

Kémiai Közlemények

45 kötet 1-2

Szerkeszti
Lengyel Béla

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1976

KEKOAS 45(1—2) 1—332 (1976)

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

45. KÖTET 1—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 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 (1363 Budapest V., Alkotmány u. 21. — Pénzforgalmi jelzőszám 215—11488), külföldi megrendelések a „Kultúra" Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalat)1389 Budapest I., Fő utca 32. — Pénzforgalmi jelzőszám: 218—10990) útján eszközölhetők.

Kémiai Közlemények 45. kötet 1976 p. 1—12

AZ ELEKTONDIFFRAKCIÓ ALKALMAZÁSA ATOMOK ÉS MOLEKULÁK TÖLTÉSELOSZLÁSÁNAK ÉS ENERGETIKÁJÁNAK VIZSGÁLATÁRA*

V. P. SZPIRIDONOV
a kémiai tudományok doktora

(Moszkvai Állami Egyetem Fizikai Kémiai Tanszéke, Moszkva)

Érkezett: 1975. január 2-án

Bevezetés

Az elméleti kémia egyik központi problémája a molekulát felépítő atommagok körüli negatív elektromos töltés eloszlásának felderítése. Az elektronsűrűség-eloszlással ugyanis a molekulák legkülönbözőbb fizikai kémiai tulajdonságai, köztük a kémiai kötés és a reakciókészség is, kapcsolatosak. Bár a félempirikus és *ab initio* kvantumkémiai számítások már eddig is fontos eredményekre vezettek, általános esetben nincs lehetőség a molekulák elektronsűrűség-eloszlásának közvetlen kiszámítására a Schrödinger-egyenlet megoldásában fellépő nehézségek miatt. Ezért is van még ma is nagy jelentősége a kémiai kötésre vonatkozó közelítő elképzeléseknek. Ugyanakkor az elektronsűrűség-eloszlás kísérleti úton történő meghatározására is vannak bizonyos lehetőségek.

Ismeretes, hogy gyors elektronok nyalábját a molekulák atommagjai és elektronfelhője szórja. Elvileg tehát ez a jelenség módot ad az elektronsűrűség-eloszlás meghatározására. A jelen dolgozatban azokat az elméleti összefüggéseket mutatjuk be, amelyek kapcsolatot teremtenek a gyors elektronok szórási intenzitása és a töltéssűrűség-eloszlás, továbbá az atomok és molekulák energetikai (és más) jellemzői között, utalva az irodalomban található idevonatkozó elméleti számításokra és kísérleti vizsgálatokra is.

Elsősorban BARTELL [1—6], TAVARD [7—11] és BONHAM [12, 13] munkatársaikkal együtt közölt vizsgálatait, valamint más szerzők munkáit [14, 15] kell kiemelnünk a töltéssűrűség-eloszlás és az energetika elektrondiffrakciós (és röntgendiffrakciós) tanulmányozásának elméleti kidolgozásával kapcsolatban. Az említett munkákban a Born-féle közelítésben állapítottak meg összefüggéseket egyfelől az elektronszórási (röntgensugár-szórási) intenzitás, másfelől pedig a molekulák teljes (valamint egyes részleges, pl. korrelációs) elektronenergiája, képződési energiája, az atomok és molekulák töltéssűrűség-eloszlása között.

* A MTA Központi Kémiai Kutató Intézetében 1973 októberében tartott előadássorozat alapján.

Elmélet

Az elektronszórási teljes intenzitás kifejezéséhez először írjuk fel a szórás amplitúdó-operátorát arra az esetre, amikor N magból és M elektronból álló rendszeren történik az elektronszórás:

$$\hat{\mathfrak{L}} = \sum_{i=1}^{N} Z_i \, e^{i(\mathbf{s}\cdot\mathbf{r}_i)} - \sum_{\mu=1}^{M} e^{i(\mathbf{s}\cdot\mathbf{r}_\mu)} \tag{1}$$

Itt Z_i — az i-ik mag töltése,

$\mathbf{r}_i$ az i-ik mag helyzetét az önkényesen megválasztott origó helyzetére vonatkozóan jellemző vektor,

$\mathbf{r}_\mu$ — a μ-ik elektron helyzetét jellemző vektor,

$\mathbf{s}$ — a berepülő elektron impulzusának a szóráshoz tartozó megváltozását jellemző vektor,

$$|\mathbf{s}| = s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \vartheta/2$$

λ — az elektronok hullámhossza,

ϑ — a szórási szög.

Ha a beeső elektronsugár intenzitása I_0, akkor a teljes szórt elektronitenzitás N_0 számú, alapállapotban levő és ψ_0 hullámfüggvénnyel jellemzett részecske esetén

$$I_{\text{tot}}(s) = \frac{I^{\circ}_{ED}}{s^4} \left[\frac{1}{4\pi} \int d\Omega_s \langle \psi_0 | \hat{\mathfrak{L}} |^2 \psi_0 \rangle \right], \tag{2}$$

ahol $I^{\circ}_{ED} = I_0 N_0 (2/aR)^2$ — normálási tényező,

$a = h^2/4\pi^2 me^2$ — a Bohr-féle rádiusz,

R — a szórási pont és a regisztráló hely közötti távolság,

$\langle\ \rangle$ — az átlagolást jelöli,

$\int d\Omega_s$ — az s vektor minden lehetséges irány szerinti integrálja a szórási térfogatban levő részecskék rendezetlen elhelyezkedésének megfelelően.

A továbbiakban a (2) kifejezést atomok és molekulák elektronszórása esetére külön-külön is megvizsgáljuk.

* Atom esetében a ψ_0 hullámfüggvény elektronfüggvény, míg molekula esetében jó közelítéssel elektron-, rezgési- és forgási függvény szorzata. A szokásos elektrondiffrakciós kísérletek hőmérsékletén a gerjesztett elektronállapotokat figyelmen kívül hagyhatjuk, a gerjesztett forgási állapotok miatt pedig csupán kis korrekciók szükségesek. A rezgési gerjesztés hatása viszont semmiképpen sem elhanyagolható. A jelen dolgozatban azonban ezzel a kérdéssel részletesen nem foglalkozunk, csupán a rezgési átlagolást jellemezzük a megfelelő jelöléssel.

Atomok elektronszórása. Ha a koordinátarendszer origóját az atommagba helyezzük, akkor a Z töltésű atom elektronszórásának $\hat{\mathfrak{L}}$ amplitúdó-operátora a következő alakban írható fel:

$$\hat{\mathfrak{L}} = Z - \sum_{\mu=1}^{Z} e^{i(\mathbf{s}\cdot\mathbf{r}_\mu)}, \tag{3}$$

Ennek megfelelően az $|\hat{\mathfrak{L}}|^2$ operátor kifejezése:

$$|\hat{\mathfrak{L}}|^2 = \hat{\mathfrak{L}}\hat{\mathfrak{L}}^* = Z^2 + Z - Z\left(\sum_{\nu=1}^{Z} e^{i(\mathbf{s}\cdot\mathbf{r}_\nu)} + \sum_{\mu=1}^{Z} e^{-i(\mathbf{s}\cdot\mathbf{r}_\mu)}\right) + \sum_{\mu\neq\nu=1}^{Z}\sum^{Z} e^{i(\mathbf{s}\cdot\mathbf{r}_{\mu\nu})} \tag{4}$$

ahol $\mathbf{r}_{\mu\nu} = \mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu$ — a μ és ν elektron kölcsönös helyzetét jellemző vektor.

Az $|\hat{\mathfrak{L}}|^2$ operátor átlagolásánál figyelembe kell venni azt, hogy a (4) kifejezésnek megfelelően $|\hat{\mathfrak{L}}|^2$-ben kétféle típusú elektron-operátor van:

$\mathbf{r}_\mu$ (ill. $\mathbf{r}_\nu$) — egyelektronos operátorok,

$\mathbf{r}_{\mu\nu}$ — kételektronos operátorok.

Egyelektronos operátort tartalmazó tagok integrálásához szükség van az elektron-mag sűrűség-függvény (az elektrontöltés eloszlásának sűrűség-függvénye) bevezetésére:

$$\varrho^A(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^{Z} \int \mathrm{d}\tau_1 \ldots \int \mathrm{d}\tau_Z \,|\,\psi_0^A\,|^2\,\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\mu)\,, \tag{5}$$

amelyben az integrálás mind térbeli, mind pedig spin-változók szerint történik, $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\mu)$ pedig a Dirac-féle delta-függvény. Hasonló módon, a kételektronos operátort tartalmazó tagok integrálásához szükség van az elektron-elektron sűrűség-függvény (az elektron-korrelációs sűrűség-függvény) bevezetésére:

$$\varrho_c^A(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\neq\nu=1}^{Z}\sum^{Z} \int \mathrm{d}\tau_1 \ldots \int \mathrm{d}\tau_Z \,|\,\psi_0^A\,|^2\,\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\mu\nu})\,, \tag{6}$$

amelyben az integrálás szintén mind térbeli, mind pedig spin-változók szerint történik.

A $\varrho^A(\mathbf{r})$ és $\varrho_c^A(\mathbf{r})$ függvény alkalmazásával kapjuk azután a következő kifejezést;

$$\langle\psi_0|\,\hat{\mathfrak{L}}\,|^2\,\psi_0\rangle = Z^2 + Z - Z\Big[\int \varrho^A(\mathbf{r})\,e^{i(\mathbf{s}\cdot\mathbf{r})}\,\mathrm{d}\mathbf{r} + \int \varrho^A(\mathbf{r})\,e^{-i(\mathbf{s}\cdot\mathbf{r})}\,\mathrm{d}\mathbf{r}\Big] + \int \varrho_c^A(\mathbf{r})\,e^{i(\mathbf{s}\cdot\mathbf{r})}\,\mathrm{d}\mathbf{r}\,(7).$$

Végrehajtva a térbeli átlagolást, és felhasználva, hogy

$$\int \mathrm{d}\Omega_\mathbf{s}\, e^{i(\mathbf{s}\cdot\mathbf{r})} = \int \mathrm{d}\Omega_\mathbf{s}\, e^{-i(\mathbf{s}\cdot\mathbf{r})} = 4\pi\,\frac{\sin sr}{sr} = 4\pi j_0(sr)\,, \tag{8}$$

ahol $j_0(sr)$ — a nulladrendű Bessel-függvény, a teljes elektronszórási intenzitásra kapjuk, hogy

$$I(s) = \frac{I^{\circ}_{ED}}{s^4}\left[Z^2 + Z - 2Z\int \varrho^A(\mathbf{r}) j_0(sr)\,\mathrm{d}\mathbf{r} + \int \varrho^A_c(\mathbf{r}) j_0(sr)\,\mathrm{d}\mathbf{r}\right]. \tag{9}$$

Ha $\varrho^A(\mathbf{r})$ és $\varrho^A_c(\mathbf{r})$ gömbszimmetrikus, akkor az $\mathbf{r}$ vektor szögkoordinátái szerint integrálhatunk, és kapjuk, hogy

$$I(s) = \frac{I^{\circ}_{ED}}{s^4}\left[Z^2 + Z - 2Z\int \mathrm{d}\Omega_r r^2 \varrho^A(\mathbf{r}) j_0(sr)\,\mathrm{d}r + \int \mathrm{d}\Omega_r r^2 \varrho^A_c(\mathbf{r}) j_0(sr)\,\mathrm{d}r\right]. \tag{10}$$

A következő jelöléseket bevezetve

$$r^2 \int \mathrm{d}\Omega_r \varrho^A(\mathbf{r}) = D^A(r) = 4\pi r^2 \varrho^A(r)$$
$$r^2 \int \mathrm{d}\Omega_r \varrho^A_c(\mathbf{r}) = P^A(r) = 4\pi r^2 \varrho^A_c(r)$$

végeredményünket az alábbi alakban is felírhatjuk:

$$I_{\mathrm{tot}}(s) = \frac{I^{\circ}_{ED}}{s^4}\left[Z^2 + Z - 2Z\int D^A(r) j_0(sr)\,\mathrm{d}r + \int P^A(r) j_0(sr)\,\mathrm{d}r\right]. \tag{11}$$

A (11) képlet a teljes elektronszórási intenzitás és a $D^A(r)$ elektron-mag, valamint $P^A(r)$ elektron-elektron eloszlási függvény között teremt összefüggést. A $D^A(r)$ és $P^A(r)$ függvény kísérleti meghatározásához azonban csupán az $I_{\mathrm{tot}}(s)$ teljes szórási intenzitás előállítása nem elégséges. Segítségünkre van azonban az a lehetőség, hogy a teljes intenzitást két részből a rugalmas és rugalmatlan szórási intenzitásból összetettnek tekintsük.* A rugalmas szórási intenzitás:

$$I_{\mathrm{elast}}(s) = \frac{I^{\circ}_{ED}}{s^4}\left[Z - \int D^A_{\triangle}(r)\, j_0(sr)\,\mathrm{d}r\right]^2 \tag{12}$$

a rugalmatlan szórási intenzitás pedig

$$I_{\mathrm{inelast}}(s) = \frac{I^{\circ}_{ED}}{s^4}\left[Z + \int P^A(r) j_0(sr)\,\mathrm{d}r - \left(\int D^A(r) j_0(sr)\,\mathrm{d}r\right)^2\right] \tag{13}$$

A (11), (12) és (13) egyenlet megoldása a kísérleti adatok felhasználásával együtt lehetőséget ad a $D^A(r)$ és $P^A(r)$ függvényt tartalmazó integrálok meg-

* A rugalmas és rugalmatlan szórási intenzitás kísérleti szétválasztásához arra van szükség, hogy a regisztráló előtt sebesség-analizátort helyezzünk el.

határozására. Magukat a keresett függvényeket azután Fourier-transzformációval állíthatjuk elő.

A $D^A(r)$ és $P^A(r)$ függvény ismeretében aztán tanulmányozhatjuk az elektron-korrelációs effektusokat atomokban. Ily módon lehetőség nyílik az atomi hullámfüggvényeknek kísérleti adatokkal való egybevetésére elsősorban a korrelációs effektusok figyelembevétele szempontjából. Továbbá, a szóbanforgó függvények ismeretében egész sor operátor átlagos értéke is kiszámítható,

$$\langle r^n \rangle = \int r^n D^A(r)\,\mathrm{d}r + r^n P^A(r)\,\mathrm{d}r\,, \tag{14}$$

amelyek közül soknak fontos szerepe van különféle érdekes atomi tulajdonságok kifejezésében: így például $\langle r^2 \rangle$ a kvadrupólusos momentummal, valamint a diamágneses szuszceptibilitással, $\langle r \rangle$ az atomi rádiusszal, $\langle 1/r \rangle$ a potenciális energiával, $\langle 1/r^3 \rangle$ a paramágneses szuszceptibilitással kapcsolatos, stb. A $D^A(r)$ és $P^A(r)$ függvényt külön-külön meghatározva arra is lehetőség nyílik, hogy a nekik megfelelő hatásokat külön-külön is tanulmányozhassuk az atomi tulajdonságokhoz való hozzájárulás szempontjából. Így például kifejezhetjük az elektron-korreláció (elektron-taszítás) energiáját,

$$E^A_{\mathrm{corr}} = \int \frac{1}{r} P^A(r)\,\mathrm{d}r\,. \tag{15}$$

Molekulák elektronszórása. Molekulák elektronszórási intenzitásának kifejezését az atomi elektronszórási intenzitás kifejezésének előállításával analóg módon kaphatjuk meg. Az $\hat{\mathfrak{L}}$ amplitúdó-operátor (1) általános alakú, modulusának négyzetét pedig a következő alakban írhatjuk fel:

$$|\hat{\mathfrak{L}}|^2 = \sum_{i=1}^{N}(Z_i^2 + Z_i) + 2\sum_{i<j=1}^{N}\sum^{N} Z_i Z_j\, e^{i(\mathbf{s}\mathbf{r}_{ij})} - 2\sum_{i=1}^{N} Z_i \sum_{\mu=1}^{M} e^{i(\mathbf{s}\cdot\mathbf{r}_{i\mu})} + 2\sum_{\mu<\nu=1}^{M}\sum^{M} e^{i(\mathbf{s}\cdot\mathbf{r}_{\mu\nu})} \tag{16}$$

ahol

$$\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j\,, \quad \mathbf{r}_{i\mu} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_\mu\,, \quad \mathbf{r}_{\mu\nu} = \mathbf{r}_\mu - \mathbf{r}_\nu$$

Az elektron-koordináták szerinti integráláshoz megint csak szükség van a molekuláris elektronsűrűség-függvények bevezetésére. Az elektron-mag sűrűség-függvény:

$$\varrho^{\mathrm{Mol}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu=1}^{M} \int \mathrm{d}\tau_1 \ldots \int \mathrm{d}\tau_M\, |\psi_0^{\mathrm{Mol}}|^2\, \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\mu) \tag{17}$$

az elektron-elektron sűrűség-függvény pedig:

$$\varrho_c^{\mathrm{Mol}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\neq\nu=1}^{M}\sum^{M} \int \mathrm{d}\tau_1 \ldots \int \mathrm{d}\tau_M\, |\psi_0^{\mathrm{Mol}}|^2\, \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\mu\nu}) \tag{18}$$

ahol ψ^0_{Mol} — a molekuláris elektron-hullámfüggvény.

Az atomi elektronszórási intenzitás kifejezéséhez hasonlóan eljárva a molekuláris elektronszórás teljes intenzitására kapjuk, hogy

$$I_{\mathrm{tot}}(s) = \frac{I^{\circ}_{ED}}{s^4}\left[\sum_{i=1}^{N}(Z_i^2 + Z_i) + \sum_{i\neq j=1}^{N}\sum^{N} Z_i Z_j j_0(sr_{ij}) - \right.$$

$$\left. - 2\sum_{i=1}^{N} Z_i \int \varrho^{\mathrm{Mol}}(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i)\, j_0(sr)\, \mathrm{d}\mathbf{r} + \int \varrho_c^{\mathrm{Mol}}(\mathbf{r})\, j_0(sr)\, \mathrm{d}\mathbf{r}\right] \qquad (19)$$

Ebben az esetben azonban szükség van a molekula rezgési állapotai (köztük gerjesztett állapotok) szerinti átlagolásra.

$$I_{\mathrm{tot}}(s) = \frac{I^{\circ}_{ED}}{s^4}\left[\sum_{i=1}^{N}(Z_i^2 + Z_i) + \sum_{i\neq j=1}^{N}\sum^{N} Z_i Z_j \langle j_0(sr_{ij})\rangle_{\mathrm{vib}} - \right.$$

$$\left. - 2\sum_{i=1}^{N} Z_i \left\langle \int \varrho^{\mathrm{Mol}}(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i)\, j_0(sr)\, \mathrm{d}\mathbf{r}\right\rangle_{\mathrm{vib}} + \left\langle \int {}_c^{\mathrm{Mol}}(\mathbf{r})\, j_0(sr)\, \mathrm{d}\mathbf{r}\right\rangle_{\mathrm{vib}}\right] \qquad (20)$$

A (20) egyenlet összefüggést teremt a kísérletileg előállított teljes elektronszórási intenzitás és a $\varrho^{\mathrm{Mol}}(\mathbf{r})$ és $\varrho_c^{\mathrm{Mol}}(\mathbf{r})$ elektronsűrűség-függvények között*. Az utóbbiak közvetlenül kapcsolatosak a kémiai kötés elektroneloszlásával.

A $\varrho^{\mathrm{Mol}}(\mathbf{r})$ és $\varrho_c^{\mathrm{Mol}}(\mathbf{r})$ függvényeknek az r vektor szögváltozói szerinti integrálását elvégezve a (20) kifejezés helyett az alábbit írhatjuk fel:

$$I_{\mathrm{tot}}(s) = \frac{I^{\circ}_{ED}}{s^4}\left[\sum_{i=1}^{N}(Z_i^2 + Z_i) + \sum_{i\neq j=1}^{N}\sum^{N} Z_i Z_j \langle j_0(sr_{ij})\rangle_{\mathrm{vib}} - \right.$$

$$\left. - 2\sum_{i=1}^{N} Z_i \left\langle \int D_i^{\mathrm{Mol}}(r)\, j_0(sr)\, \mathrm{d}r\right\rangle_{\mathrm{vib}} + \left\langle \int P^{\mathrm{Mol}}(r)\, j_0(sr)\, \mathrm{d}r\right\rangle_{\mathrm{vib}}\right] \qquad (21)$$

ahol

$$D_i^{\mathrm{Mol}}(r) = r^2 \int \mathrm{d}\Omega_{\mathbf{r}}\, \varrho^{\mathrm{Mol}}(\mathbf{r} + \mathbf{r}_i)$$

az elektronoknak az i magra vonatkoztatva gömbszimmetrikusan átlagolt radiális eloszlási függvénye és

$$P^{\mathrm{Mol}}(r) = r^2 \int \mathrm{d}\Omega_{\mathbf{r}} \varrho_c^{\mathrm{Mol}}(\mathbf{r})$$

az elektronoknak egymásra vonatkoztatott, gömbszimmetrikusan átlagolt radiális eloszlási függvénye.

A (20) és (21) összefüggésből következik, hogy elméletileg az elektrondiffrakciós adatok tartalmazzák a molekulák elektronsűrűsége háromdimen-

* Az összetevőkre való szétbontáshoz természetesen itt is energia-analizátorra van szükség.

ziós eloszlási függvényére vonatkozó információt. A fizikai tartalom szempontjából ez azzal magyarázható, hogy az elektronok az atommagok környezetében oszlanak el, és az atommagok kölcsönös térbeli elhelyezkedése már vagy előre ismert, vagy pedig a szóban forgó kísérletből határozható meg a szokásos módon. A háromdimenziós $\varrho(\mathbf{r})$ függvényt azonban mégsem lehet egyértelműen meghatározni a kísérletből, mivel az ún. fordított feladat — az elektronsűrűség eloszlási függvényének meghatározása a szórási intenzitásból — nem megoldható. Azonban meghatározott elhanyagolások és kiegészítő feltételezések felhasználásával az elektrondiffrakciós adatokból is nyerhető bizonyos információ a háromdimenziós $\varrho(\mathbf{r})$ függvényre vonatkozóan [1, 2].

A (21) egyenlet szerint az intenzitás Born-féle közelítésű kifejezésében háromféle típusú tag szerepel: mag-mag, mag-elektron és elektron-elektron kölcsönhatásra vonatkozók. Ahhoz, hogy a molekulák elektronfelhőjének és a kémiai kötésnek a szórásra gyakorolt hatásáról közvetlenebb információt nyerjünk, az intenzitás kifejezéséből célszerű kivonni a mag-mag kölcsönhatás hozzájárulását:

$$\sigma^{\mathrm{Mol}}(s) = s^4 \frac{I_{\mathrm{tol}}(s)}{I^{\circ}_{ED}} - \sum_{i=1}^{N}(Z_i^2 + Z_i) - \sum_{i\neq j=1}^{N}\sum^{N} Z_i Z_j \langle j_0(sr_{ij})\rangle_{\mathrm{vib}} =$$

$$= -2\sum_{i=1}^{N} Z_i \langle \int D_i^{\mathrm{Mol}}(r)\, j_0(sr)\,\mathrm{d}r\rangle_{\mathrm{vib}} + \langle \int P^{\mathrm{Mol}}(r)\, j_0(sr)\,\mathrm{d}r\rangle_{\mathrm{vib}} \qquad (22)$$

A $\sigma^{\mathrm{Mol}}(s)$ függvény közvetlenül jellemzi a molekuláris elektronsűrűség eloszlását. Az atomi elektronszórás esetével teljes analógiában a kísérletileg meghatározható $\sigma^{\mathrm{Mol}}(s)$ függvény a molekuláris hullámfüggvénnyel kapcsolatos, annak jó próbája, különösen a korreláció figyelembevétele szempontjából, aminek kvantumkémiai szempontból van nagy jelentősége.

Az atomi elektronszórási intenzitáshoz hasonlóan a molekuláris elektronszórási intenzitás is különféle fontos molekuláris tulajdonságokkal kapcsolatos, ami elvileg lehetőséget nyújt arra, hogy róluk az elektrondiffrakciós adatok alapján információhoz jussunk. Az intenzitás és az energia-jellegű mennyiségek között a szórási elmélet Born-féle közelítését felhasználva a kapcsolat még közvetlenebbül kifejezhető.

Írjuk fel a molekula potenciális energiájának kifejezését a következő alakban:

$$U = \sum_{i<j=1}^{N}\sum^{N} \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^{N}\sum_{\mu=1}^{M} \frac{Z_i}{r_{i\mu}} + \sum_{\mu<\nu=1}^{M}\sum^{M} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \qquad (23)$$

Ennek az energiának az elektron-alapállapotra vonatkozó átlagos értéke

$$\bar{U} = \left\langle \psi_0 \left| \sum_{i<j=1}^{N}\sum^{N} \frac{Z_i Z_j}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^{N}\sum_{\mu=1}^{M} \frac{Z_i}{r_{i\mu}} + \sum_{\mu<\nu=1}^{M}\sum^{M} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right| \psi_0 \right\rangle \qquad (24)$$

Az E teljes elektronenergia és az $\bar{U}$ mennyiség között a kapcsolat a molekula egyensúlyi konfigurációjára a viriál-elméletnek megfelelően a következő

$$E_{\text{Mol}} = \frac{1}{2}\bar{U} \tag{25}$$

A szórási elméletből ismert

$$\frac{1}{|\mathbf{r}|} = \frac{1}{2\pi^2}\int \frac{\mathrm{d}\mathbf{s}}{s^2} e^{i(\mathbf{s}\cdot\mathbf{r})} \tag{26}$$

összefüggést alkalmazva, ahol $\mathrm{d}\mathbf{s} = s^2\mathrm{d}s\mathrm{d}\Omega_s$, a következő kifejezésre jutunk:

$$E_{\text{Mol}} = \frac{1}{2\pi}\int_0^\infty \mathrm{d}s\left[\frac{1}{4\pi}\int \mathrm{d}\Omega_s \left\langle \psi_0 \middle| 2\sum_{i<j=1}^{N}\sum^{N} Z_i Z_j e^{i(\mathbf{s}\cdot\mathbf{r}_{ij})} - \right.\right.$$
$$\left.\left. - 2\sum_{i=1}^{N} Z_i \sum_{\mu=1}^{M} e^{i(\mathbf{s}\cdot\mathbf{r}_{i\mu})} + 2\sum_{\mu<1=1}^{M}\sum^{M} e^{i(\mathbf{s}\cdot\mathbf{r}_{\mu\nu})} \middle| \psi_0 \right\rangle \right] \tag{27}$$

A (2) és (15) egyenletet összehasonlítva láthatjuk, hogy

$$E_{\text{Mol}} = \frac{1}{2\pi}\int_0^\infty \mathrm{d}s\left[\frac{1}{4\pi}\int \mathrm{d}\Omega_s \langle \psi_0 | \hat{\Sigma}|^2 \psi_0\rangle - \frac{1}{4\pi}\int \mathrm{d}\Omega_s \sum_{i=1}^{N}(Z_i^2 + Z_i)\right] \tag{28}$$

vagy

$$E_{\text{Mol}} = \frac{1}{2\pi}\int_0^\infty \mathrm{d}s\left[s^4 \frac{I_{\text{tot}}(s)}{I^\circ_{ED}} - \sum_{i=1}^{N}(Z_i^2 + Z_i)\right] \tag{29}$$

A (29) kifejezés szigorú értelemben csak végtelen szórásszög-tartomány esetére ($0 \leq s \leq \infty$) érvényes. Mivel bármilyen megvalósuló kísérletben csak véges szórásszög-tartomány szerepelhet, alkalmasabb a (29) következő módosított változatát felhasználni:

$$E_{\text{Mol}} = \frac{1}{2\pi}\int_0^\infty \mathrm{d}s\left[s^4 I_T(s) - s^4 I_{\text{IAM}}(s)\right] +$$
$$+ \frac{1}{2\pi}\int_0^\infty \mathrm{d}s\left[s^4 I_{\text{IAM}}(s) - s^4 I_A(s)\right] +$$
$$+ \frac{1}{2\pi}\int_0^\infty \mathrm{d}s\left[s^4 I_A(s) - \sum_{i=1}^{N}(Z_i^2 + Z_i)\right] \tag{30}$$

ahol

$$I_T(s) = \frac{I_{\text{tot}}(s)}{I^\circ_{ED}},$$

$I_{\mathrm{IAM}}(s)$ — a molekulát felépítő atomokat szabad atomoknak tekintve számított elméleti szórási intenzitás, amikor az atomok kölcsönös elhelyezkedése megfelel a molekula geometriájának (az alkalmazott modell szokásos neve független-atom-modell).*

$I_A(s)$ — a molekulát felépítő atomokat szabad atomoknak tekintve számított elméleti szórási intenzitás, amikor az atomok egymástól végtelen távolságra tartózkodnak (ún. atomi szórási intenzitás).

Mivel a (30) egyenletben az integrálandó különbségek s növekedésével gyorsan csökkennek, az integrálás eredményét az intenzitás-értékeknek véges s értéknél történő eltűnése alig befolyásolja. A (30) és (29) egyenlet összehasonlításából láthatjuk, hogy a (30) egyenletben szereplő harmadik tag a molekulát felépítő atomok elektronenergiáinak összege (E_A). Ezt a tagot a Hartree—Fock-hullámfüggvények segítségével kiszámítva és a második tagot az E_1 jelöléssel helyettesítve felírhatjuk a következőt:

$$E_{\mathrm{Mol}} = \frac{1}{2\pi}\int_0^\infty \mathrm{d}s\left[s^4 I_T(s) - s^4 I_{\mathrm{IAM}}(s)\right] + E_1 + E_A^{HF} \tag{31}$$

Ha pedig az atomi potenciálokat Yukawa-típusú tagok összegeként adjuk meg, akkor az E_1 integrál kifejezhető analitikusan.

A molekula teljes elektronenergiája és a molekulát felépítő szabad atomok elektronenergiája közötti különbség a molekula képződési energiája (a molekulának alkotó atomjaira történő disszociáció energiája), kétatomos molekula esetében pedig a kémiai kötés energiája. Ha a (31) egyenlet mindkét oldalán kivonjuk a szabad atomok pontos elektronenergiáját (E_A), akkor kapjuk, hogy

$$E_{\mathrm{Mol}} - E_A = \frac{1}{2\pi}\int_0^\infty \mathrm{d}s\left[s^4 I_T(s) - s^4 I_{\mathrm{IAM}}(s)\right] + E_1 + E_A^{HF} - E_A \tag{32}$$

A kvantumkémiában az $E_A^{HF} - E_A$ különbséget E_{corr} korrelációs energiának nevezik. Mivel pedig $E_{\mathrm{Mol}} - E_A = E_b$, a molekulának atomokból való képződési energiája, így

$$E_b = \frac{1}{2\pi}\int_0^\infty \mathrm{d}s\left[s^4 I_T(s) - s^4 I_{\mathrm{IAM}}(s)\right] + E_1 + E_{\mathrm{corr}} \tag{33}$$

Felhasználva, hogy $E_b < 0$, valamint, hogy $E_1 \approx E_{\mathrm{corr}}$, egymást kiegyenlíteni törekszenek, felírhatjuk, hogy

$$\frac{1}{2\pi}\int_0^\infty \mathrm{d}s\left[s^4 I_T(s) - s^4 I_{\mathrm{IAM}}(s)\right] < 0\ , \tag{34}$$

* lásd pl. HARGITTAI I., LENGYEL S.: Kémiai Közlemények **37**, 433 (1972); a fordító megjegyzése.

vagyis, különösen kis szórási szögek esetén $I_T(s)$ kisebb, mint $I_{IAM}(s)$. Nagy szórási szögeknél az elektronszórási intenzitás lényegében az atommagoktól származik. A kémiai kötés és energetika hatása tehát elsősorban a kis szórási szögeknél jelentkezik. Sajnos, az elektronszórási intenzitás és a molekuláris tulajdonságok közötti fentiekben bemutatott összefüggések érvényessége csak az első Born-féle közelítés alkalmazhatósági területére korlátozódik.

Kísérleti vizsgálatok és elméleti számítások

BARTELLnek és BROCKWAYnek még 1953-ban sikerült elektrondiffrakcióval meghatározni az argonatom elektronjainak radiális eloszlását [16]. Ebben a munkában demonstrálták, hogy a módszer alkalmas az atom K és L elektronhéjának megfelelő maximum feloldására. Az említett munkát néhány további követte [17—20] és a kísérleti eredmények az elméleti számításokkal jó egyezésben voltak, különösen könnyű atomok esetében. Ugyanebben az időben a molekulák elektronszórására vonatkozó kvantummechanikai elméletet is tovább fejlesztették [21—24] és a hidrogén-molekula példáján megmutatták a kémiai kötés hatását a szórási intenzitásra. Ez, az atomok rendszámának (a magtöltésnek) a növekedésével csökkenő hatás abban nyilvánul meg, hogy a kis szórási szögeknél kisebb a kísérletileg valóban megfigyelhető intenzitás, mint a független-atom-modell* alkalmazásával számított. A hidrogén-molekula [25, 26], valamint a CH_4, NH_3 és H_2O [27] elektrondiffrakciós kísérletei nyomán is sikerült megfigyelni a kémiai kötés hatását a szórási intenzitásra az elmélet előrejelzésével összhangban. Azóta még részletesebb vizsgálatok is alátámasztották ezeket az eredményeket (H_2, N_2, O_2 [28], NH_3 [29], CO_2 [30], CH_4 [31], O_2 [32], N_2[32, 33], H_2O, CS_2, CCl_4 [34]).

A neonatom elektronszórási intenzitásának nagy mértékben korreláló hullámfügvények alkalmazásával végzett számításai [13, 35] jó egyezésben voltak a kísérleti adatokkal [36], míg az elektron-korreláció elhanyagolása a számításokban az egyezést erősen rontotta. Különösen az $1 \leq s \leq 10$ Å^{-1} tartományban voltak az intenzitásadatok érzékenyek a szóró objektum elektronjainak korrelációs effektusára.

Az 1. táblázatban összehasonlítjuk az elektrondiffrakcióval meghatározott és a Hartree—Fock-féle hullámfüggvényekkel számított atomi teljes elektronenergiákat néhány nemesgáz esetében. Az egyezés ma még nem kielégítő valószínűleg a kísérleti adatok pontatlansága miatt. A 2. táblázatban az elektron- diffrakcióval, illetve spektroszkópiai vagy termokémiai módszerrel meghatározott képződési energiákat hasonlítunk össze. Az elektrondiffrakciós

* A kémiai kötés hatásának figyelmen kívül hagyása a molekulaszerkezet-vizsgálatokban gyakorlatilag nem érzékelhető az eredményeken. Az intenzitás csökkenését a kisszögű tartományban ugyanis megfelelő háttérintenzitás alkalmazása kompenzálja.

1. táblázat

Atomok teljes elektronenergiája (E_A)

Atom	E_A számított (Hartree-Fock)	E_A elektrondiffrakció
Ne	−128,547	−131,9
Ar	−526,817	−529,7
Kr	−2752,05	−2768,4
Xe	−7380,54	−7409

2. táblázat

Molekulák képződési energiája (E_b)

Molekula	E_b spektroszkópiai (SP) vagy termokémiai (TK) adatok		E_b elektrondiffrakciós adatok	Hivatkozások
H_2	−4,4776*	SP	−5,2±0,7*	[28]
N_2	−9,762*	SP	−15,3±3,5*	[28]
O_2	−5,084*	SP	−9,8±1,5*	[28]
CH_4	−0,638**	TK	−0,84**	[31]
H_2O	−0,34**	TK	$-0,35_5$±0,1**	[34]

* eV-ban.
** atomi egységekben.

értékek nagyobbak, mint a más módszerekből származó pontosabb adatok. Ezek az eredmények azonban még csak az első próbálkozások nyomán születtek.

