencián az a szokás alakult ki, hogy az elnöki tisztséget automatikusan a korábbi elnökhelyettes veszi át és a konferencia résztvevői mindig csak az új helyettest választják meg. (Ilyen alapon élt nem várt választójogával e sorok írója is.) Minden megválasztott elnök hivatalból tagja a konferenciák tanácsának (Council of the Conferences). Ebben a tanácsban az alapító testületek (sponsors) egy-egy képviselője, valamint 15 alapkutatással foglalkozó tudományos dolgozó foglal még helyet. A tanács választja a 10 tagú igazgató testületet (Board of Trustees), melynek élén az igazgató áll. E felső szervek jogainak és kötelességeinek felsorolása helyett csak annyit kívánok megjegyezni, hogy az évközi szervezési ügyek az igazgató kezében futnak össze. Az igazgatót a teljes program racionális összeállításában, időpontok egyeztetésében és a helyszín kiválasztásában egy külön, arra hivatott bizottság segíti.

Az 1 hetesnek tervezett konferenciákat 1971-ben 7 helyen tartották, az elsők június 14-én kezdődtek, az utolsók szeptember 3-án fejeződtek be. Az előadások a hét első négy napján 9 és 12 óra, valamint 19 és 22 óra között hangzanak el, pénteken már csak délelőtt vannak ülések.

Az előadók feladata első hallásra nem tűnik könnyűnek. Bármilyen, már valahol elhangzott vagy megjelentetett eredményekre legfeljebb hivatkozni lehet, ilyenek az előadás érdemi mondanivalóját nem képezhetik. Továbbá a jelentkező és a meghívott előadóknak idejében tudomására hozzák, hogy írott szövegek felolvasását nem tartják kívánatosnak. A Gordon-konferenciák hagyományainak és céljainak ismeretében az előadó számíthat arra is, hogy a résztvevők gyakran félbeszakítják és közvetlenül a vitathatónak érzett megállapítások elhangzása után teszik fel a kérdéseiket. E módszer előnye nyilvánvaló és — ahogy megfigyel-

1971 SCHEDULE

	Colby Junior College New London, N.H.	New Hampton School New Hampton, N.H.	Kimball Union Academy Meriden, N.H.	Tilton School Tilton, N.H.
June 14—18	Biology of Milk	Magnetic Resonance	Cyclic AMP	Free Radical Reactions
June 21—25	Nuclear Chemistry	Structural Macromolecules: Mucopolysaccharides	Cell Structure and Metabolism	Chemistry of Carbohydrates
June 28—July 2	Catalysis	Statistics in Chemistry and Chemical Engineering	Chemistry, Physiology and Structure of Bones and Teeth	Physical Metallurgy
July 5—9	Textiles	Coal Science	Enzymes, Coenzymes and Metabolic Pathways	Chemistry and Physics of Space
July 12—16	Chemistry and Physics of Inorganic Phosphors	Radiation Chemistry	Chemistry at Interfaces	Chemistry and Metallurgy of Semiconductors
July 19—23	Elastomers	Orangic Reactions and Processes	Proteins	Organic Photochemistry
July 26—30	Corrosion	Chemistry and Physics of Solids	Crystal Growth	Drug Metabolism
Aug. 2—6	Polymers	Inorganic Chemistry	Toxicology and Safety Evaluations	Natural Products
Aug. 9—13	Medicinal Chemistry	Analytical Chemistry	Hormone Action	Thin Films
Aug. 16—20	Separation and Purification	Chemistry and Physics of Cellular Materials	Lupid Metabolism	Photonuclear Reactions
Aug. 23—27	Cancer	Science of Adhesion	Ion Exchange	Biological Interaction and Transport
Aug. 30—Sept. 3	Energy Coupling Mechanisms	Environmental Sciences: Air	Chemistry of Molten Salts	Animal Cells and Viruses

hettem — az előadó szempontjából sem terhes; egyrészt az érdeklődés őt is újabb gondolatok kifejtésére ösztönzi, másrészt oldottan, feljegyzéseit félretéve védi a saját álláspontját. Ilyen körülmények között szinte észrevétlenül múlik el az a 90 perc, ami egy-egy előadás számára ki van szabva. A vitáknak az ülések berekesztése nem a végét jelenti, hanem inkább alkalmat teremt arra, hogy több, de kisebb körben folytatódjék tovább.