A molekulák töltéseloszlásának és energetikájának tanulmányozásában elért elektrondiffrakciós eredmények egyelőre igen szerények, azonban lehetetlen nem észrevenni a módszerben meglevő nagy potenciális lehetőségeket. Jelenleg elsősorban a kísérleti technika fejlesztésére van szükség, az intenzitásmérés pontosítására, amiben a korszerű elektronszámlálóknak nagy jelentőségük lehet. Nincs okunk kételkedni abban, hogy a (gáz)elektrondiffrakciós módszer a már közismert és gyorsan terjedő molekulaszerkezet-kutatási alkalmazás mellett egyre inkább hasznos eszköz lesz az atomok és molekulák elektronsűrűség-eloszlásának és más fontos kémiai jellemzőknek a meghatározásában.

Köszönetnyilvánítás

A jelen dolgozat Budapesten szerző egyik — a Moszkvai Állami Egyetem Elektrondiffrakciós Laboratóriuma és az MTA KKKI Elektrondiffrakciós Csoportja közötti együttműködés keretében létrejött — tanulmányútján készült. Köszönetemet fejezemki Csákvári Béla tanszékvezető egyetemi tanárnak a téma iránti érdeklődéséért és a dolgozat megírására vonatkozó javaslatáért. Megköszönöm továbbá Hargittai István kandidátusnak megjegyzéseit és a dolgozat elkészítésében nyújtott segítségét.

Összefoglalás

Bemutatjuk azokat az összefüggéseket, amelyek kapcsolatot teremtenek a gyors elektronok szórási intenzitása és a töltéssűrűség-eloszlás, továbbá az atomok és molekulák energetikai jellemzői között. Az összefüggések alkalmazhatóságát az irodalomban található elméleti számításokkal és kísérleti adatokkal illusztráljuk.

Summary

The relationships between the scattering intensity of fast electrons on one hand, and charge distribution and energetics of atoms and molecules, on the other, are demonstrated. The applicability of these relationships is illustrated by results of theoretical calculations and experimental data taken from the literature.

IRODALOM

1. L. S. Bartell, R. M. Gavin, Jr., J. Amer. Chem. Soc., **86**, 3493 1964.
2. L. S. Bartell, R. M. Gavin, Jr., J. Chem. Phys., **43**, 856, 1965.
3. R. M. Gavin, Jr., L. S. Bartell, J. Chem. Phys., **44**, 3687, 1966.
4. R. M. Gavin, Jr., L. S. Bartell, J. Chem. Phys., **45**, 4700, 1966.
5. D. A. Kohl, L. S. Bartell, J. Chem. Phys., **51**, 2891, 1969.
6. D. A. Kohl, L. S. Bartell, J. Chem. Phys., **51**, 2896, 1969.
7. C. Tavard, M. Rouault, M. Roux, M. Cornille, J. Chem. Phys., **39**, 2390, 1963.
8. C. Tavard, M. Roux, Compt. Rend., **260**, 4933, 1965.
9. C. Tavard, M. Rouault, M. Roux, J. Chim. Phys., **62**, 1410, 1965.
10. C. Tavard, Cahiers Phys., **20**, 397, 1966.
11. C. Tavard, D. Nicolas, M. Rouault, J. Chim. Phys., **64**, 540, 1967.
12. R. A. Bonham, J. Phys. Chem., **71**, 856, 1967.
13. R. A. Bonham, M. Fink, D. A. Kohl, E. M. A. Peixoto, Internat. Journ. Quantum Chem., III S, 447, 1970.
14. J. N. Silverman, Y. Obata, J. Chem. Phys., **38**, 1254, 1963.
15. T. Iijima, Bull. Chem. Soc. Japan, **39**, 843, 1966.
16. L. S. Bartell, L. O. Brockway, Phys. Rev., **90**, 833, 1953.
17. R. A. Bonham, H. L. Cox, Jr., J. Chem. Phys., **47**, 3508, 1967.
18. H. Boersch, J. Geiser, H. J. Reich, Z. Phys., **175**, 530, 1963.
19. H. Boersch, J. Geiger, H. J. Reich. Z. Phys., **177**, 138, 1964.
20. M. Fink, J. Kessler, Z. Phys., **196**, 1, 504, 1966.
21. T. Iijima, R. A. Bonham, T. Ando, J. Phys. Chem., **67**, 1472, 1963.
22. T. Iijima, R. A. Bonham, Acta Cryst., **16**, 1061, 1963.
23. T. Iijima, R. A. Bonham, J. Phys. Chem., **67**, 2769, 1963.
24. R. A. Bonham, T. Iijima, J. Phys. Chem., **67**, 2266, 1965.
25. R. A. Bonham, T. Iijima, J. Chem. Phys., **42**, 2612, 1965.
26. J. Geiger, Z. Phys., **181**, 413, 1964.
27. T. Iijima, R. A. Bonham, C. Tavard, M. Roux, M. Cornille, Bull. Chem. Soc. Japan, **38** 1757, 1965.
28. D. A. Kohl, R. A. Bonham, J. Chem. Phys., **47**, 1634, 1967.
29. A. Gervais, M. Rouault, Compt. Rend., (B), **265**, 602, 1967.
30. A. Jaéglé, A. Duguet, M. Rouault, J. Chim. Phys. et Phys.-Chim. Biol., **67**, 687, 1970.
31. M. Fink, D. A. Kohl, R. A. Bonham, J. Chem. Phys., **52**, 5487, 1970.
32. M. Fink, J. Kessler, J. Chem. Phys., **47**, 1780, 1967.
33. R. A. Bonham, M. Fink, D. A. Kohl, Chem. Phys. Letters, **4**, 349, 1969.
34. S. Konaka, M. Nagashima, T. Iijima, M. Kimura, IX-th International Congress of Crystallography, Kyoto, Japan, 1972.
35. E. M. A. Peixoto, C. F. Bunge, R. A. Bonham, Phys. Rev., **181**, 322, 1969.
36. M. Fink, R. A. Bonham, Phys. Rev., **187**, 114, 1969.

Fordította: Hargittai István

Kémiai Közlemények 45. kötet 1976 p. 13—46

MODERN POLAROGRÁFIÁS ELJÁRÁSOK ALKALMAZÁSA AZ ANALITIKAI ÉS FIZIKAI KÉMIÁBAN*

H. W. NÜRNBERG
(Kernforschungsanlage Jülich, BRD)
Érkezett: 1974. január 3-án

Bevezetés

A kémia, a farmakológia és a biológia, a különböző technológiák, a mezőgazdaság és az anyagkutatás, a környezetkutatás és környezetvédelem, a geológia és oceanográfia állandóan növekvő számú analitikai problémái a mikroanalitika vagy nyomelemzés körébe tartoznak.

A vizsgálatokhoz megbízható műszeres eljárások szükségesek, amelyeket a következő tulajdonságok jellemeznek:

— nagy érzékenység,
— pontosság és jó reprodukáló képesség,
— megbízható szabványosíthatóság és kalibrálhatóság, amely az analízis eredményeinek ésszerűen elegendő pontosságot biztosít.

Követelmény még az eljárások szelektivitása, a képesség a különböző nyomelemek egyidejű meghatározására további komponensek jelenlétében, a kellően széles alkalmazási terület, valamint az, hogy az elemzendő anyagok meghatározása előtt a mintán végrehajtandó szükséges kémiai átalakítások egyszerűek legyenek. Végül a műszeres eljárásnak a lehető leggazdaságosabbnak kell lennie.

Az előbb felsorolt összes, az analízis műszeres eljárásaival szemben támasztott elvi követelményt magas fokon kielégíti a polarográfia és a voltammetria modern technikája [1—19].

Vannak különböző fejlett, nem elektrokémiai módszerek is a modern analízis szolgálatában, mint a tömegspektroszkópia, atomadszorpciós eljárások, emissziós spektroszkópia, fluorimetria, spektrofotometria és a neutronaktivációs analízis, amelyeket más műszeres eljárásokkal együtt igen szép számmal alkalmaznak a szerző jülichi intézetében [20]. Néhány eljárás ezek közül érzékenységét, pontosságát vagy gyorsaságát tekintve előnyösebb, vagy legalábbis azonos szintű, mint a modern polarográfiás technikák. Ez elsősorban az anyagok funkciós csoportjainak vagy különböző ércminták nyomelemeinek meghatározására áll fenn. Mégis igen kevés nem elektrokémiai eljárás éri el egyidejűleg az összes előbb említett alapvető követelményt és szempontot

* Az Analitikai Bizottság ülésén elhangzott előadás nyomán.

ugyanolyan sokféle lehetőség, széles és folyton növekvő körű alkalmazhatóság mellett, mint a fejlett polarográfiás és voltammetriás eljárások. A polarográfiás technikának továbbá megvan az az előnye, hogy az anyagra (annak oxidációs, koordinációs stb. állapotára) specifikus, és nemcsak az elemre, mint sok más fejlett nem elektrokémiai eljárás.

A polarográfiás módszereket jellemző nagy mértékű érzékenység, pontosság és megbízhatóság, valamint a megbízható standardizálhatóság és kalibrálhatóság az anyag 1 móljának megfelelő roppant nagy elektromos töltés mennyiségből (n. 96500 Cb) következik.

Az adott oldatviszonyok mellett vizsgált anyag $E_{1/2}$ féllépcső potenciálja biztosítja az anyag-specifikus szelektivitást. Az utóbbi összefüggés a lehetőségek széles skáláját nyitja meg az együttes meghatározások eredményességét illetően a pH változtatással vagy a komplexképzéssel történő megfelelő féllépcső potenciálok eltolásához, és ezek a lehetőségek a polarográfiának valóban kémiai jelleget adnak.

A modern polarográfiás eljárások derivatív módszerének alkalmazása igen jó felbontóképességet mutat nagy komponensfelesleg esetében. Így a kémiai elválasztó műveletek gyakran szükségtelenek, de ha nem, akkor is könnyen kapcsolhatók a polarográfiás módszerek olyan hatékony elválasztó eljárásokhoz, mint a kromatográfia [20a], ioncsere és oldószer extrakció.

Sok fontos szervetlen [8, 11, 12, 13, 22, 27], szerves és biokémiai [18, 19, 21—33] anyag redukálható vagy oxidálható elektródreakcióban megfelelő elektród alkalmazásával. Ezenkívül számos különböző anyag egyszerű kémiai reakció segítségével mennyiségileg átalakítható a polarográfiás és voltammetriás vizsgálatokra alkalmas vegyületekké.

Természetesen a polarográfiának és a voltammetriának is, mint minden analitikai eljárásnak, megvannak a lényegéből fakadó, alapvető nehézségei. A fő probléma az, hogy az általában mért elektromos válaszjel, az áram, $i = i_F + i_C$, két komponens, a Faraday-féle áram és a kapacitív áram összege. E kettő közül csak az i_F van kapcsolatban az elektródreakció során az elektród és az oldat közötti határfelületen keresztül végbemenő elektronátadással; általában ez az az áramkomponens, amely analitikai szempontból érdekes. Az i_C kapacitív áramot a vizsgáló elektród kettősréteg kapacitásának töltéssűrűségében bekövetkező váltakozás hozza létre, amely az alkalmazott polarizáló feszültség által létrehozott elektródpotenciál változással van kapcsolatban. Ez általában zavaró jel és analitikai jelentősége csak bizonyos felületaktív anyagok meghatározásánál van [6].

Szerencsére mindkét áramkomponens (i_F és i_C) olyan — eléggé különböző — sajátságokkal rendelkezik, amelyek felhasználhatók az elkülönítésükre vagy eliminálásukra. Az e cikkben tárgyalt modern polarográfiás technikák között általában két alapvető eljárás különböztethető meg. Az egyik: az i_F és i_C tranziensekre vonatkozó eltérő időtörvényeket használja az elsőrendű

pulzus technikában [53]. A másik: periodikus polarizációt alkalmaznak, és az i_F és i_C eltérő Faraday-féle rektifikációs viselkedését használják ki a másodrendű polarográfiás technikákban [44, 56].

A szerző intézetében közel 12 éve alkalmaznak különböző modern polarográfiás eljárásokat rutin vizsgálatokhoz és kutatáshoz. Először két olyan technikát fogunk tárgyalni, amelyet kb. 15 évvel ezelőtt dolgozott ki G. C. BARKER a British Atomic Energy Research Establishment-ben, Harwelben.

A két eljárás széles körű alkalmazási lehetőségeinek szemléltetésére bemutatunk munkáinkból néhány kiválasztott példát.

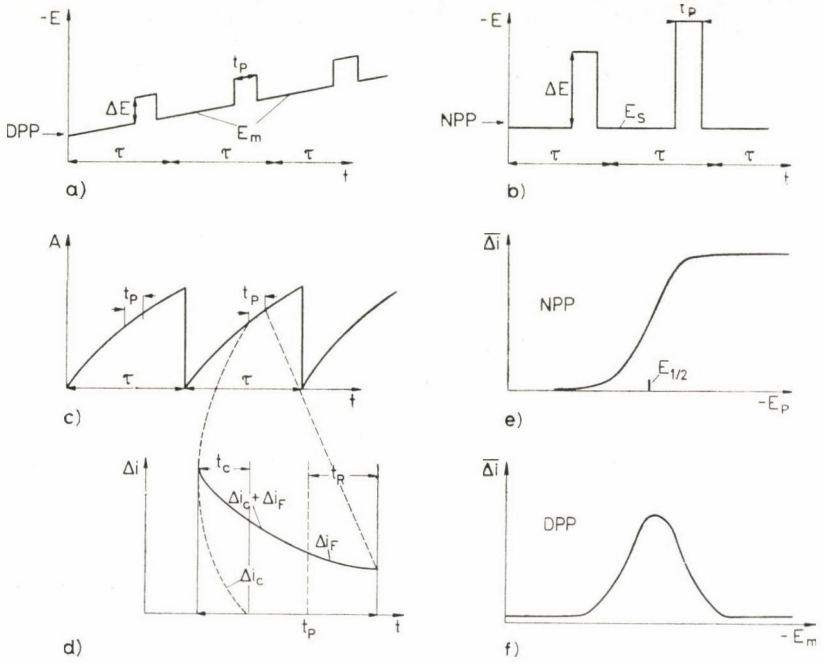
Pulzus-polarográfia

A pulzus-polarográfia [34] elég általánosan alkalmazható eljárás [1—5, 7—10, 18, 35] a reverzibilis vagy irreverzibilis elektródreakciókban résztvevő mindenféle anyagok vizsgálatára.

Az eljárás normál vagy derivált módon alkalmazható. Tekintettel arra, hogy analitikai célokra nagy felbontóképesség szükséges, általában a derivatív módszert részesítik előnyben. Az $i - E$ görbe első deriváltjának megfelelő válaszjelet regisztráljuk. A csúcsmagasság arányos a depolarizátor koncentrációjával. Mind a normál, mind a deriváló módszernél a kapacitív áram okozta problémát az i_C-re és i_F-re vonatkozó eltérő időtörvények alkalmazása alapján oldják meg. Csepegő higanyelektród alkalmazása esetén a pulzuspolarizáció és az áram regisztrálása egy rövid időintervallumban, a cseppek élettartamának második felében történik (1. ábra). Ily módon egy kvázi-konstans elektródfelülettel dolgozunk anélkül, hogy a csepegő higanyelektród jólismert előnyeit fel kellene adnunk [1, 2, 15]. A deriválás esetén a közepes elektródpotenciál E_m lassan és lineárisan változik negatív vagy pozitív irányba az egyenáramú feszültség emelkedésének hatására. Minden csepp élettartamának ugyanabban a szakaszában egy derékszögű feszültségimpulzus szuperponálódik az E_m-re. A pulzus időtartama, t_p 4 és 100 msec, a pulzus magassága, ΔE 2 és 100 mV között szabályozható.

A pulzus során keletkező áramnak csak a t_R regisztrálási intervallumban folyó részét regisztráljuk. A pulzus kezdetén a Δi_C kapacitív áramkomponens természetesen elég nagy. Mégis, mivel a Δi_C exponenciálisan csökken az idő függvényében, a mért teljes Δi áram gyakorlatilag így azonos lesz a Δi_F Faraday-árammal, ha a regisztrálás a t_p pulzus-időtartam utolsó 50—20 msec-ában történik. A Δi_F Faraday-áram sokkal lassabban csökken az idő függvényében, az $i_F \approx t^{-b}$ általános összefüggés értelmében. A kitevő $b \leq 0{,}5$, maximális értékét 0,5-nél éri el tiszta diffúziós folyamat esetén. Ekkor $i_F \approx t^{1/2}$.

A zavaró kapacitív áram a vázolt idő-törvény elvnek megfelelően igen hatásosan kiküszöbölhető, és így nagy érzékenység, valamint elég nagy pontosság biztosítható a kimutatási határ fölötti koncentrációkra (1. táblázat).



1. ábra. A pulzuspolarográfia elve derivatív és normál módszernél.

a) polarizáció a derivatív pulzuspolarográfiában (DPP); *b)* polarizáció a normál pulzuspolarográfiában (NPP); *c)* a csepegő higanyelektród (DME) A felületének időfüggvénye; *d)* a t_p pulzus-időintervallum alatti pillanatnyi áramkomponensek; *e)* vázlatos normál pulzuspolarogram; *f)* vázlatos derivatív pulzuspolarogram

τ a csepegési idő; t_p a pulzus időtartama; $t_c \approx 3RC_D$, a C_D differenciális kettősréteg kapacitás azon áttöltődési ideje, amely a pulzus amplitúdó által megváltozott elektródpotenciállal összefüggő kapacitás-áttöltődéshez szükséges; t_R a t_p azon időintervalluma, amelyen belül az átlagos áramerősséget regisztráljuk.

E_m a közepes elektródpotenciál; E_S a pulzusok kezdeti potenciálja NPP esetén; ΔE a pulzus amplitúdó; E_p a pulzusok csúcspotenciálja. $\Delta i_c = \frac{\Delta E}{R} \exp\left(-\frac{t}{Rc_D}\right)$ a ΔE pulzus által előidézett kapacitív áram; $i_F \sim t^{-b}$ a ΔE pulzus átal előidézett Faraday-áram; $\overline{\Delta i}$ a ΔE pulzus által előidézett átlagos áramerősség érték, melyet t_R alatt regisztrálunk minden egyes t_p-ben

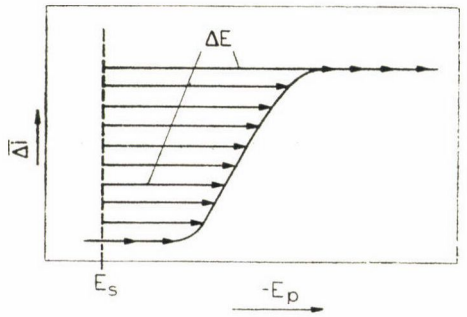
R a polarizációs áramkör és az oldat ohmikus ellenállása; C_D a vizsgáló (teszt) elektród differenciális kettősréteg kapacitása

1. táblázat

A pulzus-polarográfia lehetőségei (tipikus értékek)

Meghatározási határ	10^{-7} és 10^{-8} mól között reverzibilis és inreverzibilis folyamatok $n = 2$ esetén. $\leq 10^{-10}$ mól anódos felbontásnál
Standard eltérés	$\geq \pm 10\%$ 10^{-7} mól esetén; $\pm 1\%$ 10^{-6} és 10^{-5} mól között; $\pm 0{,}1\%$ $< 10^{-5}$ mól esetén
Felbontóképesség	$1 : 10^2$, ha $\Delta E_{1/2} \geq 200$ mV; $1 : 10^4$, ha $\Delta E_{1/2} \geq 500$ mV

Az áram regisztrálásának ugyanezt az elvét alkalmazzák a normális pulzus-polarográfiában is. Itt azonban a t_p pulzus-időtartam kivételével a vizsgáló elektródot (pl. csepegő higanyelektród) egy előre beállított konstans E_S kiinduló potenciálon tartják, ami kívül esik a vizsgált anyagok elektródfolyamatainak potenciáltartományán. Erre az E_S beállított kezdeti potenciálra szuperponálódik minden csepp élettartamának ugyanabban a szakaszában egy t_p időtartamú derékszögű feszültségimpulzus (2. ábra). A pulzus-magasság minden egymás után következő cseppnél növekedik valamennyit. Ily módon az elektródpotenciál a vizsgált anyag elektródfolyamatainak potenciáltartományába az egyes cseppek élettartama során mindig csak a t_p időtartamú



2. ábra. A regisztrált i—E-görbe vázlatos ábrája olyan normál pulzuspolarogram esetén, amelynél a ΔE pulzusamplitúdók növekednek konstans E_S kezdeti potenciálról kiindulva

pulzusok idejére kerül, és ahogy a pulzusmagasság cseppről cseppre növekedik, a megfelelő áram-potenciál görbe egész tartományát vizsgáljuk. Az eredmény egy normál pulzus polarogram, amelynek alakja olyan, mint a hagyományos polarogramé; határárama arányos a vizsgált anyag koncentrációjával, de annak a polarizáció időtartamnak felel meg, amely az elég kis t_p pulzus-időtartammal azonos; ez fontos jellegzetessége a pulzus-polarogramnak a kinetikai tanulmányok tekintetében és a vizsgált anyag esetleges adszorpciójának kutatásával kapcsolatban.

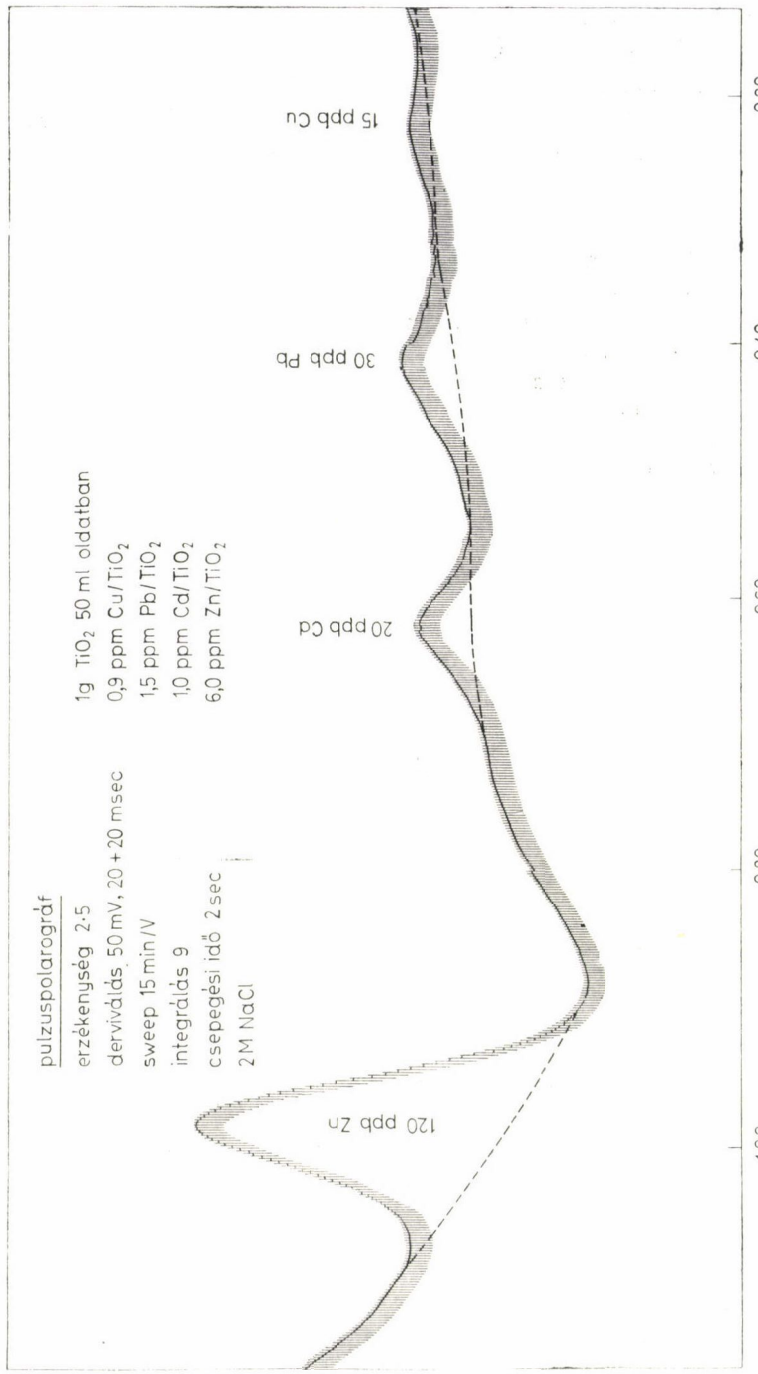
A derivatív és normális pulzus polarográfia fenti diszkussziója részleteiben a Barker-típusú pulzus-polarográfra vonatkozik, amely a Southern Analytical Ltd., Camberley, Surrey, England A 3100-as modellje.

Egy másik igen sokoldalú és megbízható, normál és deriváló pulzuspolarográfot építettek be a többcélú polarográfiás készülékekbe az USA-ban (Princeton Applied Research Corporation, Princeton, N. Y., USA [39]). Ezek szintén a fenti módszertani elveken alapulnak. A pulzus időtartama t_p rögzített: 56 msec és a t_R regisztrálási idő, amíg az átfolyó áramot érzékeli a készülék, a t_R utolsó 16 msec-ára korlátozódik. A csepegési időt egy mechanikus cseppkinyomó szerkezet szabályozza és a pulzus minden csepp élettartamának utolsó

56 msec-ában lép fel, úgyhogy a t_p időtartam alatt az elektródfelület változása elhanyagolható. Bár a pulzus t_p időtartamának rögzítése valamelyest korlátozza a gyors reakciók kinetikája vizsgálatának lehetőségeit, a PAR-készülékek az analitikai lehetőségeket tekintve mégis egyenértékűek a Southern Analytical Ltd. pulzuspolarográfjaival. Ki kell továbbá emelni, hogy a PAR-polarográf-család többcélú készülékekből áll, amelyek lehetővé teszik a kutatónak, hogy egymás után különböző polarográfiás eljárásokat alkalmazzon a vizsgált problémára. A legkisebb készülék a 174-es modell, amely a pulzus-polarográfiás módszer mellett a hagyományos dc-polarográfiás, a Tast-polarográfiás és a lineáris sweep-voltammetriás mérésekre is alkalmas. A beépített elektronikus potenciosztát lehetővé teszi, hogy még nagy ellenállású oldatokban (nemvizes oldatok) is dolgozhassunk, a 3-elektródos technika alkalmazásával. A készülék elektronikus szempontból megbízható integrált áramkörökből való felépítettségének köszönhetően, ára méltányos (kb. 2500 US-dollár x—y író nélkül) és a megfelelő beépíthető elemek és tartozékok beszerzésével ki lehet terjeszteni lehetőségeit más technikákra is. A hagyományos és fejlett technikák e választékának egy készülékbeli kombinálása és a fenti előnyök révén a PAR-polarográf bizonyára jelentősen hozzá fog járulni összes analitikai lehetőségeivel számos, mindenféle analitikai problémával foglalkozó laboratóriumban a modern polarográfia széleskörű alkalmazásához. A nagy 170-es készülék sok polarográfiás és voltammetriás eljárást lehetővé tesz (dc-polarográfia, Tast-polarográfia, pulzus-polarográfia, lineáris sweep-voltammetria, kronopotenciometria, kronoamperometria, kronocoulometria, ciklikus voltammetria) és természetesen el van látva potenciosztáttal és x—y íróval. Coulometriához, hagyományos potenciometriához, pH- és specifikus ion-mérésekre szintén használható. Így ez a 170-es PAR-modell (mely x—y íróval, csepp-kiszorítóval együtt kb. 12 000 US-dollár) alkalmassá teszi elektrokémiai kutatások és analízisek elvégzésére a legtöbb eddig ismert elektrokémiai technikát, kivéve a négyszöghullám polarográfiát és a másodrendű eljárásokat (amelyek a Faraday-egyenirányításon, magasabb harmonikusokon, intermoduláción vagy demoduláción alapulnak). A szerző intézetében a 170-es és a 174-es modellt számos analitikai kémiai és elektrokémiai alapkutatásban fellépő probléma megoldására használják igen jó eredménnyel. Úgy látjuk, hogy a többcélú készülékek elve, amely először a PAR-modellek sorozatában [39] valósult meg, az elektrokémiai műszerezés területén kiemelkedő előrelépésnek tekintendő, és a jövőben nagy jelentőségre fog szert tenni számos fizikai és analitikai kémiai probléma megoldásában.

A továbbiakban bemutatjuk néhány, a szerző intézetében elvégzett analitikai munka példáján a pulzus-polarográfia alkalmazási lehetőségeit.

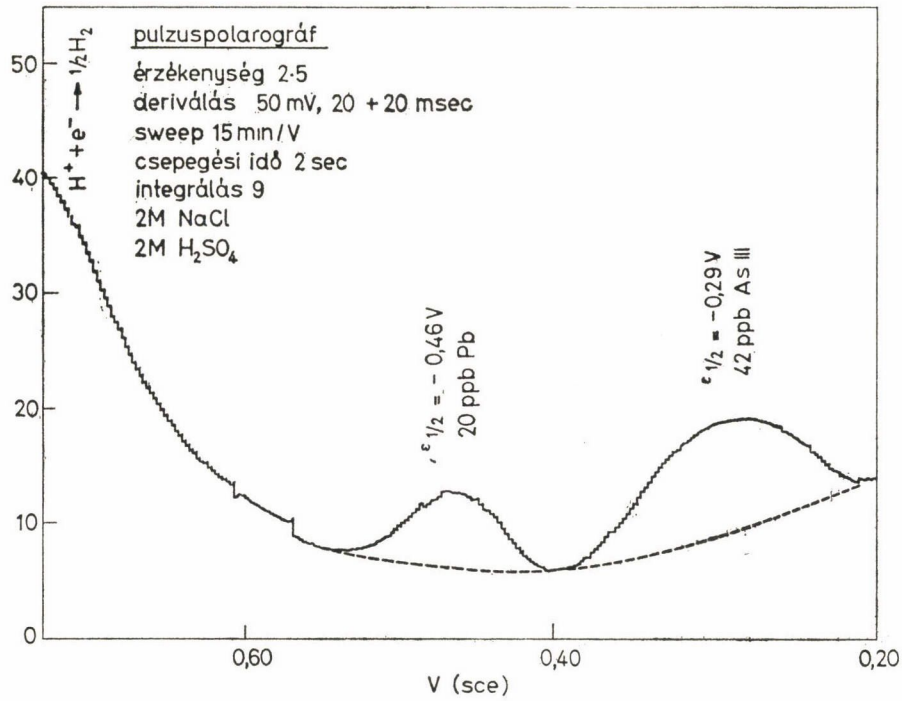
A nyomelemzésre példa a tiszta TiO_2 szennyeződéseinek meghatározása (3. ábra). A Cu, Pt, Cd fémnyomok $2 \cdot 10^{-7}$ mól koncentrációban voltak jelen a minta oldatában, míg a Zn tartalom ennek kb. 10-szerese volt. Az átlag hiba



3. ábra. A TiO_2-ban levő fémnyomok derivatív pulzuspolarogramja

az 1 g TiO_2-re vonatkoztatva $\pm$12-től $\pm$20%-ig változott, bár magának a polarográfiának a pontossága ennél lényegesen nagyobb [36].

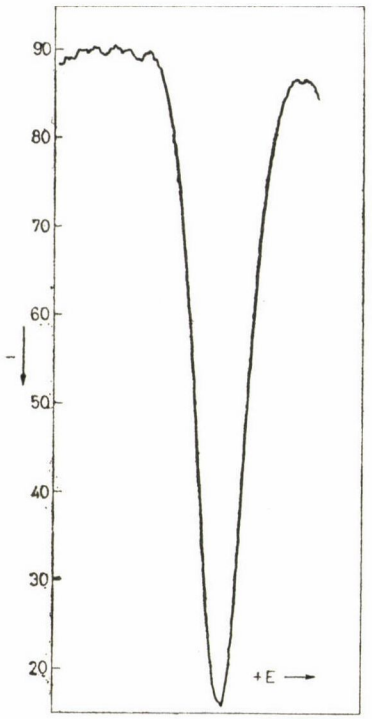
A következő példa a környezetvédelem területéről való, melynek során a Pb és As fémbiozidok meghatározását tűztük ki célul ivóvízben, talajvízben, és az ipari üzemekből kapott vizes extraktrumokban [37]. Alapoldat hozzáadása és légtelenítés után azonnal felvettük a polarogramot (4. ábra). Az egész



4. ábra. Ivóvíz mintában levő Pb és As(III) derivatív pulzuspolarogramja

analízis a kiértékeléssel együtt kb. 10 percet igényelt. A kimutatási határ 20 ppb As(III) és 5 ppb Pb. A WHO ajánlásának megfelelően ivóvízben legfeljebb 200 ppb As(III)-szint engedhető meg. Mivel a módszer külön méri az As(III)-t a kevésbé mérgező és polarográfiásan inaktív AS(V) mellett, az ipari maradékok vizes mosóoldataiban esetleg jelenlevő As(V)-it is meghatározhatjuk hidrazinos redukció után. Ezen gyors pulzuspolarográfiás biozid-meghatározás eredményességére lényeges hatással van az alapoldat összetétele. A H_2SO_4 tartalom csökkenésével folyamatosan nő a tendencia az As(III) és Pb hullámainak átfedésére.

A következő példa a vízmintában előforduló, erősen mérgező hatású fémes biozidnak, a Cd-nak ultra-nyomelemzésével foglalkozik (5. ábra). Az anódos

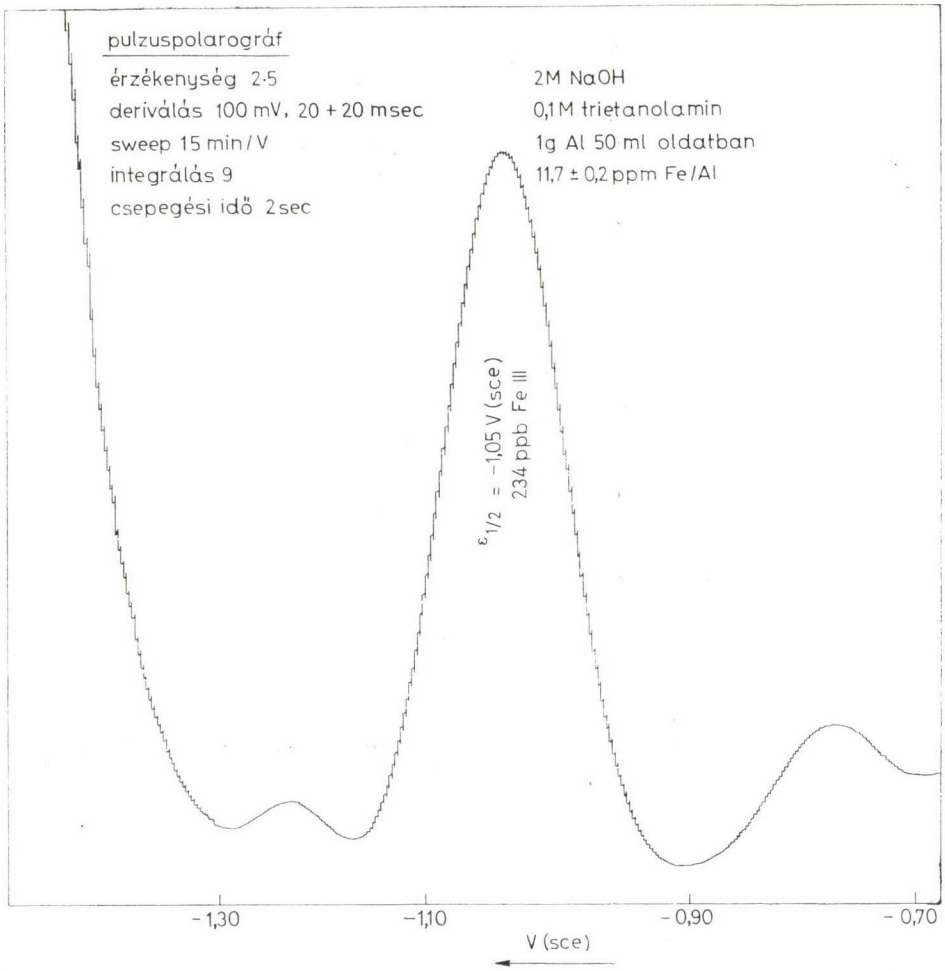


5. ábra. Ivóvíz mintában levő Cd derivatív pulzuspolarográfiája anódos stripping-gel. $2 \cdot 10^{-9}$ mól Cd^{2+}; 0,1 mól HCl; HMDE; PAR-170. 1. prekoncentrálódás: $Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd(Hg)$; 60 min; 2. stripping: $Cd(Hg) \rightarrow Cd^{2+} + 2e^-$; DPP; $\Delta E = 50$ mV; $t_p = 40$ ms

elválasztás módszerét összekapcsoltuk a deriváló pulzuspolarográfiával. Ehhez a munkához a 170-es PAR-modellt alkalmaztuk. A Cd feldúsul a függő higanycseppben a katódos redukció alatt, és ezt követően meghatározható a Cd^{2+}-t létrehozó anódos oxidáció által előidézett válaszjel alapján. A vízminták $2 \cdot 10^{-9}$ mól (0,2 ppb) Cd-t tartalmaztak. A kimutatási határ kb. 10^{-11} mól (10^{-3} ppb).