A szakmai megbeszélések nem korlátozódnak az előadóteremre. Alkalmas színhelynek bizonyult az ebédlő (tárgyi bizonyítékként a sok, grafikonnal ékesített papírszalvéta említhető), a fedett és a nyitott uszoda, az árnyas park és a snack bar. Ezeken a helyeken kialakuló minden kötöttségtől mentes diszkussziónak az előmozdítására rendezik a konferenciákat félreeső helyen levő kisvárosokban és ezeknek érdekében kívánják meg a helybeliektől is a

1. táblázat

NEW HAMPSHIRE AND WISCONSIN

Proctor Academy Andover, N.H.	Holderness School Plymouth, N.H.	Wayland Academy Beaver Dam, Wisconsin	
Theoretical Biology and Biomathematics	*	*	June 14—18
Biochemistry in Agriculture	*	*	June 21—25
Plasma Physics	*	Glassy State	June 28—Jully 2
Molecular Pharmacology	*	*	July 5—9
Nucleic Acids	Molecular Pathology	*	July 12—16
Hydrocarbon Chemistry	Microbiological Degradation	*	July 19—23
Nuclear Structure Physics	Bacterial Cell Surfaces	Chemistry and Physics of Paper	July 26—30
Chemistry of Heterocyclic Compounds	Science and Technology of Biomaterials	Plasma Chemistry	Aug. 2—6
*	Operations Research and Management Science	Dynamics of Quantum Solids and Fluids	Aug. 9—13
*	Chemistry and Physics of Liquids	Atomic and Molecular Interactions	Aug. 16—20
*	Chemistry and Physics of Coatings and Films	Laser Interaction with Matter	Aug. 23—27
*	Geochemistry	*	Aug. 30—Sept. 3

* Weeks not available.

bentlakást. A Glassy State konferenciát például (öt másikkal együtt) a Wisconsin állambeli Beaveer Dam-ben rendezték meg. E városkának csupán 14 154 lakosa van (a helybeli kereskedelmi kamara 1971-es tájékoztatója szerint), de a múltja tiszteletre méltó; 1841 óta bejegyzett és közigazgatással rendelkező település és több mint százesztendős a magániskolája, a Wayland Academy, mely a konferenciánknak otthont adott. Az iskola területén a Warren Hall és a Science Building állt a konferencia rendelkezésére. Az utóbbi előadótermére nemcsak és nem első sorban azért gondolok szívesen vissza, mert légkondicionált volt, hanem mert láthattam egy racionálisan berendezett korszerű előadót.

A Gordon-konferenciákra jellemző a formalitások tudatos mellőzése, ami az öltözködésre is kiterjed. A sportöltözetek viselése nem hogy kifogás alá esne, hanem arra biztatást is kapnak

a résztvevők. Tudomásunkra hozták egyébként, hogy a konferencián sem nyakkendőt, sem kabátot nem szokás hordani. Tekintettel a kánikulai időjárásra, aligha akad még egy olyan hagyomány, melyet olyan szívesen követnek, mint ahogy mi tettünk eleget ennek.

Hazatértem után sokáig a legmélyebb benyomás, a tudományos diszkussziók lelkesítő hatása alatt voltam, és csak később kezdtem élményeimet a hazai állapotokkal összevetni. Amennyire személyes tapasztalataim alapján meg tudom ítélni, egyes akadémiai munkabizottságok jól sikerült ülései sem stílus, sem élénkség szempontjából nem nagyon maradnak le a Gordon-konferenciáktól. Úgy tűnik, hogy a színhely megválasztásában is ugyanazok a szempontok érvényesülnek. Rá kell azonban mutatnom egy jelentős különbségre is. A Gordon-konferenciákon szinte minden résztvevő ugyanannak a szűk területnek a specialistája, ami egyfelől biztosítéka az egész tagság aktív résztvételének, másfelől megkívánja a távoli országokra is kiterjedő szervezést. (Ennek köszönhettem, hogy indiai, japán és európai kutatókkal is találkozhattam.)

Röviden összefoglalva azt mondhatom, hogy valamely Gordon-konferencián való részvétel — amit másoknak is szívből kívánok — tudományos fejlődés szempontjából rendkívül értékes, ugyanakkor élményekben gazdag; a konferencián való helytálláshoz pedig nagyban hozzásegít az itthoni munkabizottságainkban való előzetes szereplés.

Megtörténhet, hogy e közleményből többen hiányolni fogják a nagyobb érdeklődést kiváltó előadások és a megvitatott kérdések ismertetését. Hogy ilyen beszámolóra mégsem kerül sor, annak a konferenciák egyik tiltó szabálya az oka. A szabályok értelmében ugyanis az ismertetett eredmények publikálása — még rövidített formában is — kizárólag az előadó joga.* Éppen ezért nem készül az ülésekről jegyzőkönyv és nem jelenik meg a konferencia anyaga nyomtatásban. A résztvevők pedig írásbeli nyilatkozatot kötelesek adni, hogy az elhangzott előadásokra még hivatkozni sem fognak. Ilyen körülmények között az előadók felbátorítva érzik magukat, hogy merőben új és még nem teljesen alátámasztott eszméket is felvessenek a Gordon konferenciák jelmondatának megfelelően: „Frontiers of Sciences".

* A szerző az említett jogával élve „The activation processes involved in the migration of ions in glass" című előadását idegen nyelven több részletben és különböző folyiratokban kívánja publikálni. Magyarul egyetlen összefoglaló cikkben szándékozik összefoglalni a doktori értekezésének, valamint az MTA Elektrokémiai Munkabizottságában (1971. V. 31.) és Beaver Dam-ben tartott előadásának leglényegesebb mondanivalóját.

Kémiai Közlemények 36. kötet 1971. p. 461—466

KÖNYVBÍRÁLATOK

E. J. HART—M. ANBAR: *The Hydrated Electron*. Wiley-Interscience, London 1970, 267 oldal, 12,95 $

A hidratált proton (H_3O^+ vagy H_{aq}^+) jól ismert a kémiában, ezzel ellentétben a hidratált elektron (a_{aq}^-) a sugárkémikusok szűk táborától eltekintve viszonylag ismeretlen a szakemberek előtt. HART és ANBAR könyve kettős szerepet tölt be: egyrészt a témakörrel foglalkozók számára összefoglalja a hidratált elektronra vonatkozó ismereteket és hasznos útmutatást ad a kutatás gyakorlati technikájára vonatkozóan, másrészt a témakörrel nem foglalkozó szakembernek bemutatja a hidratált (s a szolvatált) elektron felfedezéséhez vezető utat, ismerteti tulajdonságait és alkalmazhatóságát, s utal a jövőben betöltendő szerepére.

A könyv első fejezete bemutatja a hidratált elektront mint kémiai terméket, ezt követően vázolja előállításának lehetőségeit, majd röviden ismerteti a vizes oldatok sugárkémiájára vonatkozó legfontosabb ismereteket. A második fejezet a hidratált elektron felfedezéséhez vezető utat írja le, s közli a hidratált elektron létezésének kinetikai és a döntő, spektroszkópiai bizonyítékai. A harmadik fejezet ismerteti a fizikai tulajdonságokat, s az azokat befolyásoló tényezőket, párhuzamot vonva az ammóniatált elektron, a kristályokban és megfagyasztott oldatokban befogott elektronok fizikai tulajdonságaival. A fizikai tulajdonságok alapján ismerteti a befogott és szolvatált elektronok szerkezetére vonatkozó elméleteket is. A negyedik fejezetben a hidratált elektronoknál a víz disszociációjakor és ionizációjakor keletkezett termékekkel foglalkozik, az ötödik fejezetben a szervetlen, a hatodik fejezetben a szerves vegyületekkel végbemenő kémiai reakciókat vizsgálja. A hetedik fejezet a hidratált elektron biológiai rendszereket alkotó vegyületekkel lejátszódó reakcióit ismerteti. A nyolcadik fejezet a reakciók kinetikáját, a kilencedik fejezet a hidratált elektronok előállítását, a speciális kísérleti technikát s a reakciósebességi állandók meghatározását tárgyalja. E fejezet nagy előnye, hogy ismertet a szerzők egyike (HART) által kifejlesztett, viszonylag egyszerű és olcsó flash-fotolízis berendezést, amellyel hidratált elektronok megfelelő koncentrációban előállíthatók, reakcióik különböző vegyületekkel tanulmányozhatók és reakciósebességi állandók meghatározhatók. A hidratált elektronok felhasználhatóságára két területen szeretném a figyelmet felhívni, impulzus üzemben működő sugárforrások dozimetriájában, s egyes vegyületek mikromól alatti koncentrációtartományban való analitikájában. A könyv tizedik fejezete hasznos táblázatokat tartalmaz a hidratált elektron kutatásához, a bomlási görbék kiértékeléséhez, s összefoglalja számos szervetlen és szerves vegyület specifikus sebességi állandóját. A könyv végén rendkívül gondosan összeállított, nagyszámú irodalmi hivatkozás található. A tárgyalt anyagot számos grafikon, táblázat és ábra teszi érthetőbbé.