A polarográfia egy igen fontos analitikai alkalmazása bizonyos standardok megbízható nyomelemzése olyan más, közvetlenül nem standardizálható műszeres-eljárásokhoz, mint amilyen pl. a nagy felbontóképességű tömegspektroszkópia. Más igen hatékony analitikai eljárásokhoz (pl. az emissziós spektroszkópia) hasonlóan e technika nehezen standardizálható.

A nem elektrokémiai eljárások nyomelem szinten történő standardizálásához szükséges összehasonlító minták analízise a modern polarográfiás eljárások igen fontos és szélesedő alkalmazási területe. A lényeg itt általában nem az, hogy az érzékenység maximális legyen, hanem az, hogy 10^{-7} és 10^{-5} mól oldatkoncentráció szintek között a pontosság és megbízhatóság kielégítő legyen.



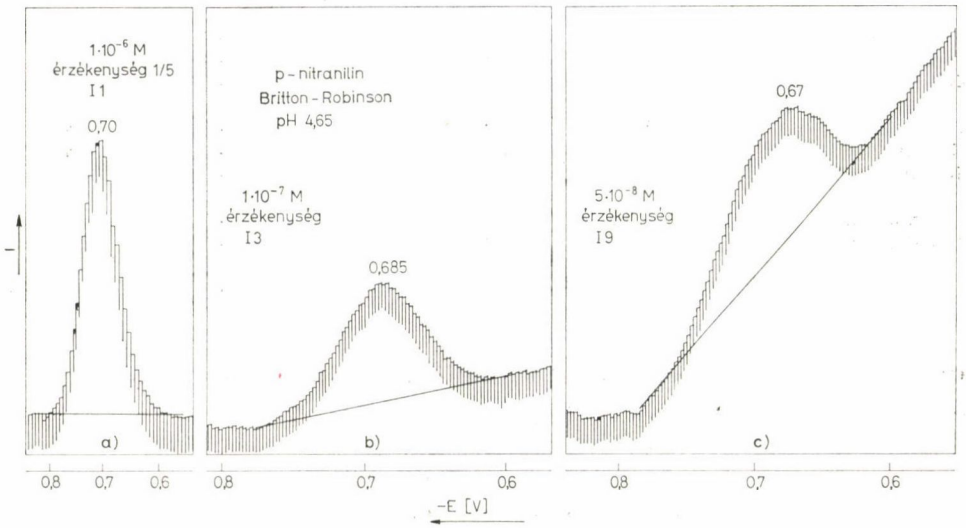
6. ábra. Tömegspektroszkópiához használt Al-standard vastartalmának derivatív pulzuspolarogramja

Jelen példánkban [36] egy tömegspektroszkópiás méréshez szükséges Al standardnál 10^{-5} mól Fe tartalmat határoztunk meg $\pm 1\%$-osnál kisebb hibával (6. ábra). Itt válik a modern polarográfiás eljárásoknak (mint amilyen pl. a pulzus-polarográfia) általános jellegzetessége nyilvánvalóvá. A meglehetősen alacsony, de a kimutathatósági határnál egyértelműen magasabb koncentrációtartományokban a módszer pontossága igen nagy. Egyszerűbb technikák, mint pl. a hagyományos egyenáramú polarográfia esetén 10^{-5} mól már a kimutathatósági határt jelenti, és a $\pm 10\%$-nál nagyobb hibák eléggé általánosak.

Elkezdtünk és jelen polarográfiás munkáinkkal folytatunk egy polarográfiás standardizálási programot, amely olyan nagyhőmérsékletű és fúziós reaktortechnológiai anyagoknak, mint a Nb, Ta és V, valamint különféle,

a szilárdtest fizikában fontos anyagoknak a modern polarográfiás technikákkal történő standardizálását hivatott megoldani.

A következőkben bemutatunk egy példát szerves vegyületek pulzus polarográfiás nyomelemzésére [38]. A három polarogram (l. 7. ábra) a 10^{-6} mól (a), 10^{-7} mól (b) és $5 \cdot 10^{-8}$ mól (c) p-nitranilinnak felel meg Britton—Robinson-pufferben, 4,65-ös pH-nál. E munkában az egyéb nitranilin izomereket is megvizsgáltuk: a mono és dinitro típusú nitrobenzolokat és nitrofenolo-



7. ábra. A p-nitranilin derivatív pulzuspolarogramja

kat, és további aromás nitrovegyületeket. A nitrocsoport igen kényelmesen és kvantitatíven beépíthető sok szerves vegyületbe; így lehetővé válik azok polarográfiás elemzése. Ez lényeges szempont, különösen drogok és gyógyszerek polarográfiás elemezése szempontjából. Példa erre az enaminok meghatározása nitrocsoport bevitele után.

A 2. táblázatban megtalálható számos nitrovegyület standard hibája és meghatározhatósági határa. Itt kell megemlíteni még, hogy sok esetben, amikor pl. a spektrofotometria az oldat színe vagy zavarossága miatt nehezen használható, a polarográfia a lehetőségek széles skáláját biztosítja.

Radiofrekvenciás polarográfia

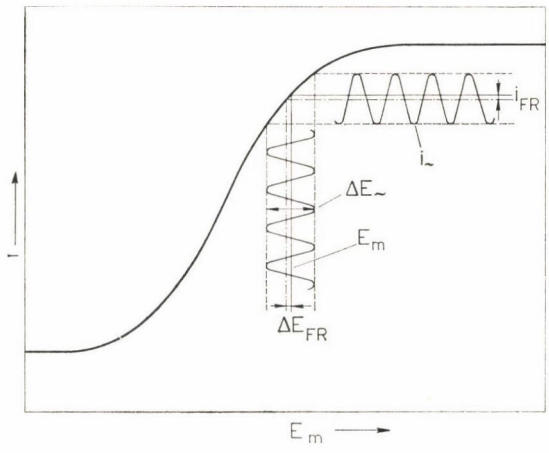
Most bemutatjuk a radiofrekvenciás polarográfiát [40, 41], mint a másodrendű eljárások egyik példáját. Ezen eljárás során a fellépő kapacitív áram eliminálására a Faraday-féle rektifikációs hatást alkalmazzák. A Faraday-rektifikáció oka [41—44] az i—E-görbék nemlineáris lefutása (8. ábra). Ha a

2. táblázat

Nitrovegyületek derivatív pulzus-kromatográfiája [38]

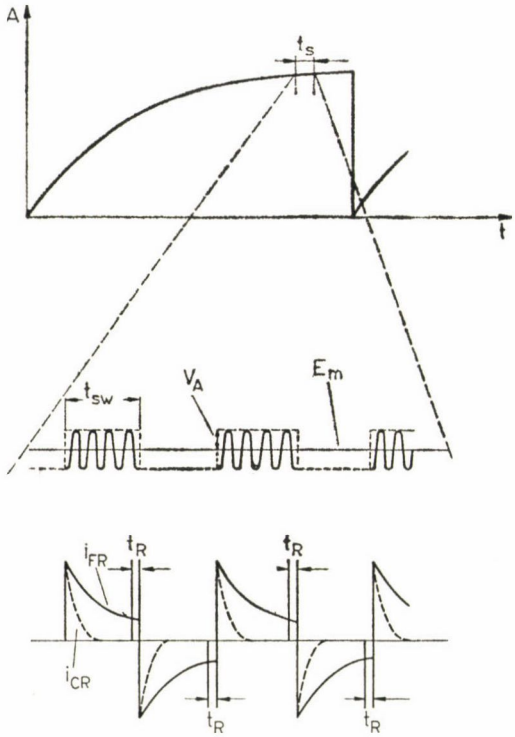
Anyag	Standard eltérés %-ban			Kimutatási határ	
	$1 \cdot 10^{-2}$M	$1 \cdot 10^{-6}$M	$1 \cdot 10^{-8}$M	mól/liter	ppb
Nitrobenzol	± 4,1	±1,3	±0,6	$1 \cdot 10^{-7}$	12
o-Dinitrobenzol	±10	±1,7	±0,5	$1 \cdot 10^{-7}$	17
m-Dinitrobenzol	±20	±1,6	±0,9	$1 \cdot 10^{-7}$	17
p-Dinitrobenzol	± 6,3	±1,5	±0,7	$5 \cdot 10^{-8}$	9
o-Nitralin	± 5,0	±1,3	±0,5	$5 \cdot 10^{-8}$	7
m-Nitralin	± 5,5	±1,4	±0,6	$5 \cdot 10^{-8}$	7
p-Nitralin	± 2,5	±1,0	±0,4	$1 \cdot 10^{-8}$	1,5
o-Nitrofenol	±10	±1,4	±0,5	$1 \cdot 10^{-7}$	14
m-Nitrofenol	±15	±1,4	±0,5	$1 \cdot 10^{-7}$	14
p-Nitrofenol	± 5,1	±1,3	±0,5	$5 \cdot 10^{-8}$	7
2,6-Dinitrofenol	± 2,6	±1,5	±0,5	$3 \cdot 10^{-8}$	6
2,4-Dinitrofenol	± 3,1	±1,6	±0,5	$5 \cdot 10^{-8}$	9
α	± 5,0	±1,3	±0,5	$1 \cdot 10^{-7}$	25 to 30

vizsgáló elektródot periodikusan polarizáljuk, pl. egy szinuszos változó feszültséggel, általában nem pontosan ugyanolyan mennyiségű depolarizátor redukálódik a katódos felciklusban, mint amennyi újraoxidálódik az azt követő anódos félciklusban; a különbség a töltésvándorlás kétféle irányhoz tartozó sebességi állandóinak eltérése és/vagy a depolarizátor oxidált, ill. redukált formája diffúziós állandóinak eltérése miatt lép fel. Így az eredménynek az oxidált és redukált forma elektród/oldat határfelületi koncentrációjának aránya



8. ábra. A Faraday-rektifikáció oka. E_m a közepes elektródpotenciál; $\Delta E_\sim$ a polarizáló váltófeszültség amplitúdója; ΔE_{FR} a Faraday rektifikációs feszültség; i_{FR} a Faraday rektifikációs áram; $i_\sim$ váltakozó áramkomponens

szerint kellene megváltoznia. E koncentráció váltakozásnak az E_m közepes elektródpotenciálnak a ΔE_{FR} rektifikációs feszültséggel való eltolódásához kellene vezetnie. Minthogy azonban a polarográfiában általában potenciálkontrollal, azaz beállított E_m közepes elektródpotenciállal dolgozunk, az utóbbi nem változhat, következésképpen az E_m-nek ΔE_{FR}-el való eltolódását kom-



9. ábra. A radiofrekvenciás polarográfia (RF polarográfia) elve. A a DME felülete; $t_{sw} = 1/450$ s a moduláló négyszöghullám frekvencia félperiódusának időtartama; t_R az i_{FR} regisztrálási időtartama minden négyszöghullám félperiódusban; t_s az az intervallum, amelyben a t_{sw} időtartam t_R intervallumában regisztrált i_{FR}-t mérjük és átlagoljuk (a t_s-nek a csepp élettartam utolsó szakaszába helyezése az A t_s alatti közel állandó értékét biztosítja). i_{FR} a Faraday rektifikáló áram; i_{CR} a kapacitív áramkomponens. V_A a nagyfrekvenciás feszültség amplitúdója (100 kHz-től 1,6 MHz-ig), E_m az egyenáramú emelkedő feszültség által meghatározott közepes elektródpotenciál

penzáló i_{FR} áramnak kell folynia. Másrészről a kettősréteg kapacitást leíró függvény nemlineáris jellege a Faraday-impedancia nemlinearitásához képest igen csekély. Következésképpen a kettősréteg kapacitással összefüggő i_{CR} rektifikációs áramkomponens rendszerint elhanyagolható, és a rektifikációs áramra specifikussá tett polarográfiás technika csupán virtuálisan és csak a kívánt i_{FR} Faraday-rektifikációs áram képét fogja regisztrálni.

Az előbbi elv alapján működik a radiofrekvenciás polarográfia (9. ábra), amelyet eredetileg G. C. BARKER dolgozott ki még 1958-ban [40, 41]. Ezt az

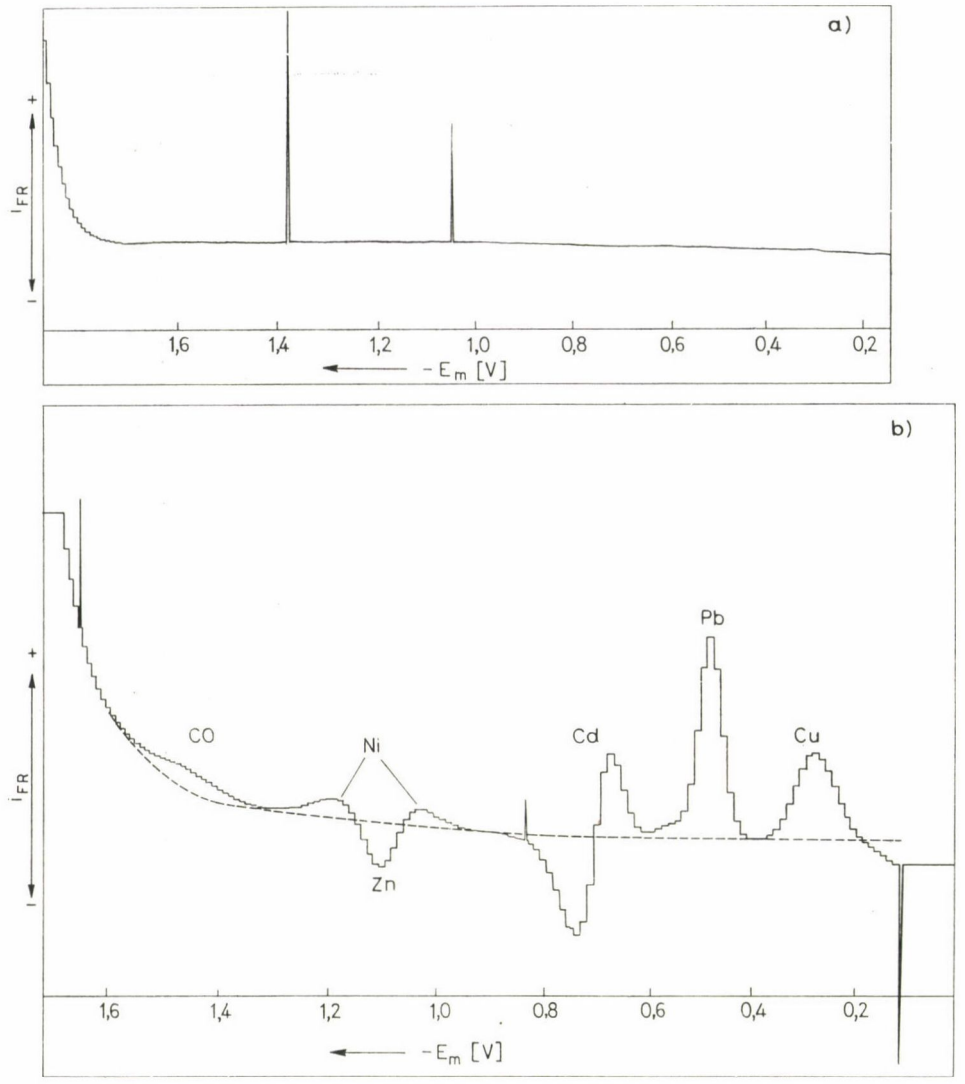
eljárást a Barker-elv alapján működő házi készítésű műszer segítségével alkalmazzuk; a készüléket műszerező csoportunk néhány vonatkozásban elektronikusan továbbfejlesztette [44]. A közepes elektródpotenciált (E_m) egy lassú és lineárisan növekedő egyenfeszültség állítja be. Erre szuperponolódik bizonyos időintervallumokban minden csepp élettartamának azonos időszakában, ami kvázi-konstans elektródfelületet biztosít, egy nagyfrekvenciás (100 kHz vagy annál nagyobb) és 10 és 100 mV között változtatható amplitúdójú színuszos váltóáram. Ezt a szuperponálást nem folyamatosan végezzük, hanem — a nagy frekvenciás amplitúdó-modulálásnak megfelelően — 225 Hz-es négyszöghullám frekvenciával, 1/450 sec-ig tartó nagyfrekvenciás „csomagok" formájában. Következésképpen az ezen nagyfrekvenciás periodikus polarizációból származó i_{FR} Faraday-rektifikációs áram 225 Hz-es modulációs frekvenciájú, és kisfrekvenciás váltóáram. Ezt az áramkomponenset elválasztjuk minden más áramösszetevőtől egy a Barker-féle négyszöghullám polarográf és a cella közé kapcsolt aluláteresztő szűrő segítségével. Az i_{FR} erősen függ mind az elektródreakció kinetikai paramétereitől (α, k_{ct}) [41—44], mind a depolarizátor adszorpciójától [49]. Ezt a tulajdonságot szimultán meghatározásoknál előnyösen fel lehet használni a minta oldatában levő depolarizátorok válaszgörbéinek hatékony megkülönböztetésére [49].

Az RF polarogramokat „tiszta" formában csak erősen reverzibilis elektródfolyamatok esetén kaphatjuk meg (10. ábra). Ekkor a válaszgörbék lefutása azonnal kimutatja, hogy másodrendű technikával dolgozunk, azaz olyan módszerrel, amely az $i—E$ görbe második deriváltján alapul.

Általában igen gyakran fellép bizonyos fokú irreverzibilitás vagy a depolarizátor némi adszorpciója az elektródon. Bár kevésbé érzékeny technikáknál egyik effektus sem érzékelhető a vizsgált koncentráció-szinten, az RF polarográfiában már eléggé egyoldalas hullámokhoz vezetnek a nulla vonal fölött vagy alatt. Példa erre az ólom adszorpciója és a Cu, Co, Zn és Ni redukciója során megfigyelt kinetikai hatások [50].

Valószínűleg a világon ma még egyedülálló a jülichi laboratórium, ahol kiterjedten alkalmaztuk ezt a nagy teljesítőképességű eljárást rutinszerű nyomelemzéseknél. Itt meg kell jegyezni még, hogy ezen némiképp komplikált polarográfiás eljárás lehetőségeinek hatékony kihasználása megköveteli az analitikustól, hogy olyan ismeretekkel rendelkezzék az elektrokémiai folyamatok kinetikájáról, amelyek lényegesen magasabb szintűek, mint az egyszerűbb eljárások, pl. a pulzuspolarográfia analitikai alkalmazásainál megkívánt kinetikai ismeretek.

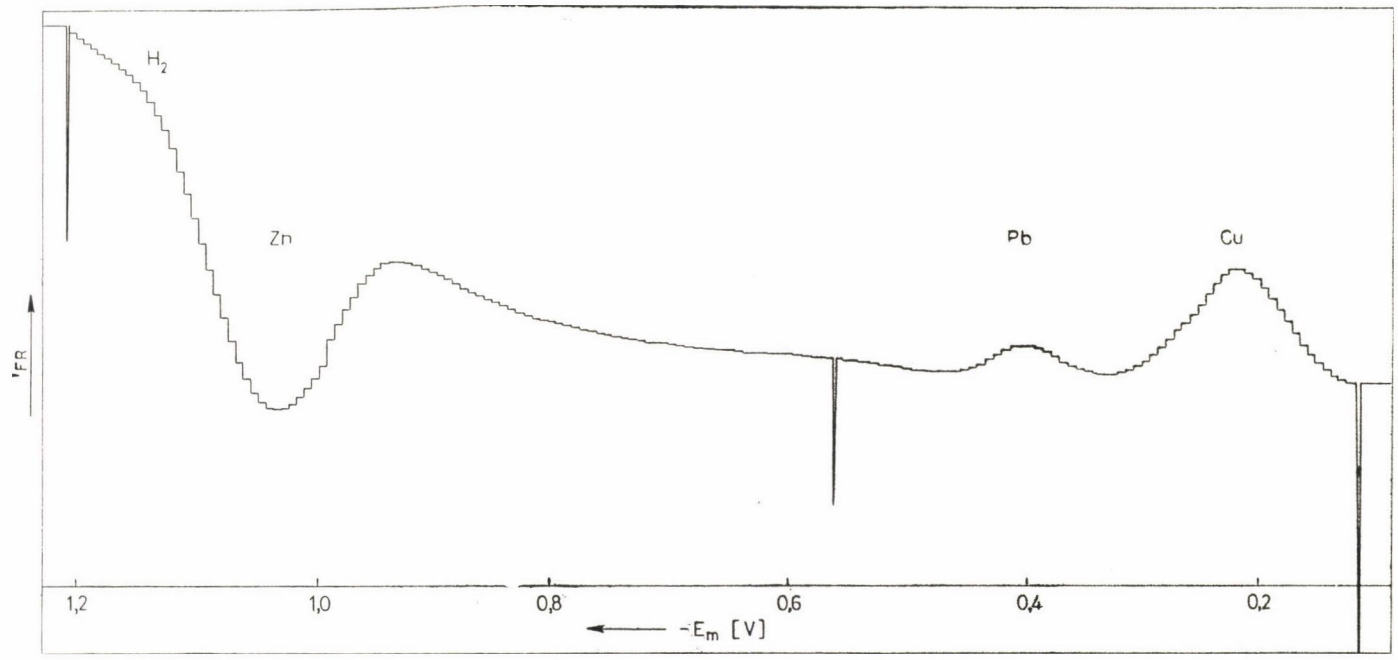
Először tiszta anyagok vizsgálatára mutatunk be egy példát. Egy ilyen igen fontos anyag, amelyet mint szerkezeti fémet és a vizsgálatokat megkönnyítő anyagot alkalmaznak a nukleáris kutatóreaktorokban, az alumínium vagy alumínium ötvözetek [50]. A 11. ábrán látható a Cu, Pb és Zn egyidejű meghatározása reaktor minőségű Al-ban RF polarográfia segítségével. A minta



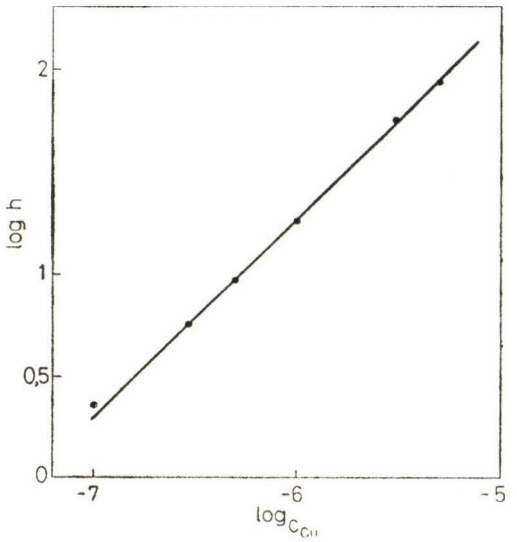
10. ábra. Egyidejű fémnyom-meghatározások RF-polarogramja. Felső rész: 0,3 mól KCl sima, megsavanyított vezető elektrolit, alsó rész: 0,32 ppm Cu^{2+}, 1,04 ppm Pb^{2+}, 0,56 ppm Cd^{2+}, 0,33 ppm Zn^{2+}, 0,29 ppm Ni^{2+}, 0,29 ppm Co^{2+}; 100 kHz érzékenység: 1/32, E_m versus* (a ppm az oldatra vonatkozik)

kezelése igen egyszerű és gyors. A mintát feloldjuk sósavas KCl oldatban, a pH-t sósavval 2,8-ra állítjuk be, levegőtlenítünk és felvesszük a polarogramot. A nagy Al felesleg (0,1—0,7 mól) nem zavar. A 12. ábrán látható egy lineáris kalibrációs görbe a Cu meghatározásához 10^{-5} és 10^{-7} mól között.

Az elérhető kimutatási határok (l. 3. táblázat) csupán $\pm 10\%$-os standard eltérést mutatnak. 10^{-6} mólnál, amely a meghatározhatósági határnál 20—100-



11. ábra. Reaktor-tisztaságú alumíniumban levő fémnyomok RF-polarográfiája. 0,3 mól KCl; $5 \cdot 10^{-4}$ mól HCl; 83,5 ppm Cu, 17,6 ppm Pb, 83,5 ppm Zn; 100 kHz; érzékenység: 1/16 E_m versus* (a ppm az Al matrixra vonatkozik)



12. ábra. Al-ötvözetekben található Cu RF-polarográfiás meghatározásának kalibrációs görbéje. 0,1 mól $AlCl_3$, 1 mól KCl, pH 2,82, *h* a csúcsmagasság

3. táblázat

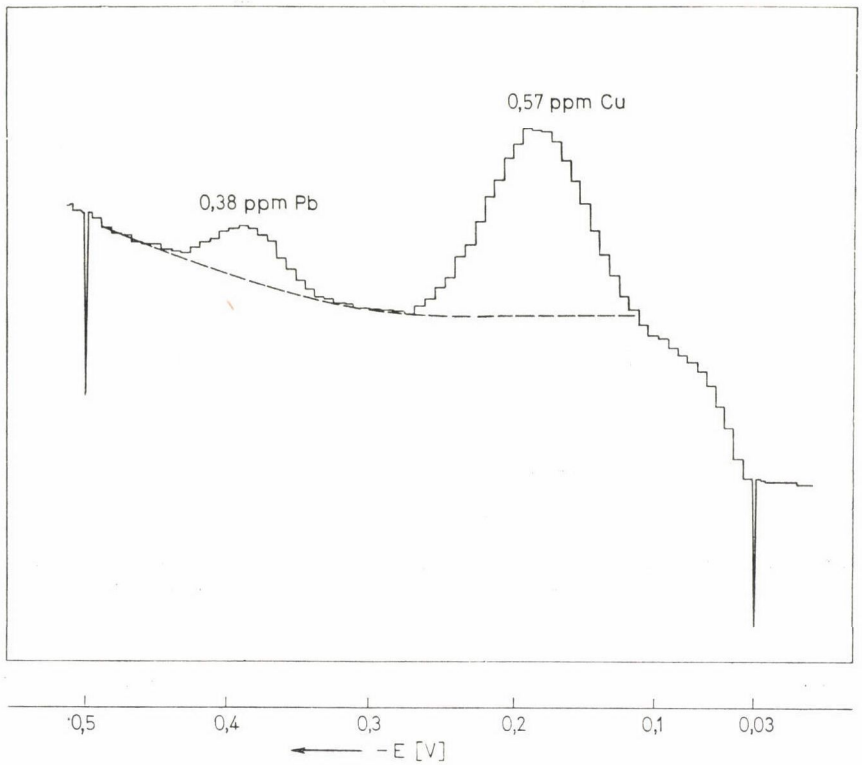
Kimutatási határok és standard eltérések az RF-polarográfiában reaktor-típusú Al ötvözetekben található fémnyomok esetén

Elem	Kimutatási határ 0,1 mól $AlCl_3$ + 1 mól KCl-ban standard eltérés ± 10%	Standard eltérés $C = 1 \cdot 10^{-6}$ mól esetén
Cu	$5 \cdot 10^{-8}$ mól	±0,5%
Pb	$1 \cdot 10^{-8}$ mól	±0,4%
Cd	$3 \cdot 10^{-8}$ mól	±0,5%

szor nagyobb koncentrációszintnek felel meg, a standard eltérés eléri a határértéket.

A következő, 13. ábrán Cu és Pb nyomelemzése látható Si félvezetőben. A felület éterrel és alkohollal történő letisztítása után 1 g Si-t felaprítottunk és feloldottunk HNO_3, CH_3COOH és HF elegyében. A Si eltávolítására többször szárazra pároltuk, a maradékot vizes KCl oldatban feloldottuk, aliquot részt vettünk belőle, levegőtlenítettük, majd polarografáltuk. A hiba ±3%-nak és a meghatározhatósági határ 20 ppb-nek adódott Cu-ra és Pb-ra.

Most bemutatunk egy példát a mikroanalízisek témaköréből (l. 14. ábra). Aktivációs analízishez kellett a neutronfluxus próbákban a Mn tartalmat pontosan meghatározni [50]. 10 mg-nál kevesebb minta állott rendelkezésünkre. A Mn(IV) oxidációja után $3 \cdot 10^{-8}$ mól Mn^{4+} vagy $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ μg/ml mangánkoncentrációt tudtunk meghatározni mindössze ±1%-os hibával. Viszont

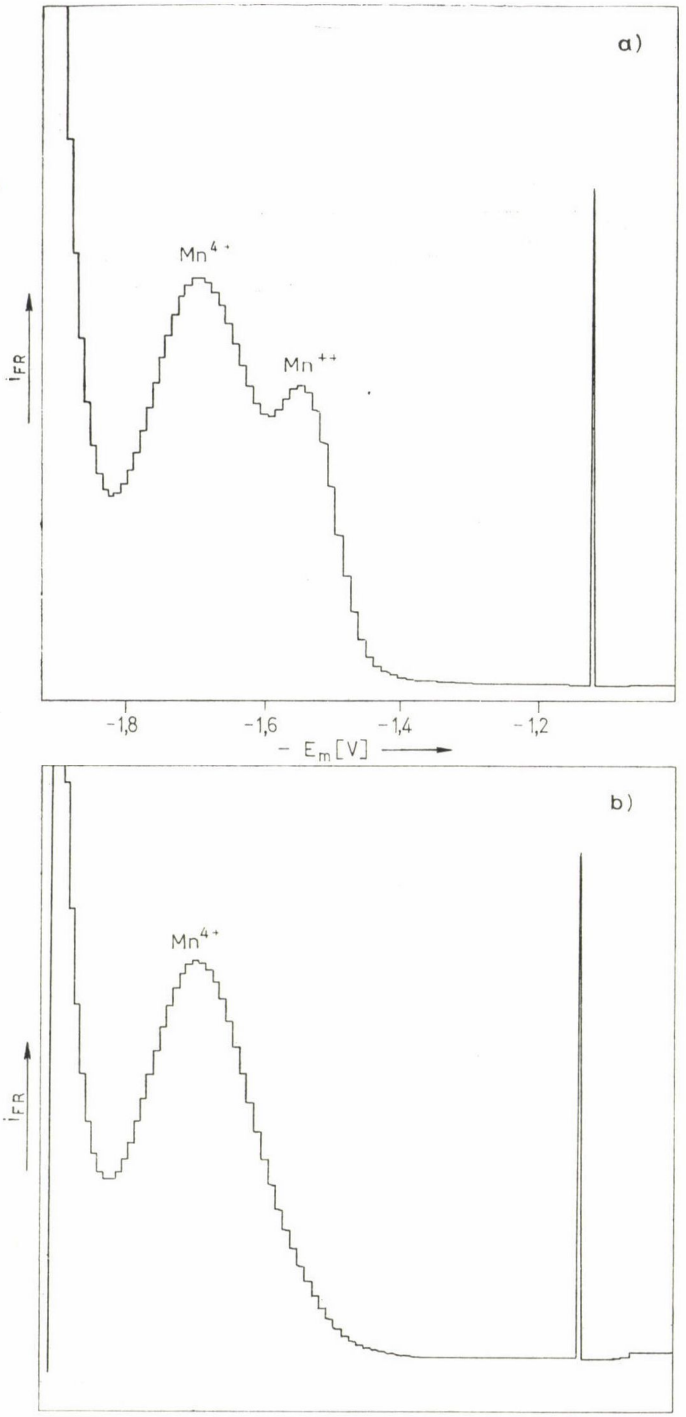


13. ábra. Si félvezetőben levő fémnyomok RF-polarográfiája. 0,5 mól KCl; 100 kHz, érzékenység 1/2

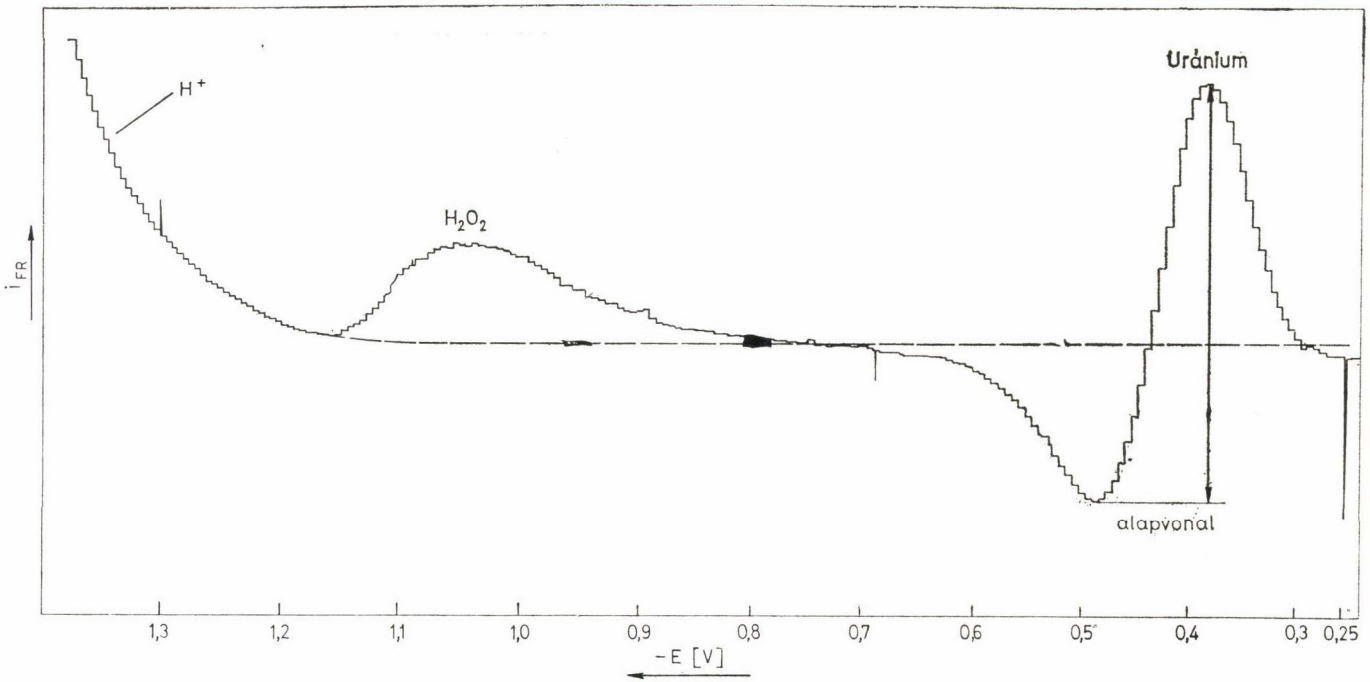
a Mn^{2+} meghatározás érzékenysége 300-szor kisebb, mivel a Mn mindkét oxidációs foka közötti felbontás igen lényegesen nagy.