HART volt az, aki az ötvenes években a hidratált elektron létezésére vonatkozó hipotézisek, majd később kinetikai adatok mellé 1962-ben más szerzőkkel egyidőben, de azoktól függetlenül teljesen egzakt módon igazolta annak létezését optikai abszorpciós spektrum révén. A másik szerző tevékeny részt vállalt a hidratált elektron igen nagyszámú vegyülettel végbemenő reakciója sebességi állandójának meghatározásában. Ily módon tehát az érdekes és értékes monográfiát a terület legszakavatottabb művelői állították össze.

A mondottak alapján e könyv a sugárkémiával, valamint sugárbiológiával foglalkozók számára nélkülözhetetlen. Figyelembe véve azt a várható fejlődést, amelyet a hidratált elektron felfedezése a kémia minden ágában várhatóan eredményez, a könyvben leírtak ismerete sok értékes információt szolgáltat a kémia minden területének művelője számára éppúgy, mint a kémia modern irányzatait megismerni kívánó fiatal szakember-generáció számára.

PATKÓ JÓZSEF

WOLFGANG BENZ: *Massenspektrometrie organischer Verbindungen.* (Methoden der Analyse in der Chemie Band 8) Akademische Verlaggesellschaft, Frankfurt am Main 1969. 425 oldal.

A kötet a Methoden der Analyse in der Chemie sorozatban jelent meg, és a tömegspektrometria egyre nagyobb jelentőségét mutatja a kémiai analízis és szerkezetkutatás területén.

Három nagy részre tagozódik. Először a tömegspektrometria elméleti alapjait, a tömegspektrométer felépítését, a mérő és a kiértékelő technikát foglalja össze röviden. Ezek a részek szinte valamennyi ezen területet tárgyaló monográfiában megtalálhatók. A szerző azonban nagyon jól összefoglalja a legújabb eredményeket is. Különösen sokat foglalkozik a mintabeeresztő rendszerekkel, a különféle halmazállapotú minták feldolgozásával, a közvetlen, ill. folyamatos mintabevitellel és ezek gyakorlati megvalósításával. A kötet egyik előnye az a viszonylag részletes leírás, mely a tömegspektrometriának az utóbbi években legjelentősebb kísérleti újításával, a tömegspektrométer és a gázkromatográf együttes használatával foglalkozik.

A mérő és kiértékelő technika legújabb eredményei közül a háttér- és tömegszámmegállapításon kívül a spektrumcsúcsok alakját meghatározó tényezők és a felbontáselmélet alapjait tárgyalja.

A könyv legjelentősebb része a szerves vegyületek szerkezete és a tömegspektrum közötti összefüggés taglalása. A fragmentációs folyamatok tárgyalásánál a vegyület-csoportonkénti felosztás helyett a hasadási mechanizmusok szerinti felosztást követi, mely a könyvnek az egyik legnagyobb erénye, és ezzel a korábbi feldolgozásoktól is eltér. Részletesen foglalkozik az egyszerű fragmentációs folyamatokkal, például az alkil, olefin, tropilium stb. hasadásával, a hidrogénvándorlással egybekötött fragmentációval és az egyéb átrendeződési reakciókkal. Ezekre számos példát is közöl a szénhidrogének, az oxigén, nitrogén, kén és halogén tartalmú szénvegyületek köréből.

A harmadik rész tömegspektrumok interpretációjával, valamint a kvantitatív meghatározásokkal foglalkozik. Ez utóbbinál a keverék- és izotopanalízis módszereit ismerteti. Ide tartozik a méréstechnika fejlődéseként ma már általánosan elterjedt nagy felbontású tömegspektrumok kiértékelésének gyakorlata és elmélete: a tömegösszehasonlítás (peak matching) és az összegformula meghatározása a nagy pontosságú molekulasúly meghatározásának alapján.

A kötethez igen bőséges (mintegy negyedét kitevő) táblázatgyűjtemény is tartozik, melyek a nagy pontossággal mért tömegszámokhoz rendelhető összegformulát, számos gyakori vegyület tömegspektrumát, izotóparányokat, ionizációs potenciálokat stb. adnak meg.

Irodalomjegyzéke bőséges és a legújabb eredményeket is közli 1969-ig.

A kötet jó, modern felfogású összefoglalása a tömegspektrometria ezen egyik legfontosabb és a kémikust érdeklő ágának. Viszonylag kis terjedelme és felépítése miatt kézikönyv jellege mellett az ezzel a területtel megismerkedni szándékozók számára is jó bevezetőnek használható.

BOROSSAY JÓZSEF

M. PRETTRE and B. CLAUDEL: *Elements of Chemical Kinetics.* (Franciából angolra fordítva.) Gordon and Breach Science Publishers, London, 1970. 200 oldal. Ára 18.— $.

„A reakciók sebességének problémája valószínűleg minden egyébnél közelebbről érinti a legtöbb kémikust. A reakció sebessége olyan tényező, ami meghatározza a termékek hozamát, a termelés költségeit és az eljárások lehetőségeit . . ." [1]. Éppen ezért joggal állapítják meg a szerzők könyvük előszavában: „. . . meglepő, hogy a kémia hagyományos oktatásának keretei között a reakciókinetika a legújabb időkig alárendelt szerepet játszott . . ."

A könyv a reakciókinetika alapfogalmaival foglalkozik. A tárgyalás azonban nem korlátozódik kinetikai számításokra. Néhány, főként illusztratív jellegű levezetés bemutatása mellett a hangsúly azon van, hogyan szolgálják a számítások, ill. kinetikai mérések egy-egy reakció részletes mechanizmusának felderítését.

A szerzők azon törekvése, hogy a reakciókinetikát ne mint jól körülhatárolt tudományterületet, hanem mint a kémia különböző területein felmerülő problémák megoldásának

hatásos eszközét mutassák be, megfelel a kémiai tudomány legmodernebb felfogásának. A reakciómechanizmus kutatás nemrég elhunyt nagy géniusza, C. K. INGOLD úttörőként utasította el a kémia különböző területei között fennálló korlátok létjogosultságát [2]. Ez a szemlélet vezetett el a tudomány szerkezetéről alkotott nézetek felülvizsgálatához.

„A tudomány jelenlegi felosztása az ember műve, ami a gyakorlati célszerűséghez és az emberi értelemben rejlő korlátokhoz igazodik. E szervezet közvetlen eredményeként nagyobb erőfeszítések történtek olyan természeti jelenségek felkutatásának irányában, melyeket tisztán lehetett valamely alosztályba besorolni, és viszonylag elmaradtak más területek, melyek — főként történeti véletlenek folytán — nem minősültek a tudomány elismert „ágának". Már maga a „tudományág" elnevezés a tudományos jelenség lényegének nagyfokú félreismerését tükrözi. A tudomány szerkezete nem szemléltethető egy családfára emlékeztető ábrán, de még két- vagy háromdimenziós térképen sem. Minden efféle ábrázolás nagymértékben lebecsüli a kölcsönös összefüggések mértékét a tudomány különböző területei között. Éppen e keresztkapcsolatok felismerése vezetett nagyszámú határterület kialakulásához a tudományos fejlődés jelenlegi szakaszában" [3].

PRETTRE és CLAUDEL könyvének legfőbb érdeme az a szemlélet, amely éppen a reakciókinetika és a kémia különböző területei között fennálló összefüggéseket helyezi előtérbe.

A könyv bevezetése, igen helyesen, szembeállítja egymással a kinetikát és a termodinamikát. Az elhatárolás annál is inkább fontos, mivel néhány termodinamikai fogalom (entalpia, entrópia) elterjedt kinetikai alkalmazása máig is indokolatlan és megalapozatlan. A könyv két részből áll, az első rész az alapfogalmakkal és spontán reakciókkal foglalkozik és hét fejezetre oszlik, míg a második rész katalizált reakciókat tárgyal és öt fejezetből áll.