Egy további példa a mikroanalízisre az U(VI) meghatározás alkálifluoridok olvadékaiban, fluortartalmú olajokban, hamukban és ásványokban őrlés után, az olvadékból történő meghatározás módszerét alkalmazva [51]. F^- ionok jelenléte és a 10^4 vagy 10^5-szörös Th és Zr felesleg nem zavar. Ezek az anyagok a spektrofotometriában erősen zavarnak. Az RF polarográfia alkalmazása során a mintákat közvetlenül feloldhatjuk és acetát pufferban polarografálhatjuk (15. ábra). 20 mg-os mintákban 25 ppm U-t határoztunk meg $\pm 20\%$-os hibával, míg 100 ppm U meghatározásánál $\pm 3\%$-osra csökkent a hiba. Ha 1 ml-es mikrocellát alkalmazunk, az ehhez szükséges minta mennyiségét 0,1 mg-ra csökkenthetjük. Ha Pb a nyomelem szint fölött van jelen, azt EDTA-val maszkírozni kell.

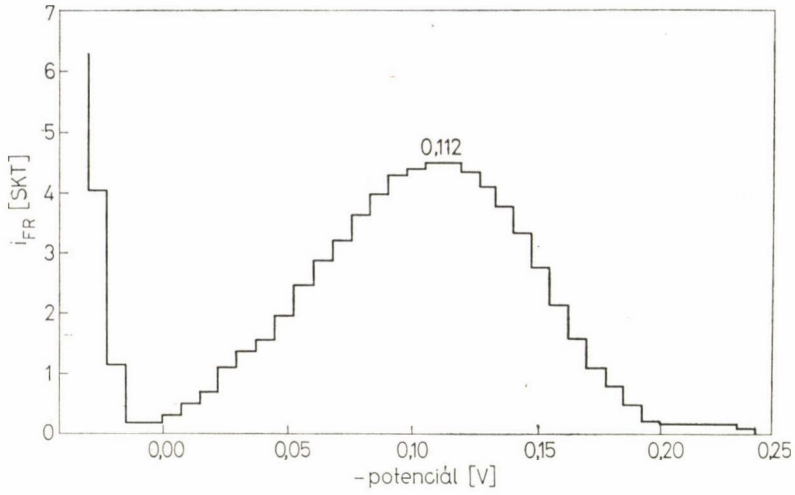
Az utóbbi időben egy igen eredményes eljárást fejleszthettünk ki a Th közvetlen meghatározására [52]. Az eriokrómfekete B-vel történő komplexképzés után — tartarát pufferben — 0,1 V-nál igen jó, a Th-festék komplex



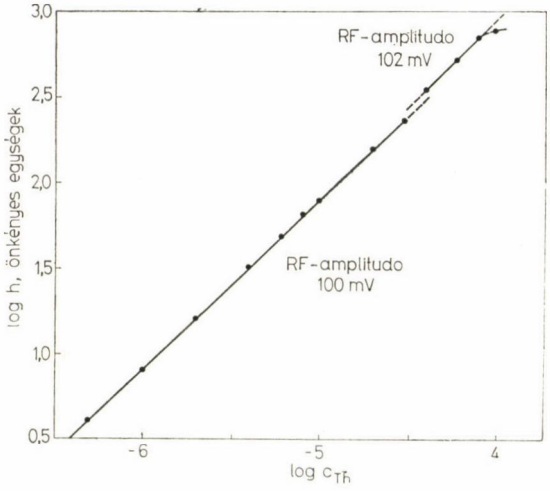
14. ábra. Mn-mikroanalízis RF-polarográfiája. *a)* $1 \cdot 10^{-5}$ mól Mn^{2+}, $3 \cdot 10^{-8}$ mól Mn^{4+}; *b)* $3 \cdot 10^{-8}$ mól Mn^{4+}, 0,3 mól KCl; 100 kHz; érzékenység: 1/16;



15. ábra. U^{VI} **RF polarográfiája 1 mól** CH_3COOH **+ 1 mól** CH_3COONH_4**-ban 100 kHz érzékenység**



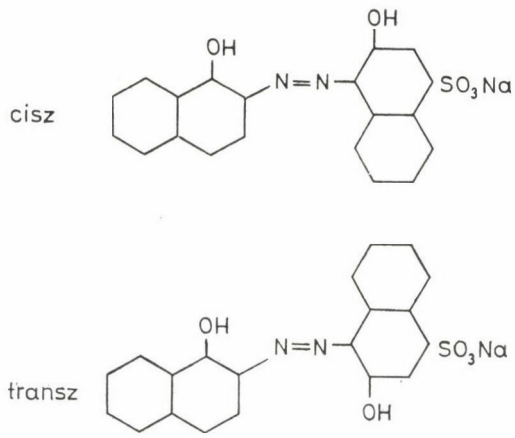
16. ábra. A Th-eriokrómfekete-B-komplex RF-polarogramja tartarát pufferben



17. ábra Th-festék-komplex RF polarográfis kalibrációs görbéje tartarát pufferben

redukálásának megfelelő válaszgörbét kapunk (16. ábra). A kalibrációs görbe (17. ábra) $3 \cdot 10^{-7}$—$3 \cdot 10^{-4}$ móI között lineáris, a hiba 0,1 μg Th/ml esetén $\pm 20\%$; 1 μg Th/ml-esetén $\pm 3\%$ és végül magasabb Th-koncentrációknál $\pm 1\%$-nál kisebb. 50-szeres U többlet nem okoz zavart. A meghatározás optimális pH tartománya 10,7—11,8 között van. Kimutatható, hogy a Th-festék-komplex maximális koordinációs száma 4, és hogy a központi atom és a 4 festék ligandum közötti kölcsönhatás transz-konfigurációban érvényesül a ligandumok egy-egy hidroxil-csoportján keresztül (18. ábra).

A példák sorát folytathatnánk. Úgy tűnik azonban, hogy az eddig ismertetettek elegendők ahhoz, hogy képet adjunk a vizsgált modern polarográfiás eljárások analitikai kémiai lehetőségeiről. Meg kell még jegyezni, hogy a beruházási költségek megtérülése a modern polarográfiás berendezéseknél előnyös, összehasonlítva más modern nem elektrokémiai analitikai eljárások műszerezettségével. Ezek a polarográfok azonban nemcsak hatékony analitikai eszközök. Nagy lehetőségeket kínálnak a fizikai kémiai vizsgálatokhoz is, mint pl. az elektródreakciók kinetikájának és gyors homogén kémiai reakciók oldatban történő vizsgálatánál, valamint az elektród/oldat határfelületen lejátszódó



18. ábra. Th-festék-komplex ligandum-izomerjeinek szerkezete

adszorpció tanulmányozásánál az alkalmazott elektrokémia területén és a növekvő fontossággal bíró bioelektrokémia új területeinek alapkutatási vizsgálatainál is.

*

Ezen alkalmazások bemutatására röviden ismertetem az intézetemben az utóbbi években elért kutatási eredményeket.

A karboxilsavak vizes elektrolitjaiban lejátszódó disszociációs és rekombinációs jelenségek protonátadási folyamatainak igen nagy jelentősége van a kémia és az élettani tudományok sok területén, ezért e folyamatok kinetikáját, termodinamikáját és mechanizmusait széleskörűen tanulmányoztuk [53, 54]. Ezek a reakciók valójában igen gyorsak, a disszociációs fok felezési ideje a 10^{-8}—10^{-5} sec tartományba esik. A disszociációs és rekombinációs sebességi állandók meghatározása az oldatban analitikai szempontból a reagenskoncentráció igen rövid idő alatti meghatározásától függ.

Ezeket a kérdéseket relaxációs eljárásokkal közelítik meg. A disszociációs egyensúlyt igen gyorsan megbontják és vagy a visszaalakuláshoz szükséges

relaxációs időt mérik, vagy azt a disszociációs sebességet, amely ahhoz szükséges, hogy adott időintervallumra, pl. a feszültségimpulzus időtartamára, az egyensúlyi perturbáció bizonyos stacionér fokát biztosítsa. Polarográfiás eljárások alkalmazása esetén rendszerint az utóbbi módszert választják [53].

Mi egy speciális (High Level Faradayic Rectification — HLRF: magas szintű Faraday-rektifikációs) polarográfiás eljárást alkalmazunk, amelyet BARKER és a szerző fejlesztett ki 1962-ben Harwellben [53, 55, 59, 62].

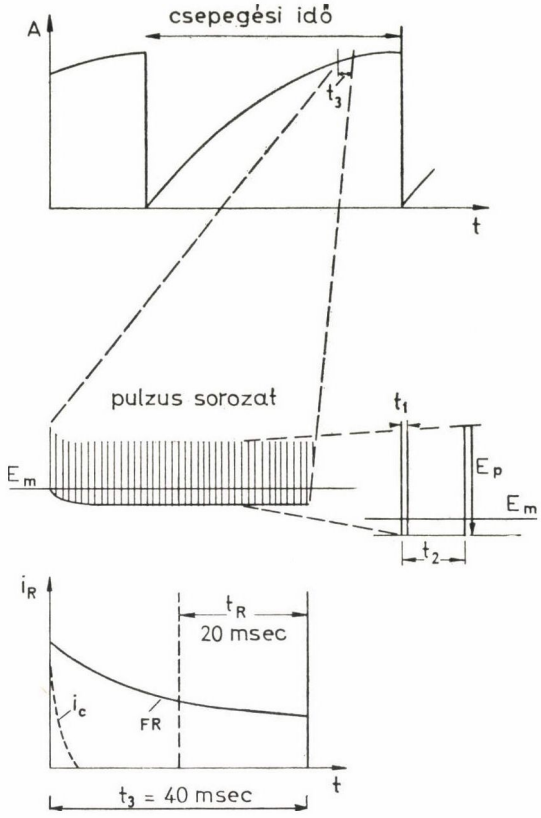
Később a szerző intézetében elkészítették a műszer egy valamelyest javított változatát [56].

Az oldat HA karboxilsav tartalma kb. $5 \cdot 10^4$ mól. A karboxilát anion (A^-) koncentrációját 10^{-2} móltól 10^{-1} mólig változtattuk. Ez a 20—200-szoros felesleg a rekombinációs folyamatot pszeudo-elsőrendű reakcióvá teszi. Segédelektrolitként 1 mólos LiCl oldatot alkalmaztunk. Ez a nagy inert só koncentráció nemcsak az oldat kielégítően alacsony ohmikus ellenállását biztosítja — ami a vizsgáló elektród kellően gyors polarizációjához szükséges —, hanem az ionerősséget is beállítja az oldatban, és determinálja a kettősréteg diffúziós részének effektív vastagságát is. Nem kevert oldatokkal dolgozunk, így az elektród felé irányuló tömeg transzport csak a diffúzió hatására történik. A sav (HA) disszociációs egyensúlyának megbontását a higanyon történő hidrogénfejlődés kettős elektródreakciójában résztvevő H^+ eltávolításával érjük el a következő séma szerint:

$$HA \underset{kr}{\overset{kd}{\rightleftharpoons}} H^+ + A^-$$

$$H^+ + e^- \longrightarrow \frac{1}{2} H_2$$

A csepegő higanyelektródot egy rövid, 40 msec-os időintervallumban polarizáljuk (l. 19. ábra) minden csepp élettartamának ugyanabban az időszakában egy négyszög alakú feszültség-impulzus sorozattal, felhasználva a töltés injektálás polarizációs elvét [41], amelyet a coulosztatikus technikában is alkalmaznak [43]. Minden pulzus t_1 időtartama 0,7 és 10 sec között változtatható. A pulzus ismétlődésének t_2 ideje rögzített, 1 ms. Az E_p amplitúdó nagy és 0,8-tól 1,3 V-ig változik. A BARKER által bevezetett töltés injektálási elv [41] felhasználásával a kettősréteg kapacitás töltéssűrűsége 0,1 μsec vagy annál rövidebb idő alatt megváltoztatható és ezért a t_1 pulzusidőtartam 1 μsec vagy hosszabb idő alatt az elektród/oldat határfelületen fellépő potenciálkülönbség változása négyszögimpulzus alakúvá tehető. Az E_m közepes elektródpotenciált, amelyre a pulzussorozat szuperpónálódik, olyan pozitív értéken tartjuk, amelynél nincs elektródreakció. Kizárólag minden impulzus t_1 időtartamára toljuk az elektródpotenciált a hidrogénfejlődés tartományába. Következésképpen a karboxilsav disszociációs egyensúlyát minden pulzus

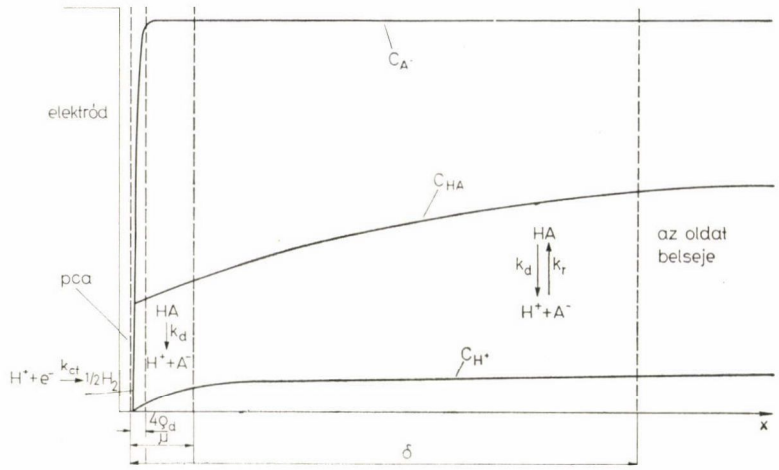


19. ábra. A HLFR-polarográfia elve.

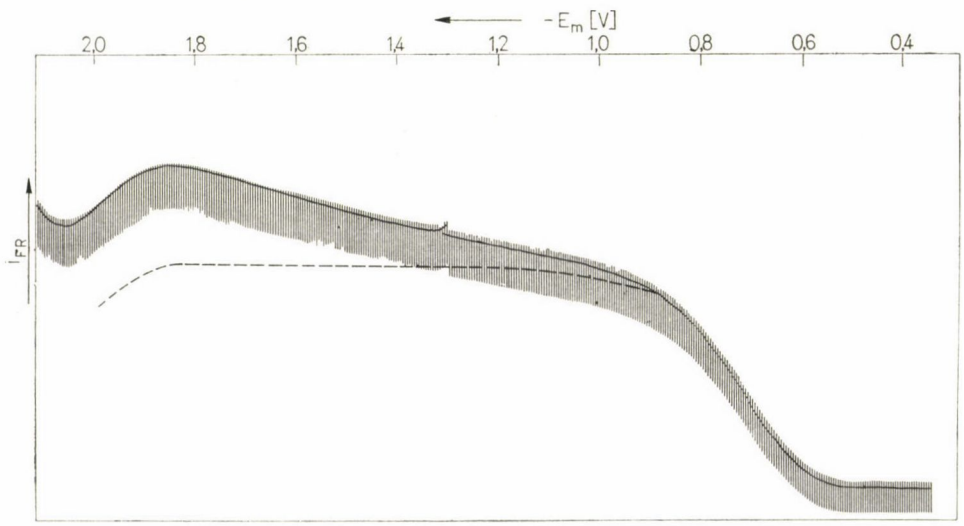
t_3 a pulzussorozat időtartama az egyes cseppek élettartama alatt (ha a t_3 — t a csepp élettartamának utolsó szakaszába toljuk, a csepegő higany elektród (DME) A felületét t_3 alatt virtuálisan állandónak tekinthetjük). t_1 a pulzus időtartama (0,7—10 μs); t_2 a pulzusok ismétlődési ideje (1 ms); t_R a t_3-beli azon regisztrációs intervallum (20 ms), amely alatt az i_{FR} átlagos értékét mérjük és regisztráljuk (az i_{FR} regisztrálásának a t_R időre való korlátozása biztosítja, hogy az elektród E_m közepes potenciáljának újrabeállítása miatt keletkező átmeneti kapacitív áramkomponens eliminálódik). E_p az egyes t_1 pulzus időtartamok alatti elektródpotenciál kitérés.

időtartama alatt csak nagyon rövid ideig pertubálja az elektródreakció H^+-ion fogyasztása. Ez minden pulzus időtartama alatt a disszociációs egyensúly stacionér pertubálásához vezet a csepegő higanyelektródot körülvevő reakciós rétegben (20. ábra). A reakciós réteg vastagsága az A^- karboxilát anion beállított koncentrációjától függően 20—40 Å között van.

Ahhoz, hogy eliminálju a pulzuspolarizáció által szükségszerűen létrehozott, meglehetősen nagy kapacitív áramkomponenst, csak a pulzussorozatokkal létrehozott fent leírt periodikus polarizáció révén keletkező Faraday-rektifikációs komponenst regisztráljuk. Látszólag klasszikus lefutású HLFR polarogramokat kapunk, ezek azonban a μsec nagyságrendű polarizációs időknek felelnek meg (21. ábra). Ha az átlagos, az oldat belsejében fennálló ion-



20. ábra. Az egyes t_p pulzusidőtartamok alatt a teszt-elektród közelében fellépő viszonyok a HLFR-polarogram határáramának potenciáltartományában, a reagensek vázlatos koncentráció-profiljaival. A HA és A^- legszorosabb közeledésének a diffúz kettősréteg $4\varrho_d$ effektív vastagsága; $\mu = \left(\frac{D_{H^+}}{k_c C_{A^-}}\right)^{1/2}$ a reakciós réteg vastagsága; $\delta = (\pi D_{HAeff} t)^{1/2}$ a diffúziós réteg vastagsága x a pca-tól való távolság



21. ábra. A ciklopropánsav HLRF-polarogramja; C_{HA} $1 \cdot 10^{-3}$ mól; C_{A^-} $1 \cdot 10^{-2}$ mól; 1 mól LiCl; t_1 2,5 μs; E_m versus Ag/AgCl (a pontozott görbét a Li^+ töltés elvesztésének korrekciója után kaptuk, azonos körülmények között 1 mólos LiCl vak oldatra nyert HLFR-polarogrammal)

erősség mellett a K_c egyensúlyi állandó ismert, vagy meghatározzuk azt a határáramok EME méréseiből, a k_d és k_r disszociációs, ill. rekombinációs sebességi állandók kiszámíthatók úgy, mint a diffúziónak tulajdonítható tömegtranszport összetevői, amelyeket a Fick-törvény segítségével különböztethetünk meg egymástól [53]. Alapvető előfeltétel, hogy a t_1 pulzus-időtartamot megfelelően rövidnek válasszuk ahhoz, hogy a határáramot és így a teljes reakció sebességet ne teljesen a diffúzió, hanem részben a HA disszociációs sebessége szabja meg. A sebességi állandókra kapott értékeket korrigálni kell a disszociációs erőtér effektus miatt, amelyet a nagy elektromos térerő hoz létre; ez a térerő a reakciós réteg azon részében lép fel, amely megegyezik az elektród közelében levő kettősréteggel; a korrekció egyúttal más kettősréteg effektusok miatt (ψ effektusok) is szükséges. Kialakítottunk egy megbízható korrekciós módszert, amely csak kísérleti adatokra támaszkodik, de független a specifikus kettősréteg modellektől. Így végül megkapjuk a k_d és k_r azon alapvetően érdekes értékeit, amelyek az oldatban érvényesek a vezető elektrolit által beállított ionerősségnél [53, 57].

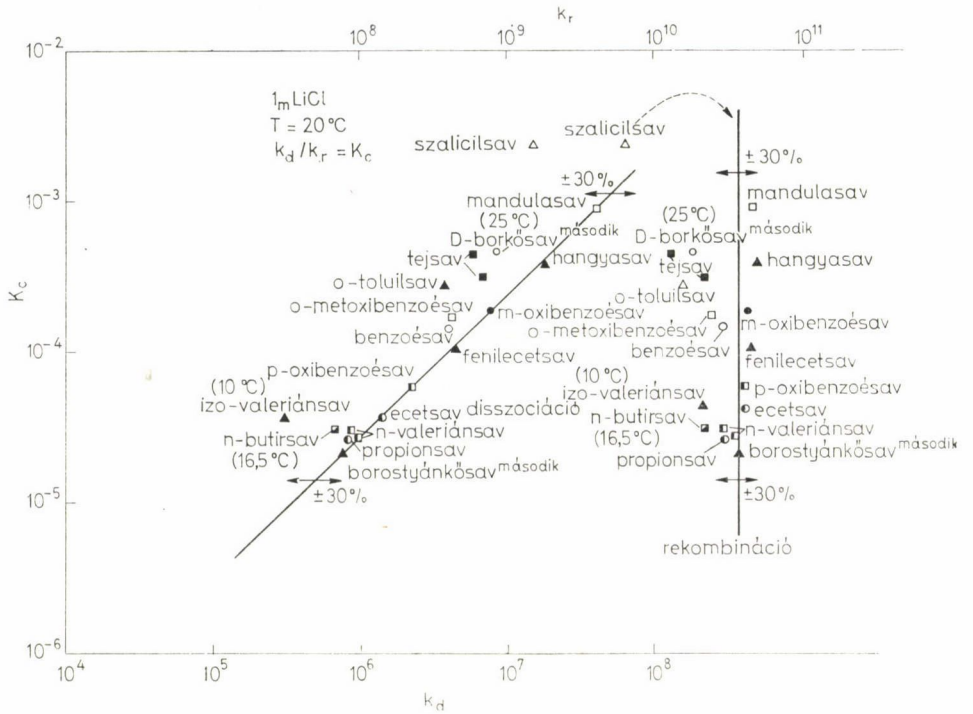
A 4. táblázatban több karboxilsav sebességi állandóira kapott értékek találhatók 1 mólos LiCl-ban 20 °C-on, ezeket csaknem mindet mi határoztuk meg elsőként [53, 54, 58, 59, 60, 61].

4. táblázat

Karboxilsavak 1 mólos LiCl-ban 20 °C-on mutatott disszociációs és rekombinációs sebességi állandói és egyensúlyi állandói

Sav	k_d 10^6 sec^{-1}	k_r 10^{10} liter/mól · sec	K_c 10^{-4} mól/liter	
Hangyasav	18,00	4,75	3,780	
Ecetsav	1,39	3,80	0,367	
Propionsav	0,82	3,10	0,265	
n-Valeriánsav	0,87	2,90	0,300	
n-Valeriánsav	0,96	3,50	0,272	
Benzoesav	4,00	2,84	1,410	normális
m-Hidroxibenzoesav	7,70	4,21	1,830	viselkedés
p-Hidroxibenzoesav	2,27	3,95	0,575	
Fenilecetsav	4,48	4,37	1,025	
Mandulasav	40,90	4,51	9,050	
Borostyánkősav (második lépés)	0,77	3,66	0,211	
Tejsav	5,90	1,32	4,470	
Tejsav	6,90	2,23	3,100	intramolekuláris H-hidak
D-Borkősav, 25 °C	8,50	1,84	4,630	
Szalicilsav	15,10	0,64	23,600	
o-Metoxibenzoesav	4,25	2,44	1,740	
n-Butirsav 16,5 °C	0,67	2,20	0,305	γ-alkileffektus
izo-Valeriánsav, 10 °C	0,30	0,85	0,359	
o-Toluolsav	3,82	1,38	2,760	

A 22. ábra kétszeres logaritmikus diagramon ábrázolja a k_d és k_r sebességi állandókat a megfelelő K_c disszociációs egyensúlyi állandó függvényében, ahol mind a K_c, mind a k_d és k_r az inert só (1 mólos LiCl) által az oldatban beállított ionerősséghez tartozik. A kapott görbe termodinamikailag a ΔG^0 disszociációs standard szabadentalpia és a $\Delta G_d^{\ddagger}$ disszociációs, ill. $\Delta G_r^{\ddagger}$ rekombinációs standard aktivációs szabadentalpia közötti összefüggésnek felel meg. A szabad-

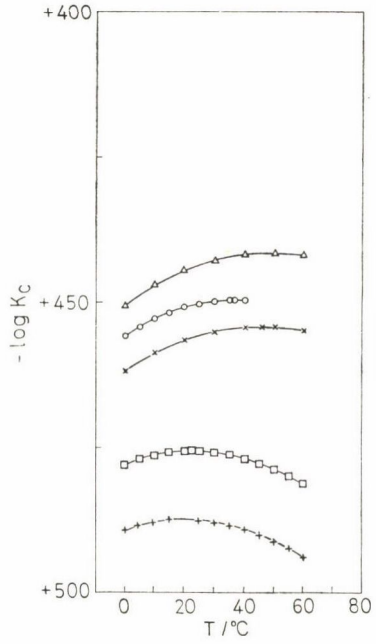


22. ábra. A k_d disszociációs és k_r rekombinációs sebességi állandók kétszeres logaritmikus diagramja a K_c egyensúlyi állandó függvényében

entalpiák ezen lineáris összefüggéséből fontos következtetéseket vonhatunk le arra a hatásra vonatkozóan, amelyet a sav szerkezete, az oldott anyag és oldószer közötti kölcsönhatások és az ionok között fellépő erők gyakorolnak a karboxi sav disszociációjának és rekombinációjának mechanizmusára és kinetikájára [53, 54]. Minthogy ezen reakciótípusnál a rekombinációt mindig a diffúzió határozza meg, a k_r rekombinációs sebességi állandóra mindig ugyanazon értéket kapjuk, a k_d disszociációs sebességi állandó és a K_c egyensúlyi állandó pedig arányos egymással.

A $-\lg K_c$ hőmérsékletfüggésére parabolikus görbét kapunk; a K_c egyensúlyi állandó negatív logaritmusának maximuma az oldatban beállított ion-

erősség függvénye (23. ábra). Míg ez a szélsőérték közönséges karboxilsavakra tiszta vízben [62, 63] 20 °C körül van, addig LiCl 1 mólos vizes oldatában ez az érték 50 °C körüli hőmérsékletekig tolódik el, amint azt újabban kimutattuk [54, 60, 61]; a K_c hőmérsékletfüggését precíziós módszerrel, EME-mérésekkel végeztük folyadék áramkulcs nélküli cellákban. A $-\lg K_c$ ezen hőmérséklet-függéséből származó alapvető eredmény az a szembeszökő tény, hogy egy karboxilsav a maximum előtt a hőmérséklet növekedésével kevésbé stabillá,



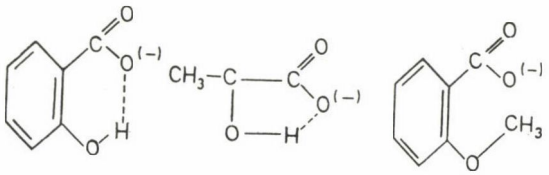
23. ábra. Karboxilsavak egyensúlyi állandója negatív logaritmusának hőmérsékletfüggése. + propionsav tiszta vízben; □ ecetsav tiszta vízben; × propionsav 1 mólos LiCl-ban; ○ ecetsav 1 mólos NaCl-ban; △ ecetsav 1 mólos LiCl-ban

azaz egyre savasabbá válik, és a maximum után stabilitása nő, azaz savassága csökken. Ez a disszociációs folyamat során a reagensek (HA, H^+ és A^-) oldott anyag—oldószer kölcsönhatásának tulajdonítható [53, 54, 63]. Termodinamikailag ez a viselkedés a disszociációs folyamatra és így a karboxilsavak vizes oldatainak savasságára nézve az entrópia fontosságát hangsúlyozza ki. A Gibbs—Helmholtz-egyenletnek megfelelően ($\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$) a karboxilsavak disszociációja esetén az egész 0°-tól 60 °C-ig terjedő hőmérséklet-tartományban (és 1 mólos alkáli halogenid oldatok esetén magasabb hőmérsékletig is) a ΔH^0 a $\Delta G^0 = -R \cdot T \cdot 2{,}3 \cdot \lg K_c$ értékhez 35% alatt marad, és elhanyagolható nagyságúra csökken a $-\lg K_c$ hőmérsékletfüggvényének maximum tartományában. Ily módon a reakció $-\Delta S^0$ entrópia csökkenésének

mértéke alapvető hatással van a disszociációra, és így a vizes karboxilsav oldatok savasságára (a $-\Delta S^0$ entrópiacsökkenés arra a disszociációs folyamatra jellemző, amelynek során a semleges HA savrészecske két ellentétes töltésű — H^+ és A^- — ionos disszociációs termékre szakad, amelyek maguk körül elsődleges hidrátburkot képezve ily módon növelik az oldott részecskék — környező víz rendszer rendjét). Amint azt a 22. ábra mutatja, a $-\Delta S^0$ érték a megfelelő sav kémiai összetételétől függ, és így a $-\Delta S^0$ jelentős mértékben függ azoktól az induktív és mezomer effektusoktól, amelyek meghatározzák a savmolekulában az elektronelosztást; az utóbbi nagymértékben felelős az oldott anyag — oldat kölcsönhatásáért, és így a HA savmolekula és a megfelelő A^- karboxilát amion hidratációjáért [53, 54, 64]. Minél közelebb van a hőmérséklet a $-\lg K_c$ — hőmérséklet függvény maximumához (l. 23. ábra), a lineáris szabadentalpia összefüggés annál inkább lineáris entrópiaösszefüggéssé redukálódik; a lineáris szabadentalpia összefüggés a reakció szabadentalpia és a disszociációs és rekombinációs lépés aktivációs szabadentalpiái között áll fenn: $\Delta G_d^{\ddagger} = \Delta G_r^{\ddagger} + \Delta G^0$; ezt a 22. ábra diagramja érzékelteti; a $\Delta S_d^{\ddagger} = \Delta S_r^{\ddagger} + \Delta S^0$ lineáris entrópia összefüggés úgy jön létre, hogy a maximumban $\Delta H^0 = 0$ és $\Delta H_d^{\ddagger} = \Delta H_r^{\ddagger}$. Minthogy a rekombinációs lépés sebesség meghatározó folyamata a diffúzió, az összes savra azonos k_r, és így $\Delta H_r^{\ddagger}$, ill. $\Delta S_r^{\ddagger}$ értéket kapunk. Az, hogy a disszociáció sebességének meghatározója döntően az entrópiaváltozás, nem csupán a karboxilsavakra korlátozódik, hanem általában érvényesnek mondható, ha egy részecske két olyan termékre disszociál, amelyek hidratálódása különböző; ezt fémkomplexekre vonatkozó eredményeink mutatják [54, 65]. Karboxilsavak esetén a 22. ábra alapján arra következtethetünk, hogy valamely sav annál erősebben és gyorsabban disszociál ($k_d = k_r \cdot K_c$), minél kisebb a ΔS^0, azaz minél kisebb a két fokozat rendje közötti különbség. (Az első fokozat a „HA + környező víz dipólusok", a második pedig a „$H^+ + A^-$ + környező víz dipólusok" rendszer; az utóbbi fokozat általában bizonyos növekedést idéz elő a rendszer rendjében, a disszociációs termékek körüli hidrátburok képződése révén.) Ez az általános eredmény jól egyezik azzal az általánosan megfigyelt tendenciával, hogy a karboxilsavak annál erősebben és gyorsabban disszociálnak, minél inkább hidrofil jellegűek.

Sok karboxilsav mutat a 22. ábra diagramjainak megfelelő viselkedést, vannak azonban egyes típusok, amelyek ettől jellegzetes módon eltérnek. Ezideig három ilyen típust tudtunk megkülönböztetni.

Az első csoportba [53, 54, 59] tartozik a szalicilsav, a tejsav és a borkősav. Ezen α-hidroxil savak esetében a rekombinációt fékezik az OH csoportok és a karboxilát csoport között kialakuló intramolekuláris hidrogénhíd kötések. Ha az intramolekuláris hidrogénhíd létrejött, nincs rekombinációra lehetőség, mivel ezután a protonálódáshoz szükséges, bizonyos számú vízmolekulán keresztül létrejövő intermolekuláris hidrogénhíd rendszer nem képes a karbo-



24. ábra. A szalicilát és laktát anion szerkezete zárt intramolekuláris hidrogénhíddal és az orto-metoxi-benzoát anion szerkezete, amelyben intramolekuláris hidrogénhíd keletkezése nem lehetséges

xilát amionhoz kapcsolódni (24. ábra). Ha összehasonlítjuk a $k_{r_{(n)}}$ normális értéket a $k_{r_{(i)}}$-vel, mely a karboxilát amiont intramolekuláris hidrogénhídkötésben tartalmazó savakra vonatkozik, meghatározhatjuk az intramolekuláris hidrogénhidak K_S stabilitási állandóját a következő összefüggés alapján:

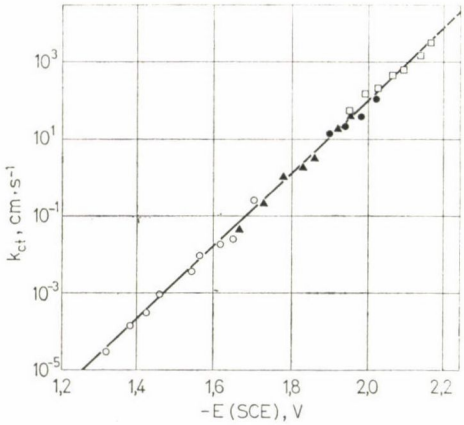
$$k_{r_{(i)}}/k_{r_{(n)}} = K_S \,.$$

A normális viselkedéstől eltérő 2. típusra példa az izovaleriánsav. Ennél mind a disszociáció, mind a rekombináció gátolt. Ez a sav vízben olyan térszerkezetre törekszik, amely a hidrofób alkilcsoportokat γ-helyzetbe viszi közel a karboxil funkciós csoporthoz. Ezek a hidrofób alkilcsoportok azután a karboxilcsoportot körülvevő víz lokális szerkezetének bizonyos merevséget kölcsönöznek, és ezen effektusok a disszociációban és rekombinációban lejátszódó protonátadás sebességének csökkenéséhez vezetnek [53, 54, 59].

A 3. típusra példa a cikloalifás karboxil- és acetilsavak [60, 61]. Ezeknél a sebességi és egyensúlyi állandók értékei lehetővé teszik a savnak vizes oldatban való kedvező térszerkezeti elrendeződését. Egy olyan térszerkezetű sav, amelyben a karboxilcsoport axiális helyzetben van és ciklikus alifás csoport árnyékolja, mindig lassabban disszociál és rekombinálódik, mint egy ciklikus sav, amely a karboxilcsoportra nézve könnyen ekvatoriális elrendeződést alakít ki; így a karboxilcsoport minden irányból jól hozzáférhetővé válik a vízzel mint oldószerrel létrejövő kölcsönhatások számára, ez pedig előfeltétele az akadálytalan protontranszfernek. Mindamellett a ciklikus savak ekvatoriális elrendeződés mellett is mutatnak erősségbeli és disszociációs sebességbeli egyéni eltéréseket; ezek megfelelnek azon gátlás mértékének, amelyet az alifás gyűrű idő-átlagban a karboxilcsoport forgására gyakorol.

A HLFR technika igen alkalmas gyors töltésátadással járó reakciók kinetikájának tanulmányozására is [66]. Jellemző példa erre a higanyelektródon történő hidrogénfejlődés tanulmányozása. Kimértük erre az elektródfolyamatra a k_{ct} (potenciál-függő) töltésátadási sebességi álladókat 5000 cm · ·sec^{-1}-ig és olyan lineáris Tafel-összefüggést tudtunk biztosítani 30 000 cm · · sec^{-1}-ig, amely $-2{,}2$ voltos elektródpotenciálnak felelt meg telített kalomel elektródra vonatkoztatva (25. ábra). Ezek az eddig meghatározott legna-

gyobb heterogén sebességi állandók. Tafel-diagramunk jól megfelel a más szerzők által sokkal pozitívabb elektródpotenciáloknál kapott kisebb töltésátadási állandó értékeknek. Ily módon 10^{10} k_{cl} érték fölött kísérletileg lineáris Tafel-görbét kaphattunk, ha az α töltésátadási együtthatónak állandó 0,5-es értéket adtunk ezen széles tartományban. E kísérleti tényekből fontos alapvető következtetéseket vonhatunk le ezen elektrokémiai szempontból központi jelen-

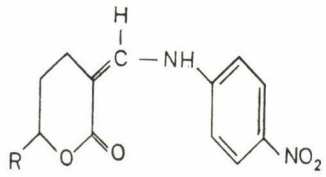


25. ábra. A higanyelektródon történő hidrogénfejlődés Tafel-görbéje erősen negatív elektród potenciál tartományban és nagy töltésátadási sebességek esetén 20 °C-on. b = 107 mV; α = = 0,54. ○ normál pulzuspolarográfia; ▲ HLFR, t_1 = 10,6 μs; ● HLFR, t_1 = 1 μs; 2,5 · 10^{-4} mólos HCl-ben, 1 mólos LiCl-ban. □ HLFR, t_1 = 1 μs 1 · 10^{-3} mólos CH_3COOH-ban, 1,2 · 10^{-} 1,2 · 10^{-2} mól CH_3COOLi-ban, 1 mólos LiCl-ban

tőségű elektródfolyamat mechanizmusára vonatkozóan [53, 66]. Az elektrokémiában mindmáig igen komoly alapkutatási munkát fejtettek ki a különféle fémelektródokon történő hidrogénfejlődés elektród reakciójának tanulmányozására. Ezek gyakorlati és alkalmazási lehetőségei a közeljövőben igen nagy hatást gyakorolhatnak abban a folyamatban, amelyben elektrokémiai alapon hidrogéngazdálkodással [71] helyettesítik a mai, ásványi tüzelőanyagokra alapozott energiagazdálkodást. Így valóban egy újabb szembeötlő példája lesz látható azoknak a számos és rendszerint nem megjósolható, de ennek ellenére mindig érvényesülő kölcsönhatásoknak és összefüggéseknek, amelyek az alapkutatás és a technikai fejlődés között fennállnak.

Végül említést teszünk egy bioelektrokémiai kutatási témáról, amellyel az utóbbi időben foglalkoztunk: a denaturált és natív DNS elektrokémiai viselkedésének tanulmányozásáról [67—69]. Kiderült, hogy nagyon fontos a natív DNS számára az elektróddal nagyobb, 10 sec körüli érintkezési időt biztosítani. Ezért „single triangular sweep" polarográfiát alkalmaztunk a függő higanycseppnél, amely a ciklikus voltammetria egy válfaja. Savas közegben denaturált DNS-el redukciós válaszjelet kapunk, amely azt mutatja, hogy

a protonálódott forma redukálódik. A redukció a DNS adszorpciója után következik be; ennek során a DNS adeninjében levő N(1)—C(6) kettőskötés és a citozinbeli N(3)—C(4) kettőskötés redukálódik. A reakciótermék egy —0,2 és —1,5 V (SCE) közötti széles potenciáltartományban erősen adszorbeálódik az



Enamin

elektród felületén és így teljesen meggátolja az elektródhoz diffundáló, de adszorbeálódni nem tudó további DNS molekulák redukcióját. Ezért egy friss függő higanycsepp esetén csak az első „sweep"-nál kapunk redukciós válaszjelet, a következő „sweep"-ek esetén csak a katalitikus hidrogénfejlődésnek megfelelő válaszjelet kapjuk, mivel mind a DNS, mind redukció terméke a higanyon történő hidrogénfejlődés katalizátoraként hat [69, 72].

Különösen érdekes a helyzet a natív DNS-el, amelynél — a denaturált DNS-el ellentétben — a dupla helix először érintetlen marad [69]. Amíg a denaturált DNS csepegő higanyelektródon is redukálható, addig a natív DNS csak akkor redukálódik, ha függő cseppet használunk, és a „sweep" alkalmazása előtt a DNS-nek az elektróddal az adszorpciós potenciálon több mint 10 sec-ig kell érintkezésben lenni. Ennek az az oka, hogy az adenin és citozin részeket először hozzáférhetővé kell tenni az elektronátadási folyamat számára a határrétegben történő kettősspirál átalakulással. Ez a kettősspirál-spirál átalakulás elég jelentős — több másodperc nagyságrendű — relaxációs időt igényel, és az elektród/oldat határrétegben ható nagy elektromos térerő (10^5 V · cm^{-1}) indukálja. Megállapíthatjuk tehát, hogy a natív DNS esetén ez a nagy elektromos térerő-effektus általában elektromosan töltött határfelületeknél jöhet létre. Ezen általános szempontból és még további számos következtetést figyelembe véve a mi és más szerzők [68] eredményei alapvető jelentőségűek a DNS fizikai-kémiai viselkedését illetően az elektromosan töltött biológiai határfelületeken, amilyen pl. az élő sejt fala is [70].

Összefoglalás

Szerző a pulzus-polarográfia és a radiofrekvenciás polarográfia elvét és gyakorlatát mutatja be számos példával illusztrálva az előnyös alkalmazási lehetőségeket.

Summary

The principle and practice of pulse polarography and of radio-frequency polarography are presented, and the favourable possibilities of their application are illustrated by a number of examples.

IRODALOM

1. H. W. NÜRNBERG, M. v. STACKELBERG, J. electroanal. Chem. **2,** (1961) 181; 350; **4,** (1962) 1
2. H. W. NÜRNBERG, Z. anal. Chem. **186,** (1962) 1.
3. H. SCHMIDT, M. v. STACKELBERG, „Neuartige polarographische Methoden", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962; „Modern polarographic methods", Academic Press, New York 1963.
4. G. CHARLOT, J. BADOZ-LAMBLING, B. TRÉMILLON, „Electrochemical Reactions", Elsevier, Amsterdam 1962.
5. P. ZUMAN, I. M. KOLTHOTF (edit.), „Progress in Polarography", Vol. I, II, Interscience Publ., New York, 1962; P. ZUMAN, I. M. KOLTHOFF, L. MEITÁS (edit.), Vol. III, IV, in press.
6. B. BREYER, H. H. BAUER, „Alternating Current Polarography and Tensammetry", Interscience Publ., New York, 1963.
7. R. NEEB, Fortschr. chem. Forschg. **4,** (1963) 333.
8. L. MEITES, „Polarographic Techniques", 2nd Edit., Interscience Publ., New York, 1965.
9. H. W. NÜRNBERG, G. WOLFF, Chem. Ing. Techn. **37,** (1965) 977; **38,** (1966) 160.
10. G. J. HILLS (edit.), „Polarography 1964", Vol. I, II, MacMillan, London, 1966.
11. D. R. CROW, J. V. WESTWOOD, „Polarography", Methuen, London, 1968.
12. R. NEEB, „Inverse Polarographie and Voltammetrie", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1969.
13. W. KEMULA, Pure Appl. Chem. **21,** (1970) 449.
14. R. NEEB in „Methodicum Chimicum", Edit. F. KORTE, Vol. 1, Teil 2, Kap. 10. 6, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1973.
15. J. HEYROVSKY, J. KUTA, „Grundlagen der Polarographie", Akademie Verlag, Berlin, 1965.
16. B. KASTENING, L. HOLLECK, Talanta **12,** (1965) 1259.
17. H. MONIEN, Chem. Ing. Techn. **42,** (1970) 857.
18. H. W. NÜRNBERG, B. KASTENING in „Methodicum Chimicum", Edit. F. KORTE, Vol. 1, Teil 1, Kap. 8. 1, G. Thieme Verlag, Stuttgart, 1973.
19. H. W. NÜRNBERG (edit.), „Electroanalytical Techniques and Applications" in „Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation", Edit. C. N. Reilley, J. Wiley, New York, to appear 1974.
20. H. W. NÜRNBERG, H. W. DÜRBECK, G—I—T (1970), 1143. H. W. NÜRNBERG, in „Achema Jahrbuch 1971/73", Bd. I, 344.

20a W. KEMULA, Pure Appl. Chem. **25,** (1971) 763.

21. M. BREZINA, P. ZUMAN, „Die Polarographie in der Medizin, Biochemie und Pharmazie", Akadem. Verlasges. Leipzig, 1956; engl. Edit., Interscience Publ., New York, 1958.
22. G. W. C. MILNER, „The Principles and Applications of Polarography and other Electroanalytical Processes", Longmans, Green and Co., London, 1957.
23. K. SCHWABE, „Polarographie und chemische Konstitution organischer Verbindungen", Akademie Verlag, Berlin, 1957.
24. H. W. NÜRNBERG, Angew. Chem. **72,** (1960) 433.
25. P. ZUMAN, „Organic Polarographic Analysis", Pergamon Press, Oxford, 1964.
26. L. HOLLECK, B. KASTENING in „Modern Aspects of Polarography", Edit. T. KAMBARA, p. 129, Plenum Press, New York, 1966.
27. J. PROSZT, V. CIELESZKY, K. GYŐRBIRO, „Polarographie", Akadémiai Kiadó, Budapest, 1967.
28. P. ZUMAN in „Progress in Physical Organic Chemistry", Edit. A. Streitwieser jr., R. W. Taft, Vol. 5, p. 81, Interscience Publ., New York, 1967.
29. CH. L. PERRIN in „Progress in Physical Organic Chemistry", Edit. S. G. Cohen, A. STREITWIESER jr., R. W. TAFT, Vol. 3, p. 165, Interscience Publ., New York, 1965.
30. P. J. ELVING, Pure Appl. Chem. **15,** (1967) 297.
31. P. ZUMAN in „Advances in Physical Organic Chemistry", Edit. V. GOLD, Vol. 5, p. 1, Academic Press, New York, 1967.
32. P. ZUMAN, „Substituent Effects in Organic Polarography", Plenum Press, New York, 1967.
33. P. ZUMAN, Fortschr. chem. Forschg. **12,** (1969) 1.
34. G. C. BARKER, A. W. GARDNER, A. E. R. E. Report C/R 2297, Harwell 1958; Z. anal. Chem. **173,** (1960) 73.
35. C. PEKER, M. HERLEM, J. BADOZ-LAMBLING, Z. anal. Chem. **224,** (1967) 284, 302.
36. H. W. NÜRNBERG, H. N. HECKNER, Proc. IUPAC Int. Congr. Analytical Chemistry, p. 317, Kyoto, 1972.
37. H. N. HECKNER, Z. anal. Chem. **261,** (1972) 29.
38. G. WOLFF, H. W. NÜRNBERG, Z. anal. Chem. **216,** (1966) 169.

39. Princeton Applied Research (PAR), Princeton, N. J., USA, „Electrochemical Instruments models 170, 171, (1969); model 174 (1972).
40. G. C. BARKER, Anal. Chim. Acta **18,** (1958) 118.
41. G. C. BARKER, Trans. Sympos. Electrode Processes, Philadelphia 1959, Edit. E. YEAGER, Chapt, 18, J. Wiley, New York, 1961.
42. H. AGARWAL, K. S. G. DOSS, J. Sci. Ind. Res. New Delhi, **9b** (1950) 280; Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A, **34,** (1951) 263; **35,** (1952) 45.
43. P. DELAHAY in „Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", Edit. P. DELAHAY, C. W. TOBIAS, Vol. I, Chapt. 5, Interscience Publ., New York, 1961.
44. W. A. BROCKE, H. W. NÜRNBERG, Z. Instrumentenkunde (Meűtechnik) **75,** (1967) 291, 315.
45. G. C. BARKER, I. L. JENKINS, Analyst **77,** (1952) 685.
46. G. C. BARKER, D. R. COCKBAINE, A. E. R. E.-Report C/R 1404, Harwell 1957; G. C. BARKER, A. E. R. E.-Report C/R 1563, Harwell 1957; G. C. BARKER, A. W. GARDNER, A. E. R. E.-Report C/R 1606, Harwell 1957; G. C. BARKER, R. L. FAIRCLOTH, A. W. GARDNER, A. E. R. E.-Report C/R 1787, Harwell 1958.
47. D. J. FERRET, G. W. C. MILNER, H. I. SHALGOSKY, L. J. SLEE, Analyst, **81,** (196.
48. F. v. STURM, Z. anal. Chem. **173,** (1960) 11; M. KAUKEWITSCH, F. v. STURM „Advances in Polarography", Edit. I. S. LONGMUIR, Vol. II, p. 551, Pergamon Press, London, 1960; F. v. STURM, M. RESSEL, Z. Anal. Chem. **186,** (1962) 63.
49. G. C. BARKER, J. A. BOLZAN, Z. anal. Chem. **216,** (1966) 215.
50. G. WOLFF, H. W. NÜRNBERG, Z. anal. Chem. **224,** (1967) 332.
51. G. WOLFF, I. BÜKER, Proc. VI. Int. Sympos. Microchem. Graz, 1970, p. 293, Verlag Wiener Mediz. Akademie.
52. G. WOLFF, I. BÜKER, Proc. IUPAC Int. Congress Analytical Chemistry, p. 319, Kyoto, 1972.
53. H. W. NÜRNBERG, Fortschr. chem. Forschg. **8,** (1967) 241; Ber. Kernforschungsanlage Jülich (KFA), Jül-475-CA, 1967.
54. H. W. NÜRNBERG, Cronache di Chimica [Milano], **31,** (1971) 6.
55. G. C. BARKER, H. W. NÜRNBERG, Naturwissenschaften, **51,** (1964) 191.
56. W. A. BROCKE, H. W. NÜRNBERG, Z. Instrumentenkunde (Meűtechnik), **75,** (1967) 355.
57. H. W. NÜRNBERG, Discuss. Faraday Soc. **39,** (1965) 136, 160; H. W. NÜRNBERG, G. WOLFF, J. electroanal. Chem. **21,** (1969) 99.
58. H. W. NÜRNBERG, G. C. BARKER, Naturwissenschaften **51,** (1964) 191; H. W. NÜRNBERG, H. W. DÜRBECK, Z. anal. Chem. **205,** (1964) 217.
59. H. W. NÜRNBERG, H. W. DÜRBECK, G. WOLFF, Z. phys. Chem., NF **52,** (1967) 144; H. W NÜRNBERG in „Polarograpgy 1964", Edit. G. J. HILLS, Vol. I, p. 149, MacMillan,. London, 1966.
60. H. W. NÜRNBERG, B. D. STRUCK, H. N. HECKNER, J. electroanal. Chem. **46,** (1973) 171; H. W. NÜRNBERG, B. D. STRUCK, J. electroanal. Chem. **48,** (1973) 175.
61. H. W. NÜRNBERG, H. N. HECKNER, R. RAMASWAMY, M. MICHULITZ, to be published. H. W. NÜRNBERG, H. N. HECKNER, M. PEREC, C. G. B. FRISCHKORN, to be published.
63. R. W. GOERNEY, „Ionic Processes in Solution", McGraw Hill, New York 1953 und Dover Public., New York, 1962.
64. H. W. NÜRNBERG, Angew. Chem. Internat. Edit. **7,** (1968) 79.
65. CHIE MIYAKE, H. W. NÜRNBERG, J. Inorg. Nucl. Chem., **29,** (1967) 2411; H. W. NÜRNBERG, CHIE MIYAKE, Z. Naturforsch., in preparation.
66. G. C. BARKER, H. W. NÜRNBERG, J. A. BOLZAN, Ber. Kernforschungsanlage Jülich (KFA), Jül-137-CA (1963); H. W. NÜRNBERG, Discuss. Faraday Soc. **39,** (1965) 52, 273; H. W. NÜRNBERG, Chem. Ing. Techn. **39,** (1967) 713.
67. E. PALECEK in „Progress in Nucleic Acid Research and Molecular Biology", Edit. J. N. DAVIDSON, W. E. Colm, Vol. 9, p. 31, Academic Press, New York, 1969.
68. P. VALENTA, P. GRAHMANN, J. electroanal. Chem., in press; P. VALENTA, H. W. NÜRNBERG, J. electroanal. Chem., in press.
69. P. VALENTA, H. W. NÜRNBERG, P. KLAHRE, Bioelectrochemistry and Bioenergetics, in press; Proc. 2nd Ind. Sympos. Bioelectrochemistry, Pont a Mousson, 1973.
70. P. VALENTA, H. W. NÜRNBERG, Biophysics of Structure and Mechanism, in press.
71. D. P. GREGORY, D. Y. C. NG, G. M. LONG in J. O'M. BOCKRIS (edit.) „Electrochemistry of Claner Environments", Chapt. 8, Plenum Press, New York, 1972.
72. H. W. NÜRNBERG in „Advances in Polarography", Edit. I. S. LONGMUIR, Vol. 2, p. 469, Pergamon Press, London, 1960.

Fordította: GRATZL MIKLÓS

Kémiai Közlemények 45. kötet 1976 p. 47—77

A SZERVES ELEMENTÁRANALÍZIS ADATFELDOLGOZÁSSAL ÖSSZEKÖTÖTT GYORSMÓDSZEREI*

W. MERZ

(BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, BRD)

Érkezett: 1975. február 2-án

Egy nagyobb, elementáranalízissel foglalkozó laboratóriumban a nagy személyzet-igény miatt elengedhetetlen az egyes analitikai eljárások automatizálása. Az automatizálás azonban itt nem merül ki a kemencék önműködő előretolódásában, hanem magába foglalja a munka nagyobb gazdaságossága érdekében az emberi tevékenység számítógéppel történő további helyettesítését, beleértve az analitikai eljárás irányítását is. Az automatizálás tehát nem jelszó többé, hanem kényszerítő szükségszerűség.

A vizsgálatok során leggyakrabban előforduló elemek a szén, a hidrogén, a nitrogén és az oxigén. Elsősorban ezen elemek meghatározását kell automatizálni. Elvileg erre a célra két lehetőség kínálkozik:

1. egy bemérésből több elem meghatározása;
2. speciális gyorseljárás minden egyes elem meghatározására.

Az első lehetőségen nagyszámú ismert eljárás alapul, melyek során egyidejűleg határozzák meg a szenet, hidrogént és nitrogént. Ezek majdnem mind csupán félautomata készülékekkel végezhetők el, amelyeknél az elemzés ideje alatt az analitikus továbbra is a készülékhez van kötve. Az időnyereség a három elem együttes meghatározásából adódik. A legtöbb C, H, N-automata hátránya, hogy korlátozottan alkalmazható az ultra-mikro tartományban, valamint az, hogy az eredmény függ az anyag egyes csoportjaitól. Több elem együttes meghatározásánál az sem lehetséges, hogy optimális körülmények között végezzük az anyag elégetését. Ezért mi a BASF kutató laboratóriumában a másik utat választottuk, és olyan gyors-eljárásokat fejlesztettünk ki a C, H és N, valamint az O meghatározására, amelyek a lehetőség szerint legjobban automatizálhatók és egy számítógépes adatfeldolgozáshoz digitális értékeket szolgáltatnak. Elvi követelményünk volt minden eljárással szemben az, hogy a módszereket teljesen függetlenítsük a fizikai kalibrációktól. Alapfeltétel volt tehát az, hogy szigorú linearitás legyen a mennyiség és a mért érték között. Ez leginkább a térfogatos elemzésnél és a gáz-volumetriánál valósítható

* Az Analitikai Kémiai Munkabizottság ülésén elhangzott előadás nyomán.

meg; az utóbbira egyértelműen alkalmazható egy, a hőmérsékletre és nyomásra vonatkozó korrekció.

Ezekre az alapelvekre felépítve fejlesztettünk ki gyors-eljárásokat a szén, a hidrogén [1], a nitrogén [2, 3] és az oxigén [6] meghatározására.

N-meghatározás

Elsőként a nitrogén meghatározását oldottuk meg és munkánk eredménye egy olyan automata készülék, amely már öt éve bevált a rutinelemezésben.

Az eljárás elve

A nitrogén meghatározására szolgáló eljárásunk alapja a Dumas-módszer. E klasszikus eljárásnak két alapvető hibája van:

1. túl alacsony értékeket mérünk a termikusan stabilabb vegyületek tökéletlen feltárása miatt, és
2. túl magas értékeket kapunk azon könnyen illó krakkgázok képződése miatt, amelyek nem oxidálódnak teljes mértékben.

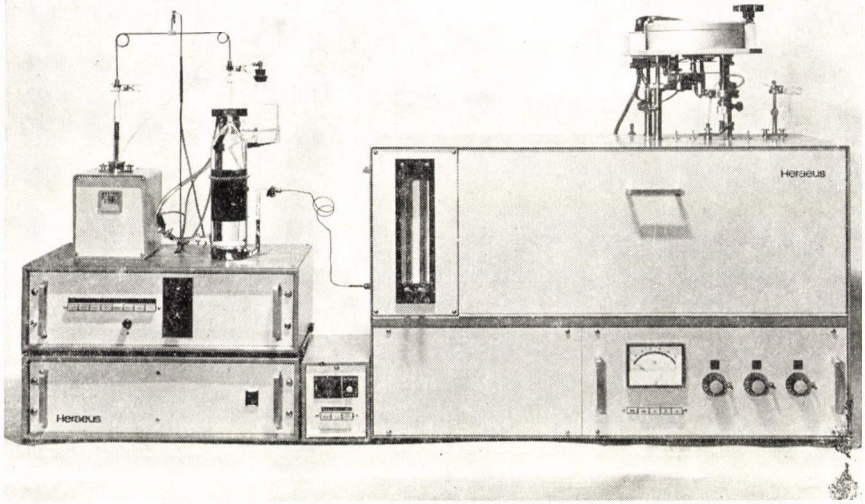
Ha azonban tiszta oxigénben dolgozunk, akkor mindkét esetben helyes értékhez jutunk. Az analízis idejének szükséges csökkentését az anyag robbanásszerű elégetésével érjük el, amit egy megfelelően nagyméretű függőleges csőben végzünk, kellően nagy áramlási sebesség mellett. A gáznemű égéstermékeket rézen és rézoxidon keresztül szén-dioxiddal automatikus azotométerbe hajtjuk, ahol a nitrogént térfogatosan meghatározzuk. A nitrogén mennyiségét vagy az azotométerhez kapcsolt sornyomtató kiírja, vagy közvetlenül számítógépbe visszük. Ezen teljes automatizáltságnak feltétele egy olyan elektromos mérőegység beépítése, amelyben a mért érték kódolva a további adatfeldolgozáshoz rendelkezésre áll.

Az elemzés időtartama egy mikrobemérésnél 30 másodperc égési és 2 perc öblítési időből tevődik össze. Nehezen elégethető anyagoknál az égési időt megfelelően meg lehet hosszabbítani. 20 mg-os bemérésig két perc égetési idő elegendőnek bizonyult az eddig megvizsgált anyagok esetében. Nyomelemzéseknél 50 mg-os bemérés felett ez a maximális idő tetszés szerint meghosszabbítható. Ebben az esetben azonban a krakkgázok teljes oxidációjához utóégetés szükséges. A módszer tehát nemcsak nitrogén alkotórész meghatározására alkalmas, hanem nyomelemzésre is használható.

A készülék leírása

A nitrogén-gyorsmeghatározó készüléket (1. ábra) a Heraeus cég készíti és Rapid N néven, építőkocka rendszerben — tehát moduláris építésmódban — kerül piacra. A készülék két gázforrásból, egy égető- és egy mérőrészből áll.

Az égető egység tartalmazza az égető és a redukciós csövet, míg a mérőegység egy számlálóval, egy megfelelő szabályozó elektronikával és egy írószerkezettel vagy számítógéppel van felszerelve. Maga az égetőegység (2. ábra) egy injektáló csapból, egy függőlegesen elhelyezett égetőcsőből — ez utóbbi az oxigén-donor rézoxidot tartalmazza — és egy vízszintesen utánakapcsolt réztöltetet tartal-



1. ábra

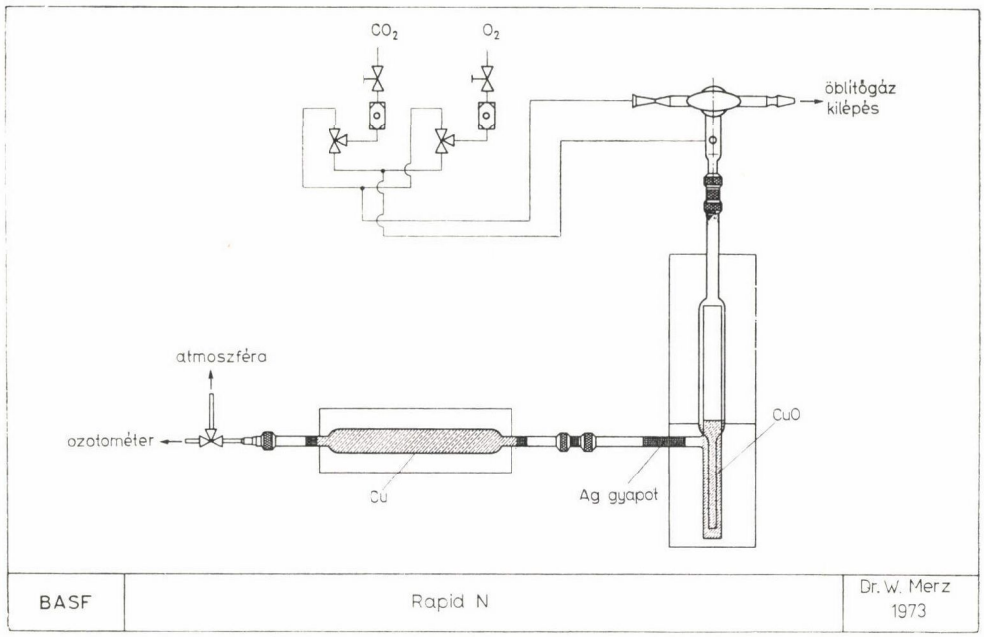
mazó redukciós csőből áll. Az égetőcső egy darabban készül, de elvileg három részből áll:

1. a tulajdonképpeni égetőkamrából, amelyben az igen magas lokális hőmérséklet miatt a kvarcüvegcső élettartamának megnövelésére egy kvarcüveghüvely van elhelyezve,
2. az oxidációs részből, amely egy belső vezetőcső beforrasztása révén kettős falúvá válik; ez által a krakkgázok útja megfordítható és így hosszabb időt töltenek a kontakt zónában,
3. végül egy ezüstgyapottal töltött oldalirányú csonkból, amelyre fémcsavarral van a redukciós cső kapcsolva.

A réz-zónát 500, az oxidációs zónát 850 és az égetőkamrát 900—950 °C-ra fűtjük fel.

A nitrogén mérése egy azotométerben megy végbe, amely egy motorral működtetett automatikusan adagoló bürettával van összekapcsolva. A módszer gyorsaságának kihasználására egy megfelelő formájú és nagyságú gázgyűjtő

edényt kellett kifejlesztenünk. A mérőrendszer (3. ábra) teljesen automatikusan működik, beleértve a nívóedények emelését és süllyesztését és az automatikus büretta mérés utáni null-helyzetének beállítását is. Az égetési és öblítési idő alatt egy mágneses keverő biztosítja az azotométerbe belépő gázbuborékok porlasztását és megfelelően finom eloszlatását. A nitrogén mennyiséget egy automata bürettába szivatjúk és térfogatát megmérjük.

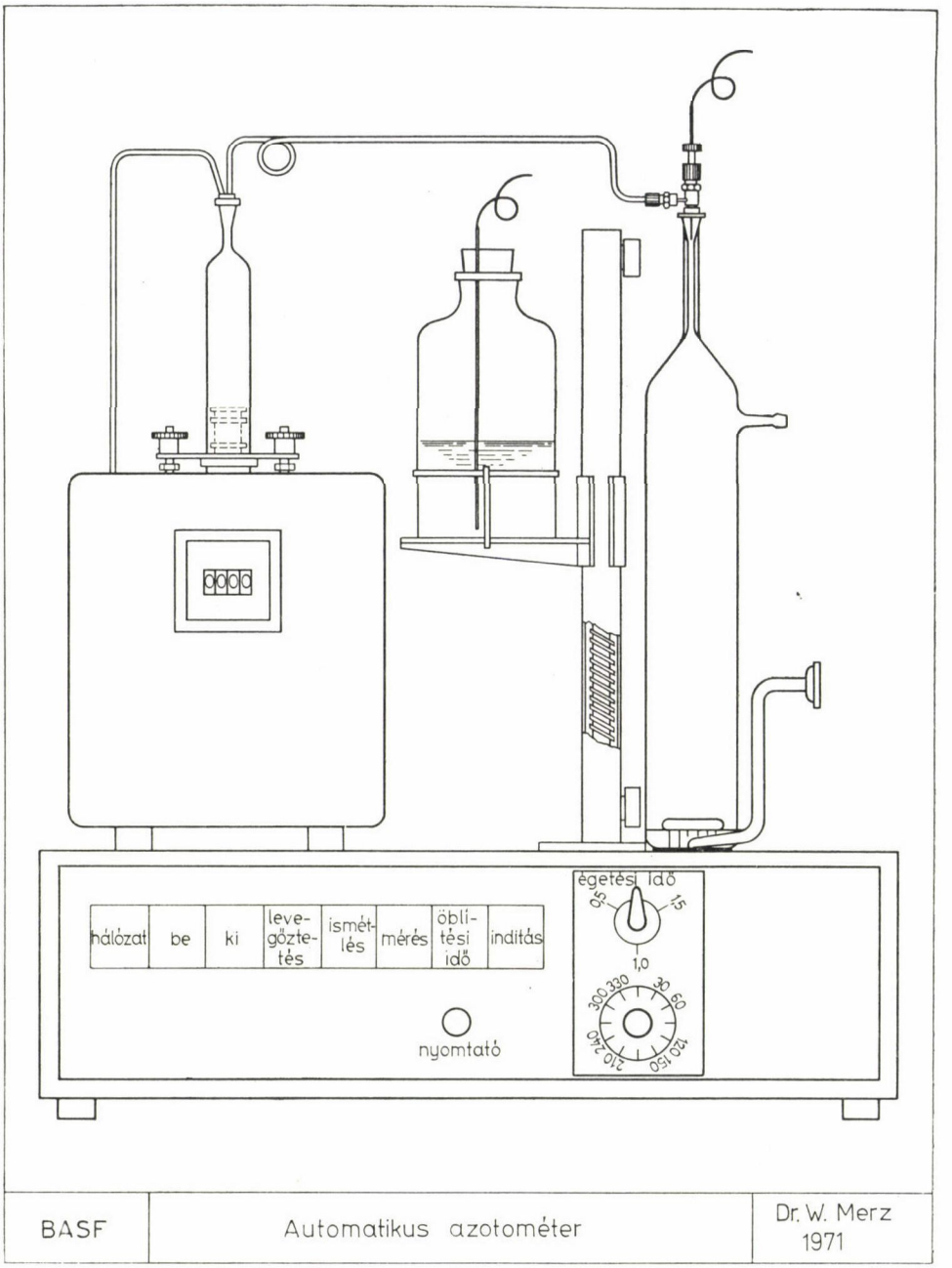


2. ábra

Az automata büretta a lúg-adagolás folytán beálló rövidre zárás következtében kapcsolódik ki. A mérést a biztonság kedvéért (a kálilúgban lehetséges buborékképződés elkerülésére) megismételjük. Csak ezt a felülvizsgált, második értéket használjuk a nitrogén tartalom számításához és ezt az értéket írja ki a nyomtató. Másrészt ezen érték a további adatfeldolgozás céljaira kódolva is rendelkezésre áll.

A program lefutása

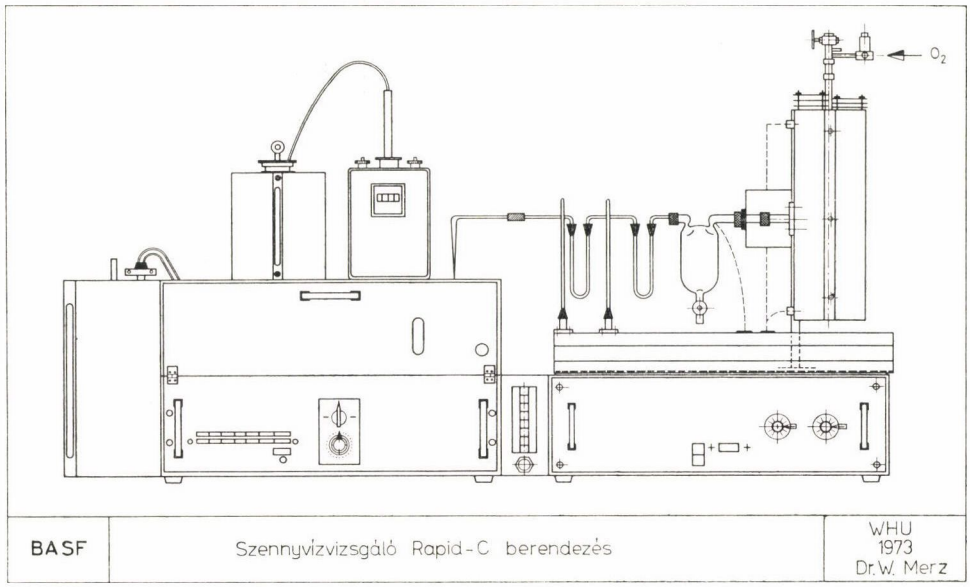
A startgomb benyomása után minden folyamat automatikusan megy végbe, egy program-lépéskapcsoló berendezés segítségével. Az analízis programjának időbeli lefutását egy blokkvázlaton (4. ábra) követhetjük végig. A mérési folyamatot szaggatott vonal mutatja, időbeli sorrendje a számsorból látható. Az oxigénre való átkapcsolás a próba széndioxiddá történő elégetésére,


hálózat
be
ki
leve-gőzte-tés
ismét-lés
mérés
öblí-tési idő
indítás
nyomtató
égetési idő
0,5
1,5
1,0
300 330 30 60 120 150 210 240
BASF
Automatikus azotométer
Dr. W. Merz
1971

3. ábra

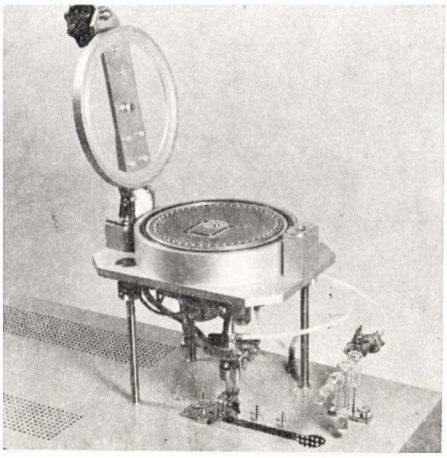
valamint a képződött nitrogénnek az azotométerbe történő átöblítése egy mágnesszelep segítségével történik.

Egy megfelelő nagyságú, az égetőcsőre fémcsavarral felerősített háromágú üvegcsap szolgál a bemért anyag beadagolására. Ebben a mintát egyidejűleg levegőmentesítjük. Szilárd anyagokat ónfóliából készített csónakokban mérünk be. Az anyagveszteség elkerülése végett a bemérőcsónakokat egy csipesszel hosszában összehajtogatjuk és összenyomjuk. Szerves folyadékokat foszfátüvegből készült kapillárisban mérünk be.



4. ábra

A minta beadagolásának folyamatát egy elektromágneses adagoló készülékkel, célszerűen egy többkamrás berendezéssel automatizálhatjuk (5. ábra). Az analizátor legfejlettebb változata egy olyan teljesen automata készülék, amelybe nagyszámú előre bemért mintát betöltve, azokat önállóan feldolgozza és végül a kapott nitrogénértékeket %-ban kiírja. Az alkalmazott számítógépnek eközben be kell kérnie a barométerállást és a hőmérsékletet és ezeket az adatokat a nitrogén-mennyiség számolásánál figyelembe kell vennie. A beméréseket a számítógépnek elektromos mérlegről közvetlenül digitális jelekként vagy nagy vizsgálati sorozatok esetén lyukszalagról kell betáplálni. Egy ilyen felépítésű automata berendezés felügyelet nélkül, pl. éjjel is dolgozhat, és már az időnyereség és az ezzel járó jobb készülékkihasználás miatt is rentábilis.