Az első fejezet a kinetikai definíciókat adja meg. Érdekes újdonság a rendszer kinetikailag aktív alkotóelemeinek fogalma, mely magába foglalja a reaktánsokon és közti termékeken kívül a katalizátort, a végtermékeket és az oldószert vagy az edény falát stb. is, ha ezek a sebességre hatást gyakorolnak. Ez a megközelítés fenomenológiailag logikus és magától értetődővé tesz olyan jelenségeket, amelyek a klasszikus tárgyalás során meglepőek (pl. oldószerhatás, sóhatás stb.). A sebességmérés kísérleti módszereit az I. C pont foglalja össze nagyon sikerült formában. Különösen figyelemre méltó az alábbi megállapítás: „A folyamatos kinetikai mérések kényelme nem szabad, hogy elfeledtesse velünk a benne rejlő veszélyt: ha a sebességet egyetlen komponensre vonatkoztatjuk, váratlan jelenségek, mint pl. mellékreakciók, elkerülhetik figyelmünket. Ezért mindenkor fontos, hogy eredményeinket a rendszer teljes analízisével ellenőrizzük."

A második fejezet a reakciórenddel, ill. annak meghatározási módszereivel foglalkozik. Még mielőtt a molekularitás fogalmát bevezetné, példát említ a heterogén reakciókra is. Ezzel kifejezetten körülhatárolja a formálkinetikai tárgyalásmódot, melyről megállapítja, hogy önmagában teljesen érdektelen, mivel a kinetika igazi feladata az, hogy összhangba hozza a kísérletek eredményeit a reakció részletes mechanizmusának következményeivel.

A következő fejezet tárgya a hőmérsékletnek a sebességre gyakorolt hatása és a sebességi elméletek. Utóbbiak tárgyalása a könyv egyik legsikerületlenebb része, túlságos tömörsége és pontatlansága miatt. Külön fejezet foglalkozik fotokémiai reakciókkal és a sugárzásos aktiválás alapelemeivel.

Az ötödik fejezet röviden áttekinti egyszerű homogén reakciók mechanizmusának kérdéseit. A következő két fejezet összetett reakciókkal, ill. láncreakciókkal foglalkozik. A szerzők itt ismét helyesen hangsúlyozzák azt, hogy a komplex mechanizmusra levont következtetéseket még nem bizonyítja az, ha egyezést kapunk a kísérletileg észlelt és valamely reakcióvázlatból levezetett formálkinetikai kifejezések között; a feltételezett mechanizmust valamilyen független módszerrel kell igazolni. A konkrét példák bemutatása során azonban néhány értelemzavaró megállapítás fordul elő.

A nyolcadik fejezet a katalízis általános jellemvonásait tárgyalja; ezt követi az oldatban végbemenő homogén katalízis legfontosabb eseteinek (sav—bázis katalízis, redoxreakciók, enzim-katalízis) bemutatása. A világosan és gondosan megírt fejezetben sajnálatos tévedés, hogy az elektrofil szubsztitúció köztitermékét (a σ-komplexet) aktivált komplexnek nevezik.

A szilárd felületen történő adszorpció (fizikai és kemoszorpció, adszorpciós izotermák) önálló, nagy fejezet tárgyát képezi. Az adszorpciós jelenségek ilyen terjedelmű beiktatása teszi lehetővé a kontakt katalízis általános problémáinak áttekintését, melynek során helyesen mutatnak rá a homogén reakciókkal szemben fennálló szemléletbeli különbségekre.

Az utolsó fejezet a heterogén katalízis laboratóriumi és ipari felhasználását tárgyalja néhány nagyipari eljárás példáján.

PRETTRE és CLAUDEL könyve elsősorban egyetemi hallgatók részére készült. Hazai tankönyvekkel összehasonlítva sok tekintetben elmarad azok színvonalától, de az anyag logikus és közérthető összeállítása valószínűleg lehetővé teszi, hogy az érdeklődők specializált szakkönyveket is megértsenek. A fejezetek végén található feladatok megoldása jól szolgálja a

mélyebb megértést. A könyv nyelvi szempontból sok hibát tartalmaz. A szakmai pontatlanságok is jórészt a kevéssé sikerült fordítás rovására írhatók. Legnagyobb haszonnal valószínűleg egyetemi oktatók forgathatnák ezt a könyvet, elsősorban szemléletbeli érdemei miatt. Ehhez képest az ára magasnak tűnik.