5. ábra

anyag	N % számított	talált*	Δ	s
acetanilid	10,36	10,36	0,00	0,10
1-klór-2 4-dinitrobenzol	13,82	13,75	- 0,07	0,13
azobenzol	15,37	15,36	- 0,01	0,08
rézftalocianin	19,46	19,40	- 0,06	0,13
2,4-dinitrophenylhydrazin	28,28	28,26	- 0,02	0,10
karbamid	46,66	46,64	- 0,02	0,14
melamin	66,63	66,59	- 0,04	0,08
lupolen	0,20	0,24	+ 0,04	0,08
N,N,N', N'-tetrametyl-etilén	24,09	24,13	+ 0,04	0,09
szulfanilsav	8,09	8,08	+ 0,01	0,12

* átlagérték 10 meghatározásból bemérés: 3 - 10 mg

Δ = a középértékek eltérése az elméleti nitrogénértéktől

s = standard eltérés $\sqrt{\frac{\Sigma (x_i - x)^2}{n-1}}$

BASF	Tesztanyagok (általában)	Dr. W. Merz Archiv-Nr.

6. ábra

Eredmények

Az 1. táblázatban (6. ábra) tesztanyagok elemzési értékeit állítottuk össze, amelyek ezen módszer méretben elérhető megbízhatóságát és pontosságát bizonyítják. Függetlenül az összetételtől, akár extrém nagy vagy extrém kicsiny nitrogéntartalom meghatározása esetén is, mindig helyes értéket kaptunk. A legnagyobb standard eltérés 0,15% volt. A tiszta oxigénben történő robbanásszerű égés miatt az olyan nehezen éghető anyagok, mint a festék- és műanyagok is kvantitatíve oxidálódnak. A könnyen illó krakk-termékek is teljes mértékben elégnek.

A módszer gyorsasága és széles körű felhasználhatósága [3] miatt nemcsak az ipari mikrolaboratóriumokban és felsőoktatási intézményekben, hanem egy egész sor iparágban alkalmazhatóvá vált, mivel ezeknek égető szükségük volt a körülményes és időigényes Kjeldahl-módszernek egy gyorsabb automatikus eljárással való helyettesítésére. A Kjeldahl-analízis a környezetre is ártalmas és arra törekednek, hogy ezt a feltárást általánosan betiltsák. A Kjeldahl-eljárás ráadásul csak olyan vegyületek vizsgálatánál szolgáltat jó eredményt, amelyek ammóniaképzésre alkalmas nitrogéncsoportokat tartal-

műtrágya	módszerkönyv N %	Rapid-N* N %
nitrophoska kék	12,01	12,01
nitrophoska piros	12,89	14,80
nitrophoska 15:15:15	14,84	14,80
nitrophoska 20:20:0	19,54	19,58
nitrophoska 15:15:6:4	14,78	14,71
ammonszulfonsalétrom	26,12	26,12
mésznitrogén	18,63	18,64
több hatóanyagú műtrágya CDH	20,21	20,26
gyepműtrágya 20:5:8:2	20,14	20,21
floranid	28,36	28,40
isodur	30,10	30,04
mészammonsalétrom	22,66	22,59

* átlagérték 10 meghatározásból
bemérés: 5 - 30 mg

BASF	Műtrágya	Dr. W. Merz Archiv-Nr.

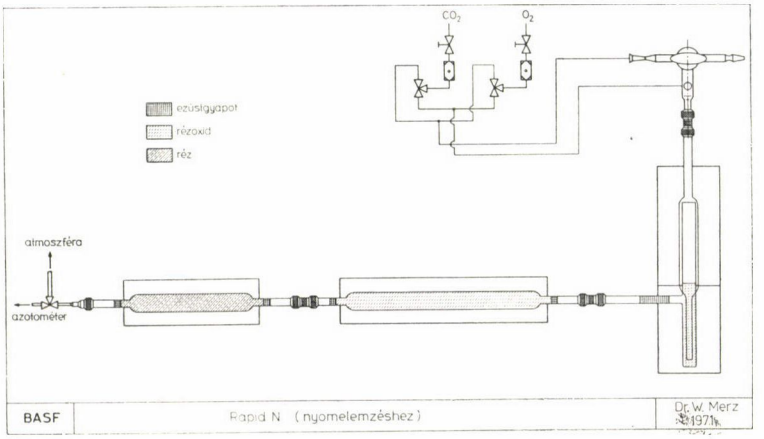
7. ábra

maznak. Így az élelmiszer- és takarmány-vegyészek mellett mindenek előtt a műtrágyaipar analitikusai [4, 5] voltak azok, akik a gyorseljárásaink után érdeklődtek. A következő ábrán (7. ábra) egy sor olyan műtrágyát mutatunk be, amelyeket a Rapid N készülékkel rutinszerűen vizsgáltunk. Eredményeink, összehasonlítva a Német Módszerkönyv (Deutsche Methodenbuch) előírásai szerinti elemzési értékekkel, a módszer abszolút pontosságát mutatták. A BASF nitrophoska típusú vegyületei éppoly kevés nehézséget okoznak, mint a floramid, mészammonsalétrom vagy mésznitrogén. Főleg az utóbbiakat ma már igen nagy százalékban a mi gyorsmódszereinkkel analizálják. Így pl. a torstbergi Süddeutschen Kalkstickstoffwerke a Kjeldahl-analízist felszámolta, és most kizárólag Rapid-N-automatákat alkalmaz. Az egy-egy analízisre fordított kevés idő sok esetben még a termelést is befolyásolja azáltal, hogy a nitrogéntartalmú anyagok szállításánál megkövetelt határértékeket jobban be tudják tartani.

A Rapid N egy igen érdekes alkalmazási területe a szilárd anyagokban és vizes oldatokban levő nitrogén nyomok meghatározása. Egy utóégető

kemence egyszerű utánkapcsolásával még nagyobb bemérőseknél is kvantitatíve el lehet égetni az összes krakkgázt. A szilárd anyagokban levő nyomelemmeghatározáshoz szükséges módosítás a 8. ábrán látható.

Vizes oldatok, mint pl. szennyvízminták, fehérjementesített folyadékok vagy oltószérumok elemzéséhez az adagoló csapot egy önműködően záródó gumitömítéssel (szeptummal) helyettesítettük. A vizes oldatok elemzéséhez módosított égetőrész a 9. ábrán látható. A szervesanyag tartalomtól függően 1 ml-ig adagolhatunk be oldatot. A kimutatási határ 0,005% N.



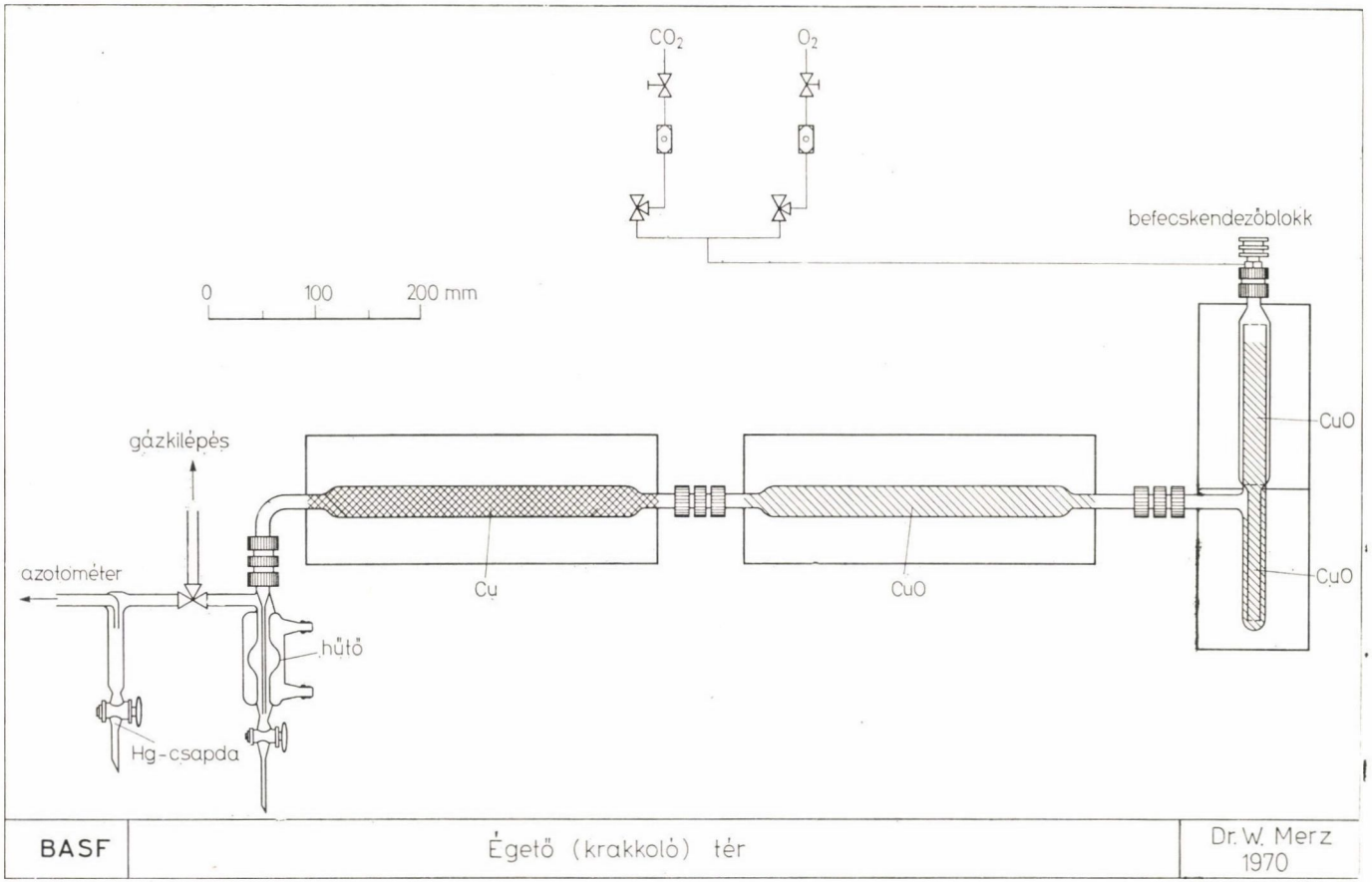
8. ábra

C, H-meghatározás

Nitrogén meghatározási módszerünk sikere megerősítette azt a tervünket, hogy a szenet, hidrogént és oxigént ne egy bemérésből határozzuk meg, hanem gyorseljárásokat fejlesszünk ki mindegyik elemre, tehát a C-re és H-ra is. Az elemanalízis teljes automatizálásához elkerülhetetlen volt a mintaadagolás automatizálása is, amely az égetőtechnika alkalmazásával a függőleges csőben nehézségek nélkül megoldható volt.

Ez a tény, valamint az eljárás nagy gyorsasága elegendő indíték volt számunkra ahhoz, hogy ugyanazokon az alapokon egy a szén és hidrogén meghatározására szolgáló gyorseljárást is kidolgozzuk. A nagy kérdés a végső meghatározás volt. A hidrogént ésszerűtlen lett volna minden esetben külön bemérésből meghatározni. Így a C és H egy bemérésből történő meghatározását választottuk.

A szén elégetése során a mérhető végtermék a széndioxid. A vezetőképesség mérése mellett igen alkalmasnak tűnt a szénsav nemvizes fázisban történő térfogatos meghatározása. Az egyidejűleg keletkező víz kifagyasztás


CO_2
O_2
befecskendezőblokk
0 100 200 mm
gázkilépés
azotométer
hűtő
Hg-csapda
Cu
CuO
CuO
CuO
BASF
Égető (krakkoló) tér
Dr. W. Merz
1970

9. ábra

után közvetlenül vagy megfelelően átalakított terméken keresztül közvetett úton határozható meg.

Sok előkísérlet eredményei alapján végül is kiválasztottunk egy eljárást, amely a C, H-meghatározás automatizálására nagy mértékben megfelelt. A vizet kifagyasztással távolítjuk el és hevítés után 1,1'-karbonil diimidazol [7] fölött elvezetjük. A keletkezett széndioxidot a szén meghatározásánál ismertetett módon megtitráljuk. Mindkét elemnél ugyanez a végső meghatározás adódik, amely kolorimetriás végpontindikációval teljesen automatikussá tehető. Ez a meghatározás sem függ fizikai, nemlineáris tényezőktől, így tehát megfelel azon követelményünknek, hogy módszerünk független legyen a fizikai kalibrálástól.

A mérés elve

Egy elektromérlegen 3—5 mg anyagot bemérünk ónfóliából készült bemérőcsónakba, és mint azt a nitrogénmeghatározásnál leírtuk, egy függőlegesen elhelyezett kvarccsőben, oxigénáramban elégetjük. A képződött vizet kifagyasztással választjuk el és a széndioxidot az oxigénnel mint vivőgázzal egy titráló edénybe vezetjük, mely abszorbeáló oldatként dimetilformamidot és monoetanolamint tartalmaz. A képződött karbaminsav etanolaminsóját tetrabutilammonium-hidroxiddal timolftalein indikátor mellett megtitráljuk. Ez teljesen automatikusan megy végbe kolorimetriás végpontjelzéssel. A mérőoldat fogyást a gép digitálisan jelzi. Ez az érték kinyomtatható vagy közvetlenül számítógépbe vezethető. A vizet felmelegítjük 1,1'-karbonildimidazol fölött, 50 °C-on átvezetjük és a képződött széndioxidot a leírt módon megtitráljuk. Ha két fagyasztó és két titrálóberendezést felváltva alkalmazunk, a vízmeghatározás párhuzamosan végezhető. Ebben az esetben a szén és a hidrogén meghatározásához 8 perc szükséges. Ez az idő a nehezen éghető anyagok elégetéséhez is elegendő és ez alatt a két titrálócellát is előkészíthetjük.

A készülék leírása

Az általunk kifejlesztett automata berendezés (10. ábra) a következő egységekből áll:

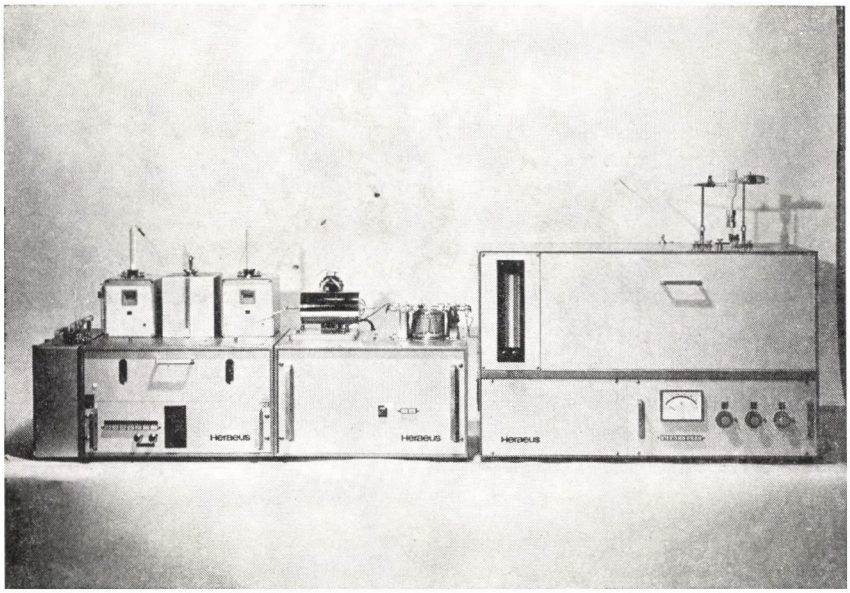
Az égetőszerkezetből, a széndioxid és a víz szétválasztására szolgáló rendszerből beleértve a vizet széndioxidra átalakító egységet is, mindkét automata bürettával ellátott titrálóállványt, az abszorpciós és titráló oldatot tartalmazó központi tárolóedényekkel, az irányító egységből, amely a teljes elemzési ciklus automatikus titráló és program-lépéskapcsoló művét irányítja, valamint egy digitális írószerkezetből vagy egy számítógépből.

Az égető egység azonos a nitrogénmeghatározásnál alkalmazott egységgel és az építőkocka-elv révén mindkét módszernél használható. A széndioxid

és víz szétválasztására szolgáló rendszer két ezüstcsőből készült spirálból áll, amelyeket felváltva fűtünk és hűtünk.

Négy mágneskapcsoló váltakozva kapcsolja a hűtött spirálegységeket, amelyekbe körülbelül 60 ml/perc sebességgel lép az égetőegységből érkező gáz, ezzel egyidejűleg a víz a felmelegített egységbe külön oxigénárammal kiöblítődik és végül szintén széndioxiddá alakul át.

A végső meghatározáshoz a Brodkorb és Scherer [8] által leírt berendezést használjuk fel kolorimetriás titrálás céljára, egyszerűsített kivitelben.

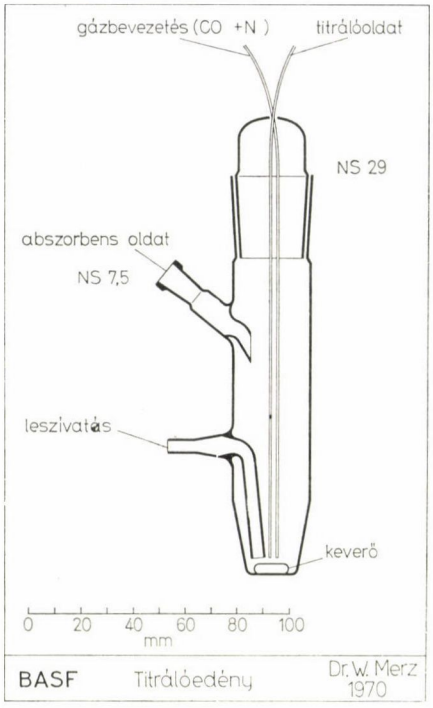


10. ábra

Ez az eljárás lényegesen érzékenyebb, mint minden más ismert módszer. Az összes titráló oldat végpontja diffúz fény mellett is meghatározható. A bürettát 4, egy Wheatstone-hídban egyesített fotoellenállás vezérli, amelyekhez páronként négy, az indikátor színének és komplementer színének megfelelő interferencia-szűrő tartozik. A névleges színértéket a kiegyenlített híd állítja elő és egy potenciométer segítségével adja meg. A titrálás vége felé a mérőoldatot billentyűkapcsolás segítségével kellően kis mennyiségben adagolja. Az egyes adagolt mennyiség így arányos a névleges és valódi érték közötti különbséggel. Ezzel az érzékeny eljárással a túltitrálás veszélye elkerülhető.

Az alkalmazott titrálóegységeket speciálisan a szénsav meghatározásához konstruáltuk.

Magába a titrálóedénybe (11. ábra) 20 ml abszorpciós oldatot adagolunk. A CO_2 abszorpciójánál és titrálásánál egy mágneskeverő gondoskodik a megfelelő elegyítésről. Faktor-változás elkerülésére — amely a mágneses szelepek felmelegedéséből eredhet — a bürettákat impulzus-vezérelt szelepekkel láttuk el. A titrálóoldat hatóanyagtartalmát ismert térfogatú tartályból származó, meghatározott mennyiségű széndioxid titrálásával határozzuk meg. A hatóanyagtartalom megállapítható egy izobutanolban oldott, előre beadagolt



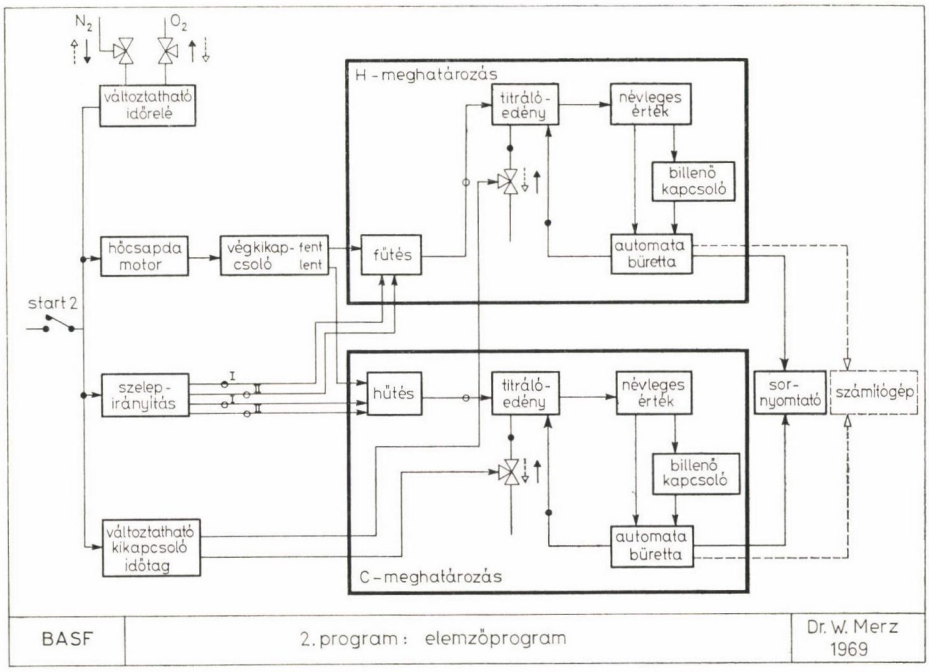
11. ábra

szalicilsav mennyiség titrálásával is. A teljes elemzési ciklus, beleértve a végpont-meghatározást is, automatikusan megy végbe. A titrálóoldat térfogatának digitálisan mutatott értéke kinyomtatható vagy közvetlenül egy számítógépbe vezethető. Figyelembe kell venni mindenesetre azt, hogy a víz meghatározásából származó CO_2-érték, tehát a hidrogénérték nem az analízisből, hanem az előtte lejátszódott égetésből származik. Az elemzési ciklus fázisban eltolódik.

Az elemzés a bemérést és az égetést tekintve a nitrogénmeghatározásnál leírtak szerint történik.

Mielőtt az anyagot az adagolóberendezés segítségével a függőleges csőbe adagoljuk, a titrálócellák a startgomb megnyomására automatikusan titrá-

lásra készen állnak. Az abszorciós oldat befolyik és az előtitrálás a beállított névleges színértékig végbemegy. Végül a büretták nullára állnak be. Az elemzés tulajdonképpeni programja a 12. ábra blokkvázlatán látható. A titrálócellákban abszorbeált széndioxidot a készülék folyamatosan titrálja; ennél az automatika úgy van kiképezve, hogy kikapcsolás után, ha újból képződik széndioxid, a titrálóoldat ismét folyamatosan tovább adagolódik. A végső



12. ábra

kikapcsolás előre megadott idő eltelte után mindkét cellában egyidejűleg történik meg. A titrálóedények légritkítással egy gyűjtőedénybe ürítődnek és ezáltal a következő ciklusra ismét használatra készek.

Eredmények és diszkusszió

A 13. ábrán látható táblázatban tesztanyagok analízisértékei vannak feltüntetve, amelyek ezen módszer megbízhatóságát és pontosságát bizonyítják. A megadott értékek minden esetben 10 égetésből származó középértékek. A legnagyobb standard eltérés mind a szén, mind a hidrogén meghatározásánál 0,25% alatt van.

A módszer nagy előnye mindenekelőtt azonban az időnyereség. A Rapid C, H automatára nem szükséges felügyelni. A minta beadagolása, amely többkamrás adagoló segítségével, és egy már a nitrogénmeghatározásnál említett 30—50 bemérést tartalmazó mintatartóval történik, teljesen automatizálható. A szabályozás a normális elemzési program keretén belül a központi vezérlő egységen eresztül történik. Az analízis vége, tehát a titrálóedények önműködő kiürülése közvetlenül automatikusan a következő mérési ciklus indító jele. Ez is megrövidíti a normális, a megadott munka idejét.

anyag	C %			H %		
	elmélet	mért középérték	S	elmélet	mért középérték	S
jódbenzoesav	33,89	33,98	0,13	2,03	2,04	0,10
káliumbiftalát	47,05	47,07	0,15	2,47	2,57	0,15
szulfaminsav	0	0,11	0,15	3,11	3,13	0,16
sztearinsav	76,00	76,02	0,15	12,76	12,60	0,21
melamin	28,57	28,66	0,15	4,80	4,93	0,21
karbamid	20,00	20,12	0,20	6,71	6,63	0,18
acetanilid	71,09	71,18	0,18	6,71	6,74	0,18
rézftalocianin	66,72	66,62	0,20	2,80	2,85	0,17
pikrinsav	31,45	31,54	0,15	1,32	1,44	0,14
2-klór-4-nitro-6-bróm-anilin	28,66	28,63	0,19	1,60	1,79	0,21
p-fluorbenzoesav	60,02	59,99	0,12	3,57	3,61	0,13

S = 10 meghatározásból adódó standard eltérés

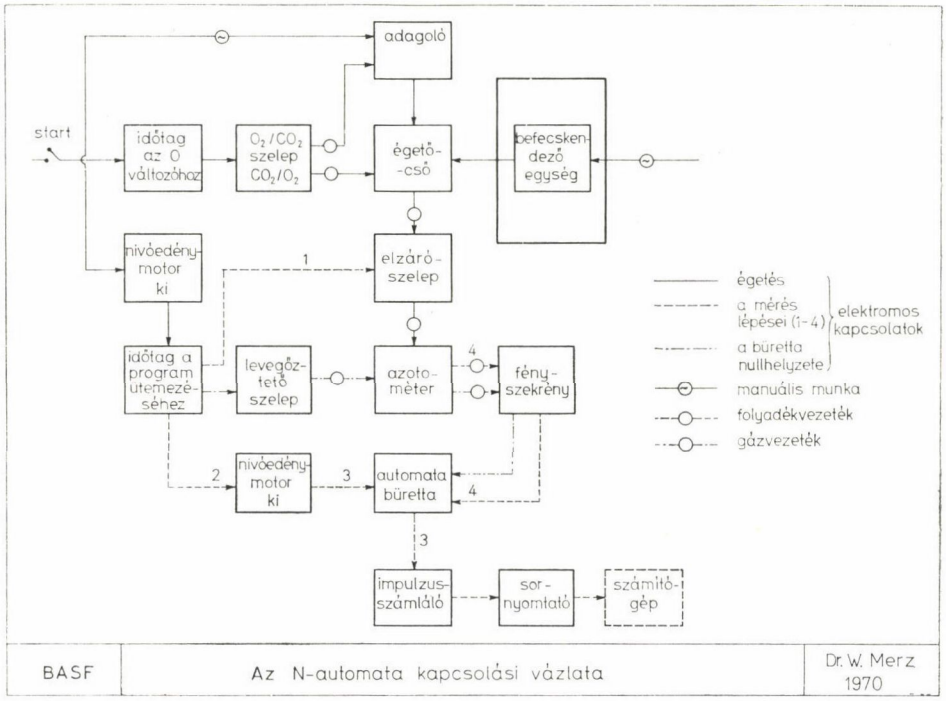
BASF	Tesztanyagok	Dr. W. Merz 1970

13. ábra

Ezen automata-típusok építőelemeiből — amelyeket a Heraeus mint Rapid szériát licenc alapján készít és hoz forgalomba — magától értetődően egy olyan készülék is előállítható, amely kizárólag a szén meghatározására alkalmas (14. ábra); ez elsősorban a szerves elementáranalízisen kívül érdekes a laboratóriumok számára. Már rutinszerűen alkalmazzák a Rapid C-t a szennyvíz és szennyezett levegő széntartalmának vizsgálatára. Ez a készülék minden más szénmeghatározó készüléknél előnyösebb egyszerűsége és gyorsasága révén. Így a BASF összes szennyvíz-laboratóriuma ezzel a készülékkel van felszerelve. A szennyvízminta egy-két milliliterének beadagolásával még 10 mg/l széntartalom is kifogástalanul meghatározható.

Összehasonlítva tehát a mi C, H és N meghatározására szolgáló gyorseljárásaink munkaigényét a kereskedelemben kapható C, H, N automaták átlagos munka igényességével, a következő képet kapjuk:

A rutin munkában egy ember egy nap alatt átlag 60 C, H vagy 80 N meghatározást tud elvégezni automatikus mintaadagolás, elektronikus mérleg



14. ábra

és elektronikus számítógépes integrálás esetén. C, H, N-re átszámítva ez minden esetben több mint 30 elemzést jelent. Ez a szám aligha érhető el az eddig ismert C, H, N-vizsgáló készülékekkel. Ehhez az analízis többlethez hozzáadódik még a Rapid automaták nagyobb megbízhatósága a mennyiség és mért érték közötti szigorú linearitás miatt és az, hogy felhasználhatók a mikromérés tartományában, valamint a nitrogénelemzésnél szükség szerint a makromérés tartományában és a nyomelemzésnél is.

O-meghatározás

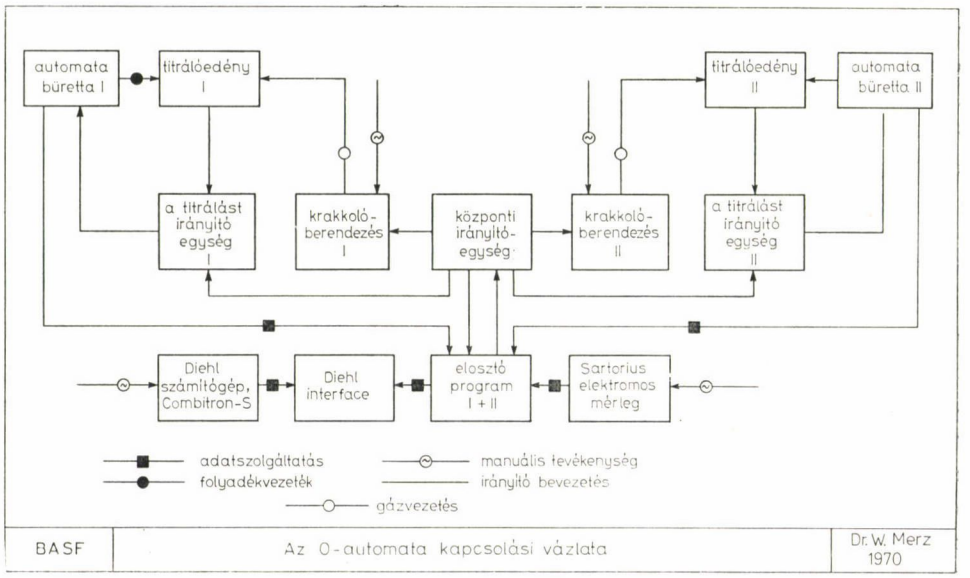
Miután a C, H és N meghatározásához kidolgoztuk a gyorseljárásokat, a tervezett teljes automatizálás felé tett következő lépés az oxigén meghatározására alkalmas módszer kialakítása volt. Az oxigénmeghatározó készülék egy építőeleme a már leírt CO_2-titrátornál készen volt. Tehát csak a krakkolást kellett automatizálnunk. Mindenesetre időnyereségnek tűnt az anyagnak a függőleges égetőcsőben történő elégetése. A szénréteg szennyeződése, melyet zavaró elemek okoznak, elkerülhetetlen és itt ellenőrizhetetlen hibákhoz vezethet.

A függőlegesen elhelyezett égetőcsőben nagy áramlási sebességre van szükség, ami koromnál mint töltőanyagnál nem lehetséges. A szénréteg ellenállása igen nagy, és a keletkező szénmonoxid az adszorpciós-deszorpciós folyamatok miatt viszonylag sokáig itt marad. Így az anyag hagyományos, vízszintesen elhelyezett csőben történő elégetésének módszerét választottuk. Az analízis idejét azonban emellett az elrendezése mellett nem lehet csökkenteni az áramlási sebesség növelése vagy az öblítési idő csökkentése révén. Eléggé nagy elemzésszámot értünk azonban el elektronikusan irányított párhuzamosan kapcsolt két égető és két CO_2 titráló készülékkel [9, 10].

Valódi automatává a rendszer végül is egy elektromos mérleg és egy elektronikus számítógép integrálásával válik. A teljes elemzési ciklus automatikusan fut le, beleértve a mintaszámok, a térfogatok, valamint a gombnyomásra önműködően adott súlyok logikai összekapcsolását is. Világítsuk meg közelebbről ezt a számítógépes, teljesen automatizált készüléket az oxigénmeghatározás példáján. Magától értetődően ugyanaz érvényes a C, H és a N automatákra is. Az utóbbinál minden esetben meg kell adni a nyomást és a hőmérsékletet is.

A készülék leírása

Az általunk kifejlesztett oxigénmeghatározó készülék, amely a 15. ábra blokkvázlatán látható, a következő részekből áll:



15. ábra

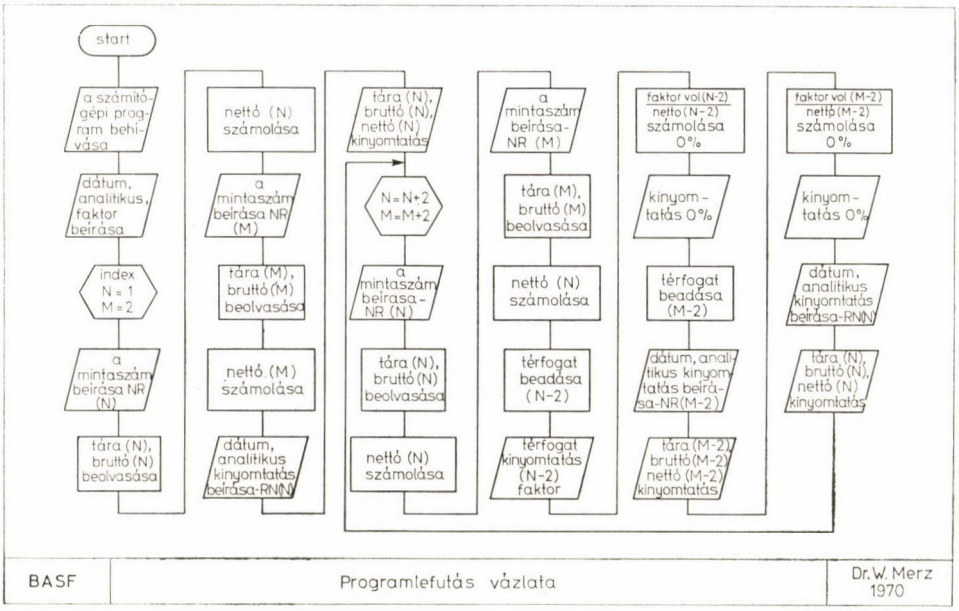
Két komplett égető berendezésből, két titráló egységből, amely automata büretták kal és az abszorpciós és titrálóoldatokat tartalmazó központi adagoló tartályból áll; az automatikus titráláshoz szükséges két vezérlő egységből, a teljes elemzési ciklus program kapcsolójából, egy szabályozó egységből, egy kiszámítógépből, esetünkben egy Diehl Combitron S típusú kisgépből, egy elektromos mérlegből (Mettler ME 22 vagy Sartorius 4125 Modell) és egy olyan kapcsolóegységből (interface-ből), amely átalakítja a BCD-kódban párhuzamosan adott mérési értékeket a számítógép soros gépi kódjába.

Mindkét égető berendezés egy elzáró villával felszerelt kvarcüvegcsőből, egy rövid és egy hosszú égetőből, egy ezek után kapcsolt 850 °C-ra felmelegített rézrétegből, valamint előtisztított nitrogén bevezetésére szolgáló gázforrásból áll. A szénréteget a hosszú égetővel 1120 °C-ra melegítjük fel. Az automata büretták a titráló oldat fogyásának megállapítására indukciós impulzusforrással vannak felszerelve. Az impulzusokat a szabályozóegységbe épített elektronikus számláló számlálja. Vakpróba-korrekcióra is van lehetőség a szabályozó egység alkalmazásával. A vakpróba-korrekciót a Combitron S korlátozott memóriakapacitása miatt nem lehetett a számítógépben elvégezni. A vakértékekkel ekvivalens impulzusok a kapcsolón keresztül egy tizedére csökkenthetők. Ezáltal csak a korrigált térfogatértékek kerülnek felhasználásra. Végül a súlyok bevitele is a szabályozó egységen keresztül megy végbe. Egy-egy nyomógombra vivődnek a tara, ill. bruttó súly értékek mint a mérleg digitális feszültségmérőjének elektromos jelei. Eközben egy, a szabályozó egységbe beépített hálózat gondoskodik a súlyok és térfogatok logikus kapcsolódásáról. A titrálás elvét és gyakorlati kivitelezését részletesen leírtuk a C, H-meghatározással kapcsolatban. Az egész folyamat időbeli lefutását itt is egy program kapcsoló egység irányítja. Mivel azonban mindkét égető egység párhuzamosan működik, egy szabályozó egység biztosítja a program zavarmentes lefutását. Az elemzésre kerülő anyag és a pirolízis és átöblítési idő közötti összefüggés alapján ezek megfelelően változtathatók.

A program lefutása

A programlefutás vázlata a 16. ábrán látható. A számítógépi programot számkódban, manuálisan vagy lyukszalagolvasóval visszük be a számítógépbe. Ezzel egyidejűleg mint állandókat tároljuk a dátumot, az elemző számát, valamint a titrálóoldat faktorát. A programszalagon tárolunk állandóan négy bemérést, melyek közül az elsőt ismert adataival együtt már kinyomtatta a számítógép. A titráló oldat mennyiségét automatikusan lekéri a számítógép, a bemérésekhez rendeli és az eredményt kiírja. Ezek után ciklusonként két bemérést hajt végre a készülék. Az analízis programjának indításával központi a program-lépéskapcsoló a rövidégetőket kapcsolja be. Ez 30 másodperc késleltetéssel kezd működni. Két perc után az égető előre tolása 30 másodpercre

megszakad. Ez az idő változtatható és úgy kell megválasztani, hogy az égető a mintát tartalmazó bemérőcsónak előtt álljon meg. Ezáltal az anyag lassan elkrakkolódik és ez biztosítja azt, hogy a krakkgázok nem csapnak vissza. Ezután a rövid égetők közvetlenül a bemérőcsónakok alá tolódnak és az anyag minőségétől függően megfelelő ideig ott maradnak. Az állás ideje két percig programozható, ami a nehezen elégethető mintákhoz is elegendő. További két perc alatt a rövid égetők összekapcsolódnak a hosszú égetőkkel és azok 2—3 cm-re

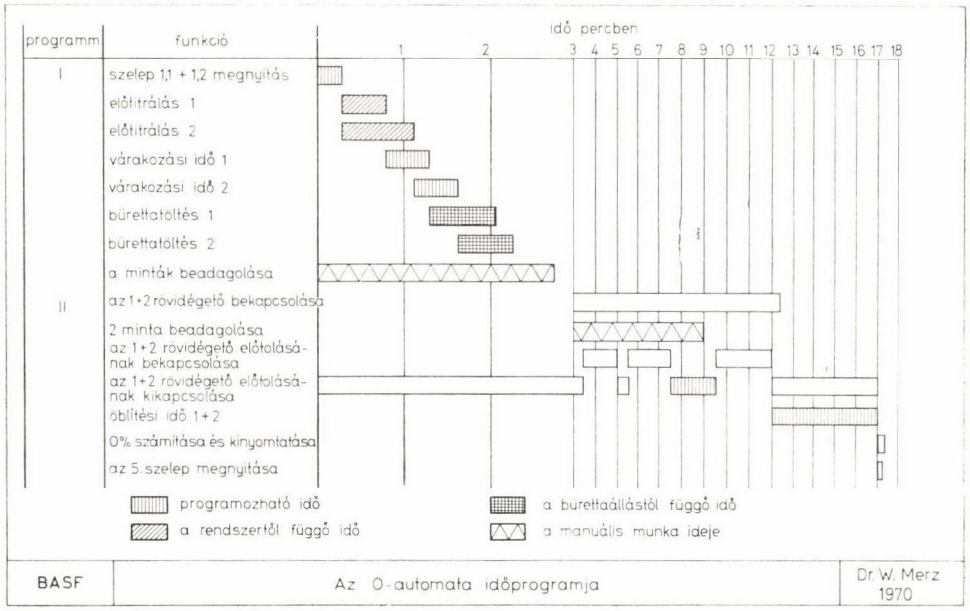


16. ábra

eltolódnak, ezáltal a szélső zónák megfelelően felhevítődnek; 30 másodperc múlva a rövid kemencék automatikusan kikapcsolódnak. Ezt az égetési időt ezután egy 0—8 percig programozható öblítési idő követi. Az öblítés után a központi vezérlőmű kiadja az utasítást a számítógépnek, hogy az első büretta térfogatát a számító (aritmetikai) egységbe olvastassa be. Végül a százalékos anyagtartalom kiszámítása következik, amit aztán kinyomtat egy leporellóral. Továbbvitel után a számítógép sorrendben kiírja a következő leporelló fejlécét és a második bemérést. A második bürettaérték beolvasása után, amit az irányítómű késleltetéssel visz véghez, megtörténik a második elemzés számolása, az eredmények kinyomtatása, újbóli üres transzport, és a következő bemérés kinyomtatása az üres sorig.

A dupla elemzés teljes időtartama a pirolízis és öblítési idő megválasztása szerint 14—18 perc. A pontos időbeli program, amely megadja mind a progra-

mozható, mind a rendszertől függő időt, valamint a manuális munkára fordítandó időt, a 17. ábrán látható. A klasszikus Zimmermann—Unterzaucher-eljárással szemben az analízisszám növekedése — még a legkedvezőtlenebb esetben is — 100%-os. Könnyen égethető anyagoknál ez az arány még jobb. A rutinmunkákban ebben az esetben automatánként napi 50 elemzéssel számolhatunk. Optimális elemzési teljesítmény eléréséhez azonban a készülék egy olyan egyedi programozása kínálkozik, amely megfelel az elemzendő anya-



17. ábra

gok krakkolódási tulajdonságainak. A pirolízisnél lehetséges hibák ezáltal messzemenően kizárhatók, ezzel az analízis biztonsága és pontossága lényegesen megnövekszik. Egy ilyen minta-specifikus programmal az oxigén meghatározására betanított személyzet is szélesebb körben alkalmazható.

Adatgyűjtés és feldolgozás

Az ismertetett berendezés azonban, amelyet kisszámítógéppel együtt használnak, csak kisebb laboratóriumokban, kevés készülék esetén és az *egyes* elemek meghatározására optimális. Másrészről ezt az eljárást az USA-ban előnyben részesítik. Előnye, hogy egyszerűen programozható, valamint az a tény, hogy az eredmények minden esetben azonnal megkaphatók. A ma még igen drága asztali számítógépek nagy hátránya a csekély memóriakapacitás

és a viszonylag hosszú számolási idő, ami miatt nem alkalmazhatók egyidejűleg több automatikus elemző működtetéséhez. Ezért úgy döntöttünk, hogy a kutatási stádiumban a kisszámítógépes megoldást kerestük és ehhez a Diehl Combitron S számítógéptípust választottuk. Másrészről miután az általunk kifejlesztett N és C, H meghatározásra szolgáló automaták a rutin munkában bebizonyították létjogosultságukat és az oxigén meghatározó automatákkal további készülékek állnak rendelkezésre a gyorsanalízishez, így szervezési szempontból többé már nem ésszerű asztali számítógépek alkalmazása. A kezelőszemélyzet létszámával is takarékoskodnunk kell az adminisztrációs munka és az ezekhez kapcsolódó laborszervezési munkák csökkentése céljából.

Az automatizálás célja itt nemcsak az adatgyűjtés, hanem a készülékek ellenőrzése a vizsgálatok idején, valamint az adatok feldolgozása az analízis jegyzőkönyvéhez, illetve közvetlenül az elemzés eredményeinek további feldolgozásához. Az ehhez szükséges tároló és munkakapacitást gazdaságos üzemeltetés esetén csakis egy nagyobb számítógép részleges felhasználása szolgáltathatja [11], pl. egy IBM 1800-as folyamatirányító számítógép, vagy az IBM 360-as rendszerű nagyszámítógép távolsági adatfeldolgozást biztosító csatlakozással.

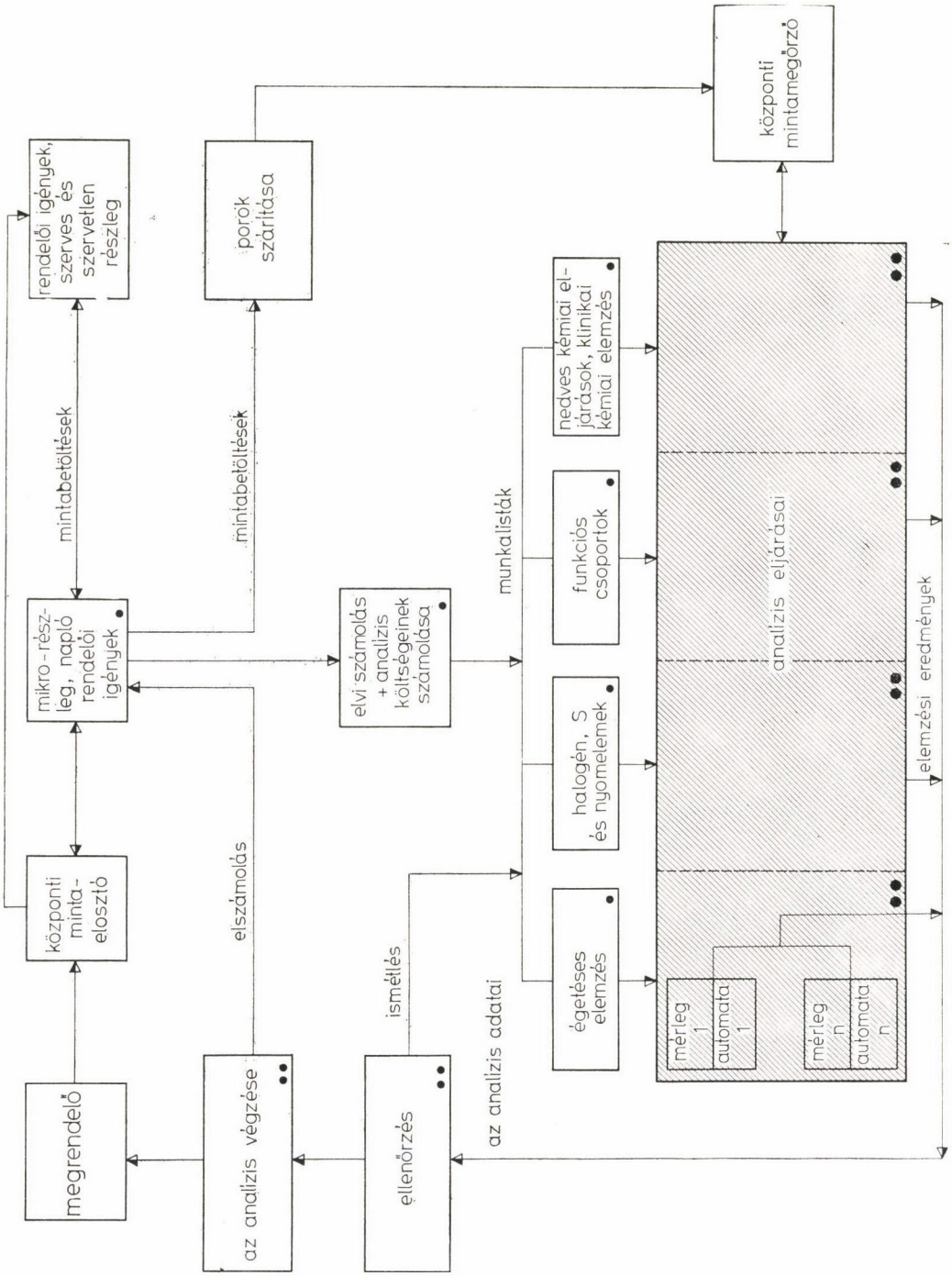
Az „elementáranalízis automatizálás" komplexumot két fokozatra bontottuk:

1. A belső laborszervezet átalakítása (mintabevétel és munkabeosztás),
2. on-line kapcsolat kialakítása az analizátorok és a számítógépes rendszer között.

Az első lépés már megvalósult, és mindez az üzemi számítóközpont által végzett táv-adatfeldolgozással történt (Teleprocessing). A BASF kísérleti laboratóriumában ehhez egy IBM-2470-es adatgyűjtőt szereztek be. Ez a terminál egy tabulátoros gömbfejű írógép, amelyet egy modemen keresztül egy továbbkapcsolt távbeszélő vezetékhez csatlakoztattuk.

Az adatok feldolgozása a számítóközpontban „adattömegek távfeldolgozása" üzemmódban (remote batch entry — Stapelfernverarbeitung) megy végbe. A programokat mi magunk készítettük. A szükséges adatok birtokában a lehető legnagyobb flexibilitást sikerült elérnünk.

Tekintettel az adatfeldolgozásra, elkerülhetetlen volt az eddigi gyakorlatban bevált laborszervezet megváltoztatása a minta bevétel, a minta azonosítás és minta elosztás, valamint a gyorsanalízisek és sürgős analízisek megismertetése miatt a kutató laboratóriumok munkacsoportjai szempontjából. A 18. ábra a laborrendszer adatfolyamatát mutatja be. A ponttal ellátott felületek jelölik a laborrendszeren belül azokat a kezdőpontokat, amelyeket az első lépcsőben automatizáltunk. A rendelési bizonylatok és a minták számpecsételővel egy számot kapnak, amelynek segítségével azonosítani lehet az anyagot a kísérleti laboratórium mindhárom egységében. Ha a szerves elementáranalízisen kívül más vizsgálatokat is el kell végezni, a mintát megfelelően szétosztják. A meg-


központi mintamegőrző
rendelői igények, szerves és szervetlen részleg
porók szárítása
mintabetöltések
mintabetöltések
mikro-részleg, napló rendelői igények
elvi számolás + analízis költségeinek számolása
munkalisták
nedves kémiai eljárások, klinikai kémiai elemzés
funkciós csoportok
halogén, S és nyomelemek
égetéses elemzés
központi mintaelosztó
elszámolás
ismétlés
megrendelő
az analízis végzése
ellenőrzés
az analízis adatai
mérleg 1
automata 1
mérleg n
automata n
analízis eljárásai
elemzési eredmények

18. ábra

rendelési bizonylatok naplózása a már említett IBM-írógéppel történik, amely az 1 km-re levő számítóközpontban elhelyezett TBM 360/50 közvetítő számítógéppel van összeköttetésben. Az analízis során kapott adatok betáplálása után az irányító számítógép (EXEC) besorolja a 360/65-ös munkaszámítógép várakozási sorába a kiértékelést. A feldolgozó programot mágneslemezen tárolják. A feladat elvégzése után a kimenő adatokat egy indítóparancsra a terminálon keresztül lehívják a 360/50-es közvetítő számítógép kimeneti csatornájáról.

A program

A 19. ábra a beolvasás formátumát mutatja. Az egyes mezők tartalmazzák a mintaszámot, a javító vagy a törlő kódot, az elemzés prioritását, a megrendelő nevét, telefonszámát, a minta megnevezését, az elvégzendő meghatáro-

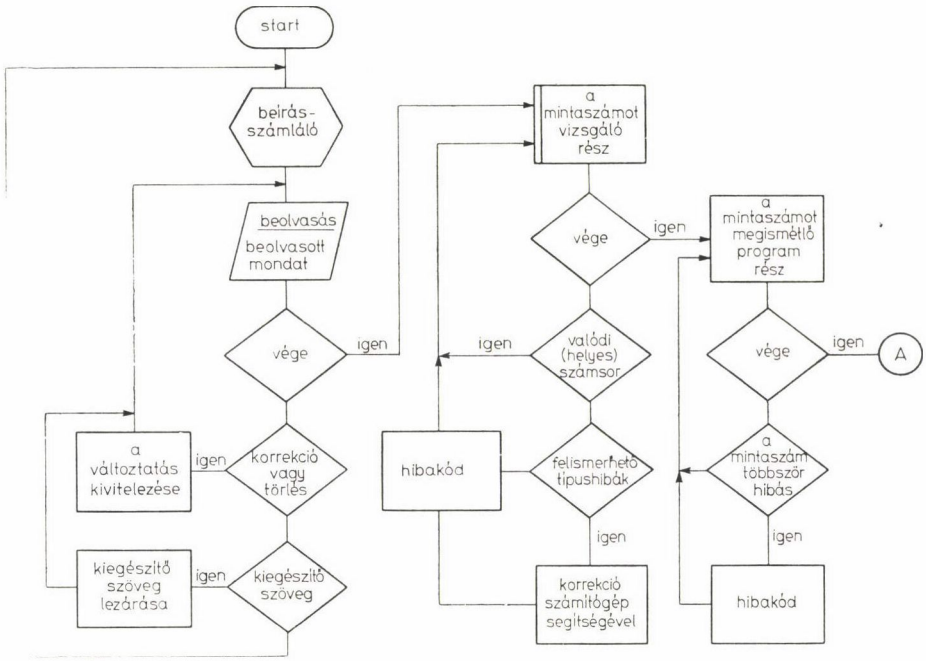
```
 10101    Wohlgemuth   21809   dest7 frt/8 c h o n c l                  o     abzug
*         t primer, szekunder, tercier aminok meghatározása
*10102 e  Mayer        7685    rueckst 35  c32h16n8cu3&                      vak. 80
*11003    Schmidt      1379    v635/3 a    c717h61n104/o118             ao
*         t szervetlen:szulfát/hamu szerves: mólsúlynyi benzolban oldható
*10104    #            #       #     4 b   o262/c h                     ao
*         t #
*10105    Hartman      3885    extr. 13/71 cl ab                                robbanékony
*10102ke  #            #       #           c32h16n8cu1&                1     #
*10105    Fischer              band 17     p                                    nyomok
*10106    Friedrisch   28589   frakt. 36/19 c h s
*10106 l
*10107 h  Froehlich    4978    10914/24    n o                         1
*10104kt  #                  szerves: mólsúlynyi dioxánban
*10108    Wunder       22629   f12/2       4
*10109    #            #       #           3
*10110 e  Schnell      4947    vorl 33     cl                          o
*
```

19. ábra

zásokat, a dupla vagy egyszerű meghatározásokat és más részlegek esetleg szükséges megrendeléseit. Az utolsó mező tartalmazza az anyag fizikai tulajdonságainak rövid ismertetését, és ugyanúgy, mint az előző mezőket, szintén a tabulátorral címezhetjük meg. Ha a megrendelő még további információkat is megad, mint a mólsúly meghatározásához az anyag oldhatóságát, az oszlopkörülményeket a gázkromatográfiai szétválasztáshoz stb., akkor ezeknek a változóknak a betáplálása egy pótszalagon történik. A mnemotechnikai kiírás nem valósítható meg, mert a kulcsok száma túl nagy lenne.

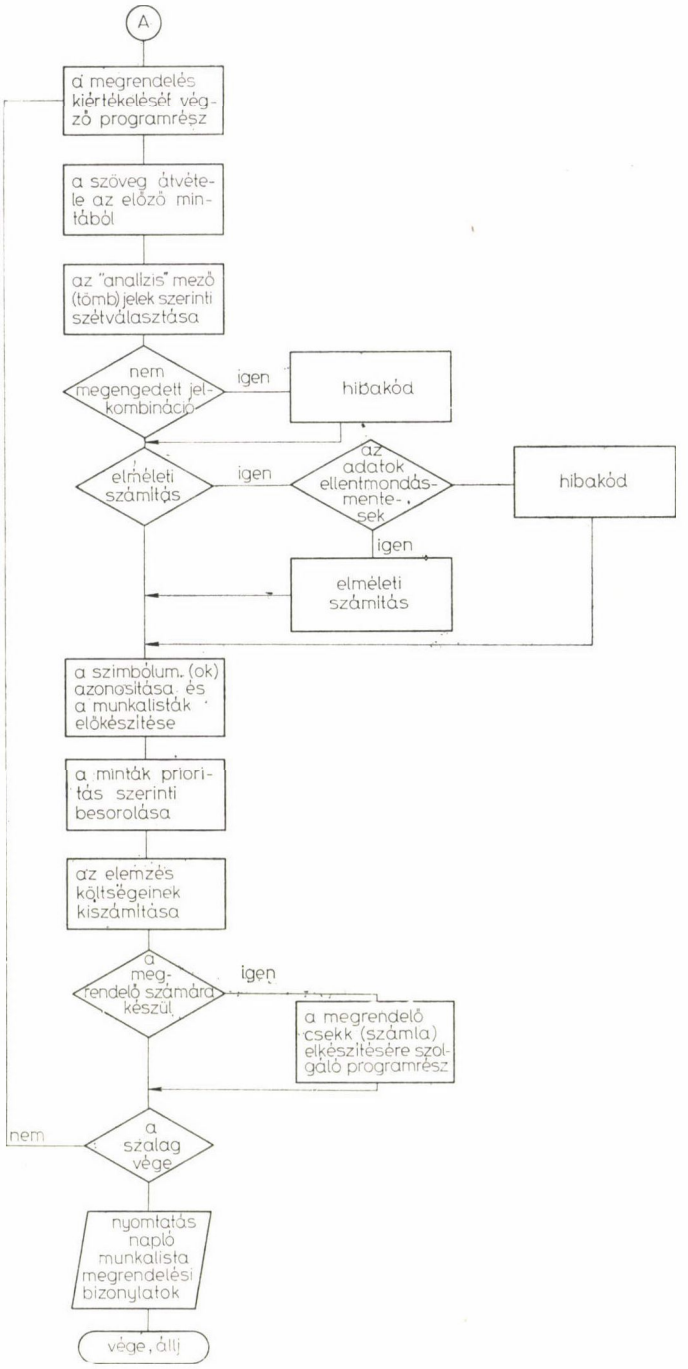
Egy egyszerűsített programlefutási terv a következő két képen látható. A programból (20. ábra) először a betáplált mintaszám sorrendje és ismétlődése van felülvizsgálva, melynek során a nyilvánvaló melléütés automatikusan korrigálódik; más jellegű hibák esetén hibakódot alkalmaz, amely az outputlisták korrigálását lényegesen megkönnyíti. Egy „K" vagy egy „L' " beírásá-

val az egyes sorok korrigálhatók vagy teljesen törölhetők. A 21. ábrán található a 20. ábra folytatása, amelynél az A pont a kapcsolódási pont. A nagyobb prioritással rendelkező határidős elemzések és a saját vizsgálatok előre vannak víve. Végül a számítógép megvizsgálja a meghatározandó elemek rekeszét az elemek vegyjele és száma szerint. Hibák esetén kijelzést ad. Ha a rekesz a „&" jelet tartalmazza, akkor a számjegyeket az összegképlet indexeiként



20. ábra

értelmezi és az elméleti tartalmat számolja a gép. Ha a „&" jel hiányzik, akkor a számok a meghatározandó elem mennyiségének várható nagyságrendjét jelentik. Pl. C6 H6 & a benzol elméleti értékét jelenti, míg C6 H6 a „&" jel nélkül kb. 6% várható C és ugyanennyi várható H mennyiséget jelent. Az ugyanebben a mezőben található ferde vonal szétválasztja a megrendelő kívánságát a mintában levő többi elemről nyert további információtól. Az összes meghatározandó elemeknek, amelyeket nem a mikroanalitikai laboratóriumban határoznak meg, egy új, a megrendelési bizonylat kinyomtatására szolgáló mezőt készítenek elő a szervetlen laboratórium számára. Ha a mintát jellemző beolvasott mondat „megrendelés" című rubrikája egy A-t (anorganikus) vagy O-t (organikus) tartalmaz, ezt minden esetben a megrendelési bizonylattal és a pótlólagos információkkal együtt kinyomtatja a gép, hogy az analitikus


A
a megrendelés kiértékelését végző programrész
a szöveg átvétele az előző mintából
az "analízis" mező (tömb) jelek szerinti szétválasztása
nem megengedett jelkombináció
igen
hibakód
elméleti számítás
igen
az adatok ellentmondásmentesek
hibakód
igen
elméleti számítás
a szimbólum. (ok) azonosítása és a munkalisták előkészítése
a minták prioritás szerinti besorolása
az elemzés költségeinek kiszámítása
a megrendelő számára készül
igen
a megrendelő csekk (számla) elkészítésére szolgáló programrész
nem
a szalag vége
nyomtatás napló munkalista megrendelési bizonylatok
vége, állj

21. ábra

megfelelő ismereteket szerezzen. Ugyanebben a programrészben hibaelemzést is végez a számítógép. A következő mintához tartozó adatrész feldolgozása előtt végbemegy az analízis költségeinek kiszámítása is.

A feldolgozási fázisban megállapítja a számítógép — pillanatnyilag naponta háromszor — az egyes analízisek munkalistáját az egyes elemekre vonatkozóan, ez által lehetővé válik a kezelőszemélyzet optimális elosztása az egyes automatákhoz.

A végtelenített protokoll a feladat elvégzése után a következőket tartalmazza:

1. a korrigált, az elméleti értékkel és az analízis költségével kiegészített mintanaplót (22. ábra),
2. a mintaszámot,
3. munkalistát az egyes feldolgozott csoportokhoz, pl. C, H, O vagy N (23. ábra) és végül
4. az anorganikus és/vagy organikus részleg rendelési bizonylatát (24. ábra).

9. oldal 1973. XI. 14 összefoglalás

10101	Wohlgemuth	dest 7 frt / 8 c h o n cl	o	abzug	60	
		primer, szekunder, tercier aminok meghatározása				
10102 e	Mayer	rueckst 35 c32 h16 n8 cu 14	1	vak. 80	14	c667 h28 n195 cu 110 / 578
10103	Schmidt	v635/3 a c717 h61 n 104/0118	ao			
		szervetlen: szulfát/hamu szerves: mólsúlynyi benzoltban oldható				
10104	Schmidt	v635/4 b o262/c h	ao		30	
		szervetlen: szulfát/hamu szerves: mólsúlynyi dioxában oldható				
10105	Hartmann	extr. 13/71 cl ab		robbanékony	15	
10106	Fischer	band 17 p		nyomok	15	
10107	Froehlich	10914 / 24 n o	1		25	
10108	Wunder	f 12 / 2 c h o n cl				
10109	Wunder	f 12 / 2 c h o n			105	
10110 e	Schnell	vorl. 33 cl	o		15	
				pontok összege	279	

a minták száma	10	minták /	c-h	5 / 9	s	0 / 0	cl	4 / 8	
ebből sürgős	2	meghatározások	o	5 / 9	p	1 / 2	br	0 / 0	
saját minták	1		n	6 / 10			j	0 / 0	
bizonylatok száma	8						ion. hat.	0 / 0	

megrendelési bizonylatok / minták mikro 0 / 0 szerves 2 / 3 szervetlen 3 / 4 összesen 5 / 7

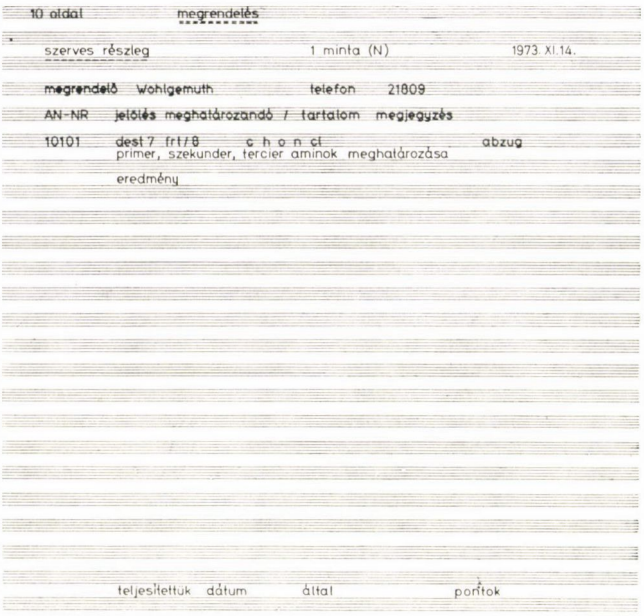
22. ábra

6. oldal 1973. XI. 14.

munkalisták a N meghatározásához 6 minta / 10 meghatározás

10102 e	I	I	Mayer	rueckst 35	c32 h16 n8 cu 14	1 vak. 80	19	-	ch
10107 h	I	I	Froehlich	10914 / 24	n o	1	+	-	o
10101	I	I	Wohlgemuth	dest 7 frt / 8	c h o n cl	abzug	+	-	ch o hl
10103	I	I	Schmidt	v635/3 a	c717 h61 n104/o118		10	-	ch
10108	I	I	Wunder	f 12 / 2	c h o n cl		+	-	ch o hl
10109	I	I	Wunder	f 12 / 2	c h o n		+	-	ch o

23. ábra

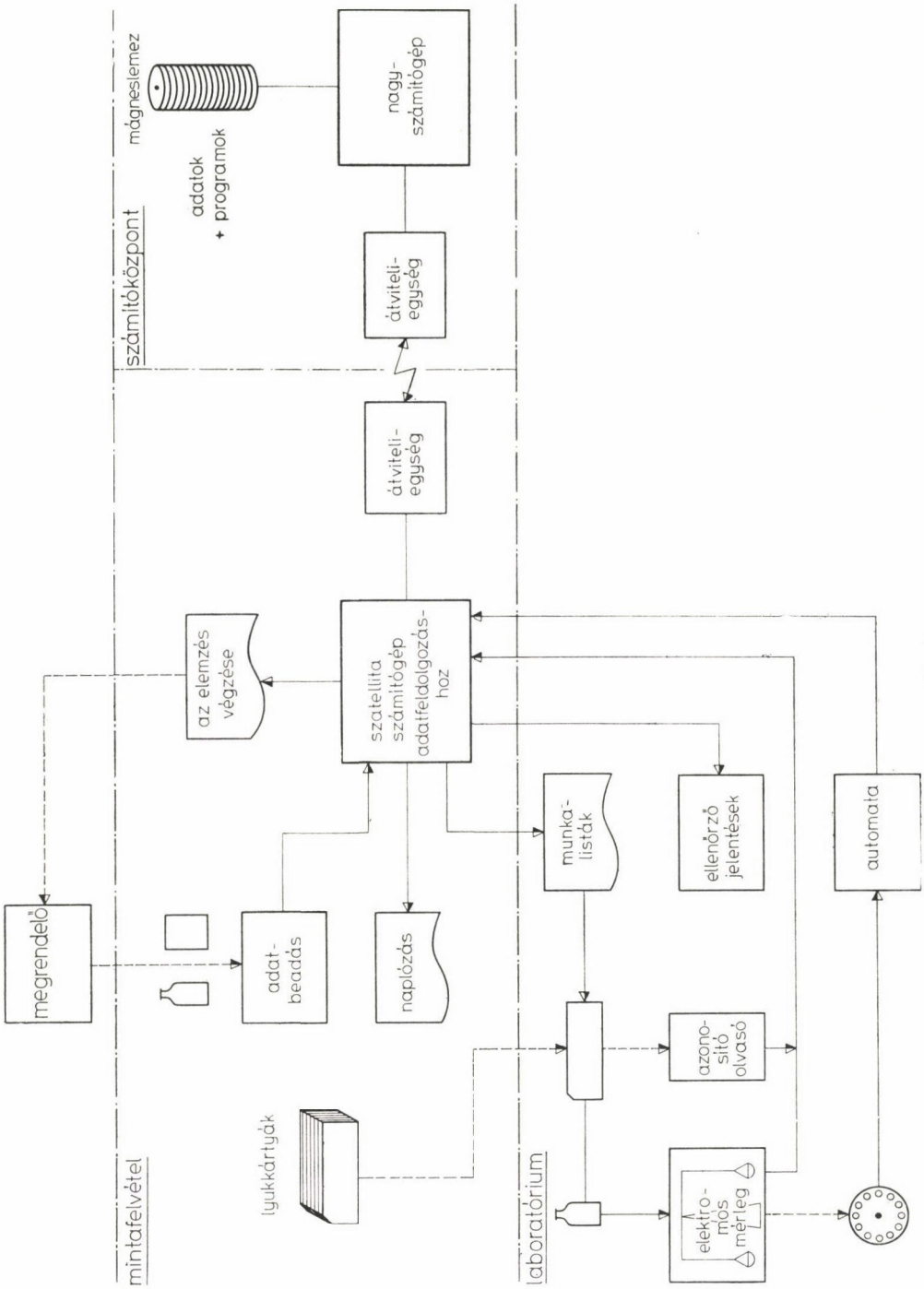


24. ábra

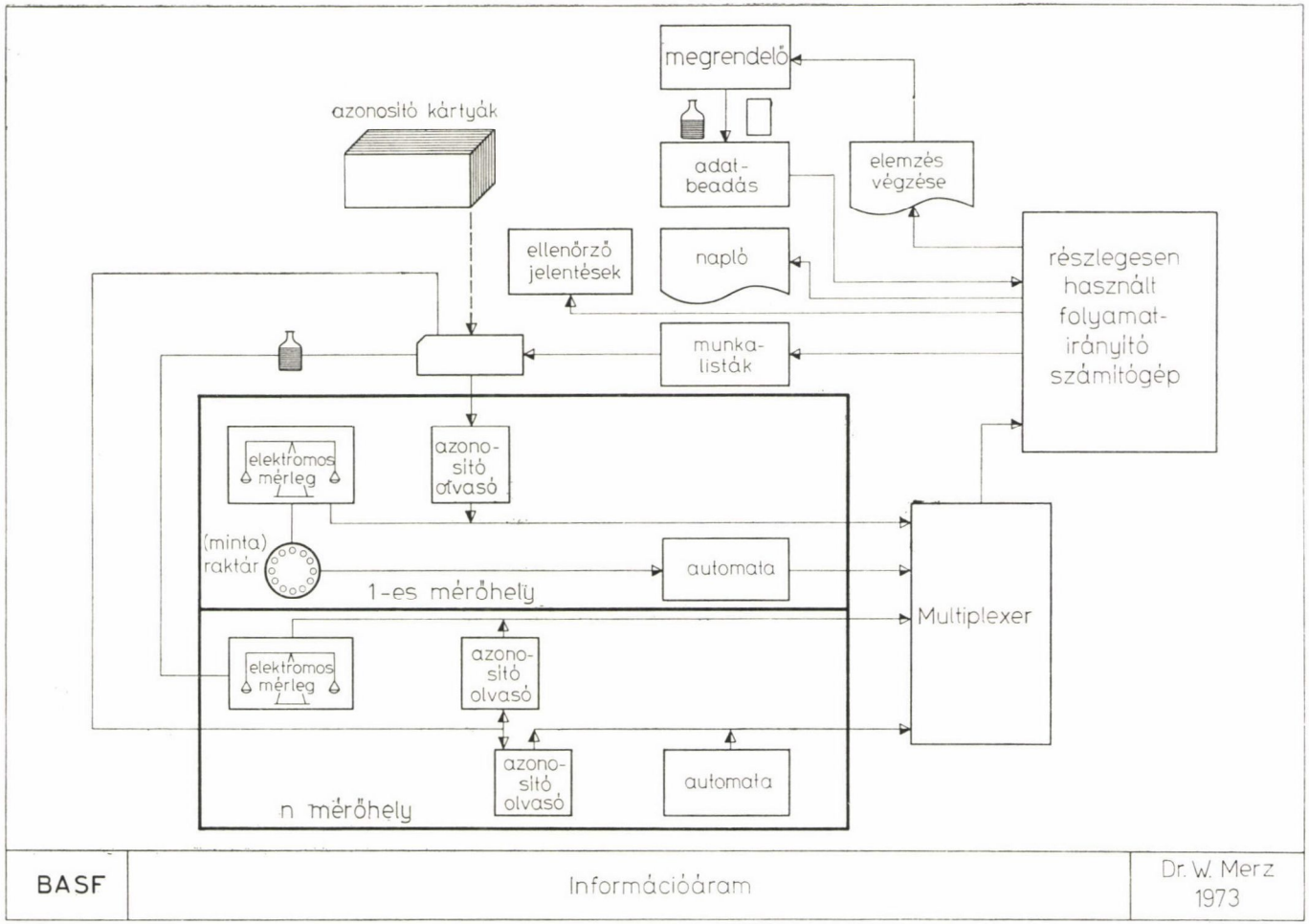
A végső megoldás

Az itt vázolt első automatizálási lépcső már megállta a helyét a rutin munkában. Végső megoldásként valamennyi analizátort, beleértve az elektromos mérleget is, a második lépcsőben egy on-line kapcsolattal kell a számítógéprendszerhez kötni. Az általunk tervezett on-line-alkalmazást két rendszerrel realizálhatjuk. Az első megoldás (25. ábra) egy, a laborban az adatfeldolgozáshoz tervezett satellitrendszerű célszámítógépet tartalmaz, amely az adatokat rekeszenkénti átvitellel gyűjti a számítógépközpontba a feldolgozáshoz (Teleprocessing). Ez a kis-számítógép azonban csupán azzal foglalkozna, hogy az érkező mérési értékekre várna. A drága gépidő nagy része így kihasználatlanul maradna. Jobb kihasználást (költség-teljesítmény arányt) biztosíthatunk egy folyamat-számítógép részbeni használatával (26. ábra). Mivel az adatok beérkezésének gyakorisága szerves elementáranalízisben — összehasonlítva pl. egy tömegspektrográffal — igen csekély, az adatok feldolgozása „háttérprogramok" (background) segítségével mehet végbe.