SIMONYI MIKLÓS

IRODALOM

1. TOLMAN, R. C.: Statistical Mechanics. New York 1927
2. RIDD, J. H.: Chem. Brit. 7, 163 (1971)
3. GOLD, V.: Editor's preface, Adv. Phys. Org. Chem. 1 (1963)

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki szerkesztő: Helle Mária
A kézirat nyomdába érkezett: 1971. X. 5. — Terjedelem: 10.52 (A/5) ív,

72.72514 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

СОДЕРЖАНИЕ

Доклады

Парфитт, Г. Д.: Диспергирование помолов в жидкостях 345

Обзоры

Даноци, Р.-не, Гал, Д., Хайду, П., *Кенде, И., Кроо, Э., Немет, А., Шюмеги, Л., Вашвари, Г.:* Гидроперокисная эпоксидация 361

Березнаи, Т., Секеи-Сабо, М., Хегедюш, А. Й.: Об определении примесей в дистиллированной воде и воде, подвергнутой ионному обмену 391

Кантор, Т., Пунгор, Э.: Электронная спектроскопия 415

Вертеш, А., Парак, Ф.: Связь между спиновой релаксацией парамагнитных солей железа(III) и их некоторыми свойствами 429

Новости Отделения 451

Отчеты

Вольфрам, Э.: I. Конференция Коллоидной Химии (Матрафюред, 24—26 мая 1971 г.) 453

Бокшаи, З.: О конференциях Гордона 457

Рецензии книг

Патко, Й.: Рецензия к никге Hart, E. J., Anbar, M. под заглавием The Hydrated Electron 461

Борошшаи, Й.: Рецензия к книге Benz, W. подзаглавием Massenspektrometrie Organischer Verbindungen 462

Шимони, М.: Рецензия к книге M. Prettre, B. Claudel под заглавием „Elemeuts of Kinetics" 462

CONTENTS

Lecture

G. D. Parfitt: Dispersion of grist in liquids 345

Reviews

R. Danóczy, D. Gál, P. Hajdu, I. Kende, E. Króó, A. Németh, L. Sümegi and *G. Vasvári:* Epoxidation with hydroperoxides 361

T. Bereznai, M. Székely-Szabó and *J. A. Hegedüs:* Determination of impurities in ion-exchanged and distilled water 391

T. Kántor and *E. Pungor:* Electron spectroscopy 415

A. Vértes and *F. Parak:* Correlation between the spin relaxation and certain chemical properties of paramagnetic iron(III) salt solutions 429

News of the Department 451

Reports

E. Wolfram: The 1st Conference on Colloid Chemistry (Mátrafüred May 24—26, 1971) 453

Z. Boksay: The Gordon Conferences 457

Book Reviews

J. Patkó: E. J. Hart and M. Anbar: The Hydrated Electron 461

J. Borossay: W. Benz: Massenspektrometrie Organischer Verbindungen 462

M. Simonyi: M. Prettre and B. Claudel: Elements of Chemical Kinetics (Translated from French into English) 462

23,— Ft

TARTALOMJEGYZÉK

Előadás

G. D. Parfitt: Őrlemények diszpergálása folyadékokban 345

Összefoglaló értekezések

Danóczy Richárdné, Gál Dezső, Hajdu Péter, Kende Imre, Kroó Erik, Németh András, Sümegi László és *Vasvári Gábor:* Hidroperoxidos epoxidáció 361

Bereznai Tamás, Székely-Szabó Margit és *Hegedűs J. András:* Ioncserélt és desztillált víz szennyezéseinek meghatározásáról 391

Kántor Tibor és *Pungor Ernő:* Elektronspektroszkópia 415

Vértes Attila és *Parak Fritz:* Paramágneses vas(III)só-oldatok spinrelaxációjának és néhány tulajdonságának kapcsolata 429

Az Osztály hírei 451

Beszámolók

Wolfram Ervin: Az I. Kolloidkémiai Konferencia (Mátrafüred, 1971. május 24—26) 453

Boksay Zoltán: A Gordon-féle konferenciákról 457

Könyvbírálatok

Patkó József: E. J. Hart — M. Anbar: The Hydrated Electron c. könyv bírálata 461

Borossay József: W. Benz: Massenspektrometrie organischer Verbindungen c. könyv bírálata 462

Simonyi Miklós: M. Prettre—B. Claudel: Elements of Chemical Kinetics c. könyv bírálata 462

Megjelent 1972. II. 25-én

Index: 26.497