A teljes automatizálás nagy problémája volt a minták azonosítása. A kereskedelmi forgalomban kapható rendszerek céljainknak kevésbé feleltek meg és drágának is bizonyultak. Ezen második fokozat első lépése ezért egy megfelelő költségszintű kézi azonosító berendezés kidolgozása volt.


mágneslemez
adatok
+ programok
nagy-
számítógép
számítóközpont
átviteli-
egység
átviteli-
egység
az elemzés
végzése
szatellita
számítógép
adatfeldolgozás-
hoz
munka-
listák
ellenőrző
jelentések
automata
megrendelő
adat-
beadás
naplózás
azono-
sító
olvasó
lyukkártyák
elektro-
mos
mérleg
mintafelvétel
laboratórium

25. ábra


megrendelő
azonosító kártyák
adat-beadás
elemzés végzése
ellenőrző jelentések
napló
részlegesen használt folyamat-irányító számítógép
munka-listák
elektromos mérleg
azono-sító olvasó
(minta) raktár
automata
1-es mérőhely
Multiplexer
elektromos mérleg
azono-sító olvasó
azono-sító olvasó
automata
n mérőhely
BASF
Információáram
Dr. W. Merz 1973

26. ábra

Minden mintához egy műanyag táblácska van hozzárendelve, mely már az első lépcsőben kialakított, laboratóriumon belül használt mintaszámot tartalmazza mind kódolva, mind rendes írással. Ez a 2,5×4,5 cm-es azonosítókártya a saját súlyánál fogva leesik egy a BASF által kifejlesztett olvasókészülék fotodiódáira, ahol a készülék a kódot fotoelektromos úton letapogatja.

Két-két fotoszekrény kombinációja révén végezzük el a világos-sötét összehasonlítást, ezáltal a letapogatásnál kizárjuk a zavarás lehetőségét. Csak a kártya teljes elpiszkolódása esetén léphet fel hiba. A letapogatóegységek és a logikai kapcsolás úgy vannak összekötve egymással, hogy bármely letapogatóegység hibája azonnal kitudódjék, és ne lehessen több mintaszámot felvenni. Ezek az azonosító olvasók memóriaregiszterrel is rendelkeznek, amelyekbe az automata analizátorok mérési értékei kézzel vagy automatikusan is beadagolhatók. Az összes ilyen mérőállomást egy központi lekérdezőegység egy a BASF-nél kifejlesztett multiplexer számára kiválasztja, a meglevő adatokat behívja és a számítógéphez továbbítja. A lekérdezési ciklus olyan gyorsra állítható be, hogy az olvasóállomásokon egyáltalán nincs várakozási idő. A számítógéphez továbbított információ tartalmazza az azonosító-olvasó, azaz az ehhez tartozó analizátor számát, a mintaszámot és a mért értéket. A mért értékhez elegendő készletként kétszer tizenhat bit adatszó tartozik. Az értékek számítógépnek való átadása úgy történik, hogy a multiplexeren keresztül bejövő információ megszakító jelet ad a számítógépnek, amely az adatok átvétele után egy „kész"-jelzést (Ready Signal) ad le; ezzel jelzi, hogy készen áll a következő adat befogadására.

Ha már egy minta minden mért értéke rendelkezésre áll, egy Fortran program segítségével végbemegy az analízis értékelése és az eredmények kinyomtatása. A programokat a szükséges ismeretek alapján mi magunk készítjük, ezáltal meglehetősen nagy flexibilitás érhető el.

Egy konzol (írógép) segítségével a folyamat bármely állapotában a laboráns lekérdezheti a még elintézetlen megrendeléseket. Nyilvánvaló hibák esetén automatikusan végbemegy az utalások vagy az ellenőrzőjelentés kinyomtatása. Nagyobb mennyiségű mintát tartalmazó raktár (magazin) alkalmazása esetén az automata felügyelet nélkül is működhet, pl. éjszaka is. Az ellenőrzési funkciót ez esetben a számítógép veszi át. Meghatározott számú analízis után egy tesztanyagot éget el a berendezés, és csak akkor engedélyezi a számítógép a következő anyag vizsgálatát, ha a tesztanyag mérési értéke az előre meghatott hibahatárokon belül van.

Az ebbe a laborrendszerbe integrált adatfeldolgozás eredménye a következő:

1. hibátlan adatokat kapunk,
2. az adatok időben rendelkezésre állnak,

3. kivételes helyzeteket tudunk kimutatni és ezzel kapcsolatban megvan a lehetőség, hogy ezeket rögtön megfoghassuk,
4. az elemzés elintézése gyorsabbá válik, tehát az ügyfeleket jobban kiszolgálhatjuk,
5. az össztermelékenység nő a minták átfutási idejének csökkenésével, és
6. mint utolsó és legfontotsbb pont, munkaerőt takarítsunk meg, amely a beruházási költségek gyors megtérülését eredményezi.

Egy ilyen univerzális megoldás megvalósítását terveztük a BASF mikroanalitikai laboratóriuma számára.

Összefoglalás

Szén, hidrogén, nitrogén és oxigén automatizált meghatározása került kifejlesztésre. A módszer alapjai, a programozás és a kiértékelés egyaránt részletes tárgyalásra kerül.

Summary

Automated methods for the rapid determination of carbon, hydrogen, nitrogen and oxygen have been developed for use in conjunction with modern data processing equipment. Details as to the methods, apparata, programming of procedures and evaluation of the results are presented.

IRODALOM

1. W. Merz, Anal. Chim. Acta, **48**, (1969), 381.
2. W. Merz, Z. anal. Chem., **237**, (1968), 272.
3. W. Merz, GIT, **1970**, 617.
4. W. Merz, Landwirtschaftl. Forschung, **1971**, 311.
5. H. Kreutzer, W. Merz, Landwirtschaftl. Forschung, im Druck.
6. W. Merz, Mikrochim. Acta, **1971**, 71.
7. H. A. Staab, Angew. Chem., **74**, (1962), 407.
8. E. Brodkorb, H. Scherer, Ind. Chim. Belge, Nr. Spez. I **32**, (1967), 137, DBP 1279384; DBP 1291981.
9. W. Merz, Anal. Chim. Acta, **51**, (1970), 523.
10. W. Merz, Anal. Chim. Acta, **53**, (1971), 429.
11. W. Merz, E. Brodkorb, M. Kranz, Microchim. Acta, **1972**, 939.

Fordította: Gratzl Miklós

Kémiai Közlemények 45. kötet 1976 p. 79—103

VIZSGÁLATOK A DIOXIMIN KOMPLEXEK KÖRÉBŐL. AZ ÁTMENETIFÉM-DIOXIMIN KOMPLEXEK KÉPZŐDÉSE ÉS SZERKEZETE*

VÁRHELYI CSABA és FINTA ZOLTÁN

(„Babes-Bolyai Tudományegyetem", Kémia kar, Cluj, Románia)

Érkezett: 1974. szept. 25-én

A vicinális dioximok koordinációs kémiai tanulmányozása immár közel 70 éves múltra tekint vissza. A századfordulón CHUGAEV [1] figyelte meg, hogy a dimetil-glioxim (DH_2) és néhány más α-dioxim könnyen lép kölcsönhatásba nikkel, kobalt, platina, réz, palládium sókkal stabilis komplexvegyületek, ún. „dioximinek" képződése közben. Ezek az élénk színváltozás vagy kis oldékonyságú csapadékok keletkezése során végbemenő vegyi folyamatok számos tanulmány tárgyát képezték. A nikkel és palládium származékai nagy szelektivitásuk és érzékenységük miatt már régóta átmentek a mindennapi analitikai kémiai gyakorlatba. Dioximin komplexek kéződésén alapuló eljárásokat dolgoztak ki a kobalt(II), a vas(II), a rénium és más fémek meghatározására is [2—3].

A klasszikus reagens e célból jó ideig a dimetil-glioxim volt. Később a reagens bizonyos sajátságainak előnyös befolyásolására számos szerves molekulán igyekeztek kialakítani a vicinális dioxim-csoportot: R—C(=N—OH)—C(=N—OH)—R'.

Így előállítottak szimmetrikus és aszimmetrikus alifás, aliciklikus, heterociklikus és aromás dioximokat [4—6].

Nem utolsósorban kell említenünk a benzildioximokat és más aromás dioximokat, melyeknek izomér átalakulásai a szerves kémia sokáig vitatott problémái voltak.

A dioximok kelátképző sajátságait számos munka tárgyalja. A vicinális dioxim-molekulákat az oxim-csoportok kölcsönös helyzete szerint syn-, anti- vagy amphi-dioximoknak nevezzük. Ezek közül a syn forma térbeli akadályok miatt nem képez kelátokat. Az amphi és az anti izomérek fémekkel 1 : 1, illetve 1 : 2 arányú komplexeket hoznak létre. A fentieken kívül a hidroxilcsoportok kölcsönös orientációja még cisz- vagy transz konfigurációban is megmutatkozhatik [7—9].

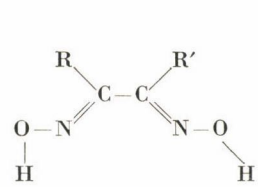
E sokféle izoméria jelenségének megállapítása, az izomérek elkülönösítése és azonosítása a szokványos kémiai módszereken kivül sok esetben modern

* A Komplexkémiai Munkabizottság 1974. szept. 25-i ülésén elhangzott előadás.

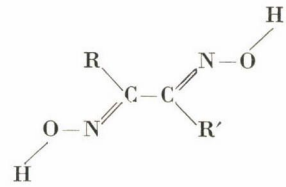
fizikai eljárásokat igényel. Itt elsősorban a vékonyrétegű kromatográfiára és a különböző spekroszkópiai módszerekre gondolunk (elektronszínképek, infravörös, mag mágneses rezonácia színképek stb.) [10—11].

Az MMR spektrumokban sok esetben kémiai eltolódások mutatkoznak az oxim-csoportokhoz csatlakozó gyökök protonjaira, valamint a hidroxilos protonokra vonatkozóan, az oximcsoportok orientációjától függően [12—13].

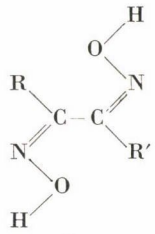
A vizsgálatok az alábbi dioxim-izomérek létezését igazolják:



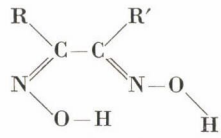
anti (α) cisz



anti (α) transz



syn (β), transz

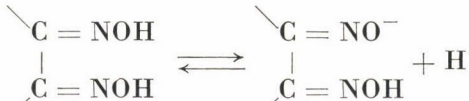


amphi (γ), cisz

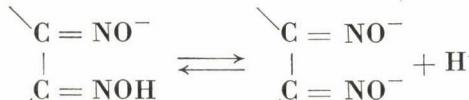
A dimetil-glioxim π-elektronrendszerére vonatkozó elméleti számítások a cisz- vagy transz geometriai konfiguráció tekintetében ellentmondásos eredményre vezettek [14, 15].

A kristályszerkezet vizsgálatok mindenesetre transz módosulatra mutatnak [16]. Transz-izomérre vallanak a dimetil-glioxim és egyes aszimmetrikus alifás dioximokra vonatkozó dipólus-momentum mérések is [17]. A gyűrűs dioximoknak nem lehet transz-konfigurációjuk. Az alifás gyűrű az oxim-csoportokat cisz-helyzetben rögzíti. Kelátképződés alkalmával is cisz-konfigurációnak kell kialakulnia.

A dioximok gyenge kétbázisú savaknak tekinthetők. Lúgos oldatban egy vagy két proton disszociál le az (1) és (2) egyenleteknek megfelelően:



(1)



(2)

Az (1) fokozatnak megfelelő disszociációs állandó $10^{-10,5}$, a (2)-é pedig 10^{-12} nagyságrendű, s különböző megoszlásos módszerekkel, potenciometrikusan, főképpen pedig spektrofotometriásan jól meghatározható [18—21].

Az átmenetifém-dioximinek képződése és szerkezete

Az α-dioximok főleg a harmadik periódus átmenetifémeivel képeznek komplex-vegyületeket. Legtipikusabb származékaik a VIII-ik oszlop csaknem mindegyik elemére jellemzőek.

Fémsókkal való kölcsönhatásuk során általában egybázisú savakként viselkednek. Kétvegyértékű fémionokkal való kölcsönhatásuk során dioxim-molekulánként (diox. H_2) egy-egy proton szabadul fel. A protonlehasadás pH-mérés alapján vagy spektrofotometriásan jól követhető [22].

$$Me^{2+} + \text{diox.}H_2 = Me(\text{diox.}H)^+ + H^+ \qquad (3)$$

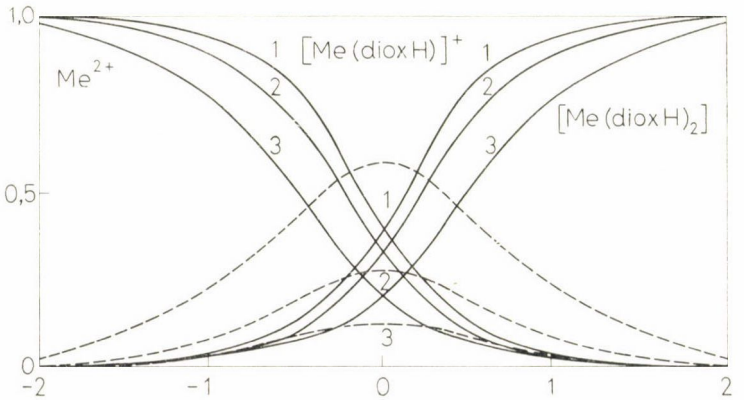
$$Me(\text{diox.}H)^+ + \text{diox.}H_2 = Me(\text{diox.}H)_2 + H^+ \qquad (4)$$

A (3) és (4) folyamatra jellemző K_1 és K_2, valamint a β_2 ($\beta_2 = K_1 \cdot K_2$) a kérdéses fémion természetén kívül a dioxim milyenségétől is függenek. Ellentétben a legtöbb lépcsőzetesen képződő komplexféleséggel, a dioximinek esetén a K_2 egyensúlyi állandó értéke nem kisebb, mint $K_1 \cdot (K_1 \leqslant K_2)$ [23, 24].

Valamely fémion és a $Me(\text{diox.}H)^+$, $Me(\text{diox.}H)_2$ komplexformák megoszlását különböző ligandum-koncentrációk esetén az 1. ábra szemlélteti.

Abban az esetben, amikor $K_1 < K_2$, a $Me(\text{diox.}H)^+$ létezési tartománya jóval kisebb, mint a Me^{2+} vagy $Me(\text{diox.}H)_2$-é. Ennek következtében a K_1 és K_2 külön meghatározása nehézkes és pontatlan. Fölöslegben vett dioxim jelenlétében a főfolyamatot a következőképp írhatjuk:

$$Me^{2+} + 2\ \text{diox.}H_2 = Me(\text{diox.}H)_2 + 2\ H^+ \qquad (5)$$

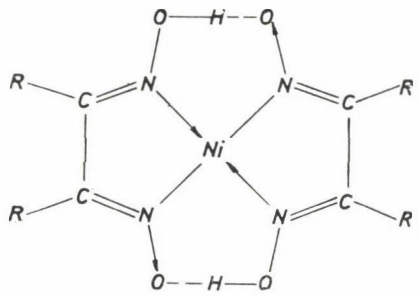


1. ábra

Ez lényegesen leegyszerűsíti a dioximinek egyensúlyi viszonyainak tárgyalását, mert ligandumfölöslegben csak egyetlen komplexformát kell tekintetbe vennünk. E ténynek különösen analitikai kémiai szempontból van jelentősége.

A kétvegyértékű fémionoknak alifás, aliciklikus és heterociklikus dioximokkal képezett származékait sikerült kristályos állapotban izolálni vagy oldatban tanulmányozni [25—29].

A $Me(diox.H)_2$ típusú kelátokra jellemző, hogy a centrális fémionhoz négy nitrogénatom kapcsolódik. A fém-nitrogén kötések általában egy síkban fekszenek, hosszúságuk pedig nagyjából ugyanakkora: 1,85—1,96 Å. A komplexeket igen erős O—H...O intramolekuláris hidrogénhidak stabilizálják gyűrűképződés közben. A röntgen-szerkezetvizsgálatok [30—32] azt mutatják, hogy a hidrogén-kötésben levő oxigénatomok kölcsönös távolsága igen rövid: 2,33—3,03 Å. A hidrogénatom helyét e hidakban nem sikerült pontosan lokalizálni, s arra sem kaptunk feleletet, hogy a hidrogén-kötés lineáris-e vagy sem.



2. ábra

A $Ni(diox.H)_2$ és $Pd(diox.H)_2$ kis oldékonyságának magyarázatára feltételezték, hogy e vegyületekben Me—Me kötések léteznek [31]. A röntgenvizsgálatok és oldékonysági tanulmányok [32] egyes esetekben erre utalnak. A rácsállandók között gyakran csekély különbségek adódnak, s így egyes $Me(diox.H)_2$ vegyületeknél izomorfizmus tapasztalható. Ezzel magyarázható a $Ni(DH)_2$, $Pd(DH)_2$ és $Pt(DH)_2$ együttes lecsapódása az analízis során [33].

A Cu, Ni, Pd és Pt dimetil-glioximos kelátjainak abszorpciós vizsgálata kristályos állapotban viszont azt mutatja, hogy Me—Me kötéseknek nincs jelentőségük ezekben az esetekben, s az izomorfizmus, valamint a csekély oldékonyság inkább a kedvező rácsszerkezettel magyarázható [34].

A $Ni(diox.H)_2$, $Pd(diox.H)_2$ és $Pt(diox.H)_2$ síknégyzetes szimmetriájúak és csekély tendenciát mutatnak arra, hogy axiálisan egyfogú ligandumot koordináljanak. A $Pd(diox.H)_2$ némileg eltér ettől, ugyanis oldékonysága lúgos közegben Burger és Dyrssen szerint [35] hidroxo-komplex, pl. $Pd(DH)_2(OH)$ képződésével magyarázható.

A Cu(II), Co(II) és Fe(II) dioximinek, melyek oktaéderes vagy négyzetes piramisos felépítésűek bizonyos esetekben már alkalmasok adduktok képződésére és egyes ligandcsere reakciókra is [36].

Elektronspin rezonancia (ESR) spektroszkópiai vizsgálatok fényt derítettek arra, hogy a $Cu^{2+}-DH_2$-rendszerben a pH-tól függően többféle komplex fordulhat elő $[Cu(DH)_2(H_2O)]$, $[Cu(DH)_2(H_2O)(OH)]^-$, $[Cu(D)(H_2O)_x(OH)_y]^{y-}$, $[Cu(OH)_4]^{2-}$ [37]. Kloroformban vagy benzolban piridin jelenlétében $[Cu(DH)_2Py]$ addukttal kell számolnunk [38].

$Fe(diox.H)_2$ típusú vegyületeket nem sikerült elkülöníteni. Ha a Fe(II)—dioxim-elegyhez ammóniát vagy heterociklikus bázisokat (piridin, pikolin, stb.) adunk, könnyen izolálható, élénk vörös színű $[Fe(diox.H)_2(Amin)_2]$ adduktok keletkeznek [36].

A Mössbauer-spektroszkópia igen hatásos eszköznek bizonyult BURGER és munkatársai [39, 40] kezében a vas(II) és vas(III) dioximinek szerkezetének felderítésében.

A magasabb vegyértékű fémek dioximin-származékai közül jelentős analitikai szempontból a $[Ni^{IV}D_3]^{2-}$, mely lúgos közegben keletkezik erős oxidálószerek jelenlétében. E bomlékony származék összetételét, valamint a nikkel vegyértékállapotát spektrofotometriás és polarográfiás mérések igazolják [41—43].

A ródium(III)-dioximinek jelentősen eltérnek képződésük és kémiai sajátságaik szempontjából az eddig tárgyalt kelátoktól. A kobalt(III)-származékokhoz hasonlóan szubsztitúciós reakciók során keletkeznek hexamin-, monoacido-pentamin- vagy diacido-tetramin-származékokból. A ródium(III)-dioximinek három fontosabb csoportba sorolhatók:

a) Komplexsavak: $H[Rh(diox.H)_2X_2]$.

b) Nemelektrolitek: $[Rh(diox.H)_2AmX]$.

c) Kationok: $[Rh(diox.H)_2Am_2]^+$.

X = Cl, Br, I, NO_2, Am = NH_3, szerves aminok, $diox.H_2$ = dimetil-glioxim, furil-dioxim [44—46].

E komplexek oktaéderes szerkezetűek, melyekben az egyenlítői síkot két O—H...O hidrogénhíddal stabilizált két dioxim-csoport foglalja el. Az oktaéder átellenes csúcsain helyezkednek el az X, illetve Am egyfogú ligandumok. Az infravörös és NMR-spektroszkópiai vizsgálatok azt mutatják, hogy a hidrogénkötés itt hosszabb és gyengébb, mint a kobalt(III)-megfelelő származékainál, a ródium nagyobb ionsugara miatt [47—48].

Megfigyelték, hogy a ródium(III)-dioximinek („rodoxim(III)") erős redukálószerek ($NaBH_4$) hatására semleges atmoszférában „rodoxim(II)", illetve rodoxim(I)-é redukálódnak. A „rodoxim(I)" származékok erős nukleofil sajátságokkal rendelkeznek, alkilálószerek hatására organil-rodoximokat képeznek Rh—C—σ-kötéssel. Utóbbiak kémiai sajátságai nagyjából megegyeznek az analóg kobalt-származékokéval, azzal a különbséggel, hogy szubsztitúciós

reakcióik sokkal lassabban játszódnak le, mint a kobalt esetében. Ennek oka abban keresendő, hogy a 4 d_z2 orbitál a 4 d_z2-p_z hibridben nagyobb dimenziójú, mint a kobalt 3 d_z2-orbitálja.

A redukciós folyamatok során könnyen képződnek hidrido-rodoximok is Rh—H kötéssel. (A Rh—H kötésre jellemző infravörös sáv 1980 cm^{-1}-nél jelentkezik.)

A hidrido-rodoximok felhasználhatók egyes szerves nitrovegyületek (pl. nitro-benzol) vagy telítetlen szénhidrogének katalitikus hidrogénezésére is [48, 49].

Iridium(III)-dioximin-komplexeket LEBEDINSKI és FEDOROV [50] állítottak elő először a ródium-származékok analógiájára. Az „iridoxim(III)"-ok semleges atmoszférában ugyanúgy redukálhatók $NaBH_4$-del „iridoxim(II)", illetve „iridoxim(I)"-é, mint a megfelelő ródium- vagy kobalt-származékok. Ezek is igen jelentős nukleofil sajátságokkal rendelkeznek, s alkiálószerek hatására, Grignard-szintézissel organil-iridoximokká alakulnak [51]. Pirolízis során könnyen felhasadnak az Ir—C γ-kötések s szénhidrogének fejlődnek belőlük, éppúgy, mint az organil-rodoximokból és -kobaloximokból.

A kobalt-dioximinek áttekintése

Az átmeneti elemek dioximinkomplexei közül elméleti és gyakorlati szempontból egyaránt kétségtelenül a kobalt származékai a legjelentősebbek. Számos, a Co(III), Co(II) és Co(I) vegyértékállapotnak megfelelő klasszikus kelátot és fémorganikus vegyületet írtak le és tanulmányozták viselkedésüket. A klasszikus kelátok igen alkalmasok ligandcsere kinetikai tanulmányok céljára és a legváltozatosabb összetételű vegyes komplexek szintézisére. A ligandcsere reakciók igen széles pH-tartományban geometriai konfiguráció-változás nélkül mennek végbe s így a kinetikai tanulmányok során számos, nem kívánt mellékkörülményt kapcsolhatunk ki. Az organil-kobaloximok fontos biokémiai kutatások tárgyát képezik napjainkban is.

A kobalt-dioximinek kémiája CHUGAEV munkásságáig nyúlik vissza. Az ő megfigyelései szerint egyes klasszikus kobalt(III)-komplexek, mint pl. a luteo-, purpureo-, rozeo-sók, a $[Co(NO_2)_6]^{3-}$, és dimetilglioxim kölcsönhatása során különböző típusú, jól kristályosodó termékek keletkeznek.

Később megfigyelték, hogy a kobalt(II)-sók, dimetilglioxim és halogenidek, pszeudohalogenidek, illetve semleges egyfogú ligandumok (aminok, stb.) elegyének oxidációja során számos termék keletkezik.

A kobalt(III) dioximinek iránti érdeklődés akkor kezdett fokozódni, amikor rájöttek arra, hogy a $Co(diox.H)_2$-váz nagyon hasonló szerkezeti sajátosságokkal rendelkezik a természetben előforduló corrinoidokkal.

SCHRAUZER és munkatársai [52, 53] azt a meglepő tényt észlelték, hogy a B_{12}-vitamin koenzimben („Cianokobalamin") és más, hozzá hasonló típusú corrinoidokban (kobalaminok) egy kobalt centrális atom 5 nitrogén-atom

ligandterében található, éppúgy mint az egyszerű kobalt(III)-dimetil-glioxim-amin-komplexekben (pl. $[Co(DH)_2(py)Cl]$).

A cianokobalamin röntgenvizsgálata arra a meglepő eredményre vezetett, hogy e komplexmolekulában kobalt-szén σ-kötés fordul elő. A kobalaminok tehát természetes fémorganikus vegyületek, ún. „biológiai Grignard-vegyületek".

A stabil Co—C σ-kötés képződése a szervezetben felveti a kérdést, hogy hasonló termékeket nem állíthatnánk-e elő laboratóriumban, mert így biológiai folyamatok „in vitro" tanulmányozására modellanyagokat nyernénk.

Schrauzer és munkatársai megoldották ezt a problémát s egész sor „kobaloximot" sikerült előállítaniuk.

A kobaloximok és a kobalaminok számos reakcióban teljes analógiát mutatnak, ultraibolya és infravörös színképeikben sok közös vonás fedezhető fel.

Pl. semleges atmoszférában erős redukálószerek hatására ($NaBH_4$) mind a kobalaminok, mind a kobaloximok élénk kék vagy vörös színű termékekké redukálódnak (kobaloxim(I), illetve kobalamin(I)). A polarográfiás vizsgálatok azt igazolják, hogy mindkét esetben az egyvegyértékű kobalt származékairól van szó [54]. E kobaloximok(I) és kobalaminok(I) igen erős nukleofil sajátságokkal rendelkeznek és könnyen képeznek fémorganikus vegyületeket.

Schrauzer és Kratel [55] a periódusos rendszer IV. és V. oszlopában található fémek organil-halogenidjeivel jelentős számú fémorganikus kobaloximot nyertek. Pl.

$$Co(DH)_2\,py\,Cl + ClSn(C_6H_5)_3 + \xrightarrow{NaBH_4} = (C_6H_5)_3\,Sn—Co(DH)_2\,py$$

E vegyületek oxigénnel szembeni állandósága és termikus stabilitása a $Si < Ge < Sn < Pb < Sb <$ Bi-sorban növekszik.

A kobaloximok(I) és kobalaminok(I) egyaránt könnyen reagálnak alkil-magnézium-halogenidekkel és más alkilálószerekkel (alkil-szulfátok). A keletkező alkil-kobaloximok és alkil-kobalaminok fotokémiai, valamint termikus bomlása teljesen analóg mechanizmus szerint megy végbe [57—58]. Biokémiai viselkedésük is nagyon hasonló. (Pl. a Metanobacillus omelanskii mindkét vegyületsorozatból szénhidrogént hasít le [59, 60].)

A kobaloximok(I) nukleofil sajátságait a dioxim-molekula természete is befolyásolja, mivel az növeli vagy csökkenti a töltéssűrűséget a kobaltionon.

A $DH_2 < Niox.H_2 < Diph.H_2 < Gliox.H_2$ sorban a nukleofil hatás csökken [61]. ($Niox.H_2$ = nioxim, $Diph.H_2$ = difenil-glioxim, $Gliox.H_2$ = = glioxim.)

Az organil-rodoximokhoz viszonyítva az organil-kobaloximok sokkal jelentősebb biológiai aktivitást mutatnak. A Rh—C kötés ugyanis erősebb, mint a Co—C [62].

A kobalamin(I) és kobaloxim(I) származékok oxigén jelenlétében gyorsan kobalamin(III), illetve kobaloxim(III) termékekké alakulnak át. Ez a folyamat élénk színváltozással jár.

A közbeeső származékok a (kobalamin(II)- és) kobaloxim(II) vegyületek egyszerű kobalt(II)-sókból keletkeznek semleges atmoszférában. A kobaloxim(II)-származékok nemvizes-közegben molekuláris oxigént köthetnek meg reverzíbilisen — peroxo-kobaloximok keletkezése közben (pl. $Py—Co(DH)_2—O_2—Co(DH)_2—Py$). Víznyomok jelenlétében a folyamat már nem reverzibilis.

Bázisok hatására a μ-peroxo-kobaloximok elbomlanak anhidrobázisok és monomér peroxo-gyök keletkezése közben:

$$Py—Co(DH)_2—O_2—Co(DH)_2—Py^+ + 2\,Py = \\ = Py—Co(DH)_2O_2^{\cdot} + Co(D_2H).2\,Py + Py.H^+ \qquad (6)$$

Ugyanez a jelenség észlelhető a B_{12}-vitamin redukált formája esetén is. A mononukleáris peroxo-gyök keletkezése jól követhető ESR spektrumok alapján [59].

A kobalt(II) és más $3\,d^5—3\,d^{10}$ elektronkonfigurációjú kétvegyértékű átmenetifémek dioximinkomplexeinek összetételét és stabilitási állandóit Burger és munkatársai tanulmányozták [27—29] víz-alkohol és víz-dioxán elegyekben, semleges atmoszférában. Megállapították, hogy a $Me(diox.H)_2$ vegyületek stabilitása voltaképpen két tényezőtől függ, éspedig az O—H..O hidrogénhidak erősségétől, valamint a fém ligandum viszontkoordináció során létrejövő donor π-kötések természetétől. Az előbbi tényezőnek különösen kis ionrádiuszok esetén van jelentősége. A π-kötések hatása a $Me(diox.H)_2$ vegyületek infravörös színképei alapján mérhető le.

Megállapították, hogy bizonyos egyfogú ligandumok (pl. Cl, Br, I, NCS, NCSe, OH) jelenlétében vegyes komplexek képződnek, melyeknek összetétele a $Co : diox.H_2.X = 1 : 2 : 2$ aránynak, illetve $[Co(diox.H)_2X_2]$ képletnek felel meg. A vegyes komplexek képződésének pH-metriás vizsgálata azt mutatja, hogy ellentétben a $Co(diox.H)_2$ törzskomplexszel, amelynél két proton lehasadásával kell számolnunk, a $[Co(diox.H)_2X_2]$-nél csak egy proton válik szabaddá. A vegyes komplexek tehát protonáltak: $[Co(diox.H)_2X_2]H^-$. Vizsgálataik alapján a Co—X-kötés erőssége a $Cl < Br < I < NCS < NCSe$ sorban növekszik. A Co^{2+}-dimetil-glioxim-elegyek NaOH-dal való semlegesítése hihidroxo-komplex képződéséhez vezet:

$$[Co(DH)_2(H_2O)_2] = [Co(DH)_2(OH)_2]^{2-} + 2\,H^+ \qquad (7)$$

Nemelektrolit típusú $[Co(diox.H)_2Am_2]$ kelátok semleges atmoszférában vagy erős redukálószerek jelenlétében keletkeznek.

Spektrofotometriás mérések a $Co(II)—DH_2—NH_3]$ rendszerben Na_2SnO_2 jelenlétében $[Co(DH)_2(NH_3)_2]$ képződésére utal-nak [63].

A kobal(III)-dioximin-kelátok osztályozása

A fémorganikus kobalt-oximokról(III) az előbbiekben már szó esett. A Co—C σ-kötést nem tartalmazó kobal(III)-dioximiniket a törzskomplexek, illetve a vegyes komplexek osztályába sorolhatjuk.

I. A $[Co(diox.H)_3]$ típusú törzskomplexek nemelektrolitek. A dioximligandumokat nem kapcsolják össze benne hidrogénhidak, s így az infravörös spektrumukban széles O—H vegyértékrezgés jelentkezik 3100—3400 cm^{-1} tartományban. A komponensek lúgos oxidációjakor keletkenek nem koordinálódó anionok (acetát, nitrát, perklorát) jelenlétében [64].

II. A $[Co(diox.H)_2AB]$ típusú homplexek két vegyületsort képeznek az A és B ligandumok cisz- vagy transz-geometriai elrendeződése alapján.

Az A és B kémiai jellege alapján megkülönböztetünk:

a) komplexkationokat: $[Co(diox.H)_2Am_2]^+$, $[Co(diox.H)_2(H_2O)Am]^+$,

b) komplex-nemelektroliteket: $[Co(diox.H)_2AmX]$, $[Co(diox.H)_2(H_2O)X]$,

c) komplexanionokat: $[Co(diox.H)_2XY]^{n-}$, ahol n = 1, 2 vagy 3

d) [Co(diox.)(diox.H_2)Am] típusú deprotonált nemelektroliteket.

E vegyületek nagy része Co(II)—dioxim-elegyek oxidációja során keletkezik vizes, alkoholos oldatban különböző adalékok jelenlétében (aminok, foszfinok, halogenidek, pszeudohalogenidek, stb.). Oxidálószerként a levegő oxigénjén kívül néha H_2O_2-ot, $KMnO_4$-et, halogéneket, stb. alkalmaznak. A keletkező termékek minősége függ az oldat pH-jától.

Más esetekben különböző szubsztitúciós reakciók vezetnek célhoz:

$$[Co(diox.H)_2XY]^{n-} + A = [Co(diox.H)_2XA]^{(n-m)-} + Y^{m-} \qquad (8)$$

A kobal(III)-dioximinek általában jól kristályosodó, élénk színű vegyületek, s a klasszikus kobalt(III)-aminkomplexekhez hasonlóan könnyen elkülöníthetők és tisztíthatók.

Cisz-konfigurációjú vegyes kobalt(III)-dioximinek

Cisz geometriai elrendeződésű $[Co(diox.H)_2AB]$ típusú kelátok keletkeznek, midőn a Co(II)-dioxim-elegyet kétfogú semleges ligandumok (diaminok, aminosavak sói) jelenlétében oxidáljuk. Ily módon izolálták a $[Co(DH)_2en]^+$, $[Co(DH)_2(Dip)]^+$, $[Co(DH)_2(o\text{-}Phen)]^+$ (Dip = Dipyridyl, o-Phem = orto-fenantrolin) származékokat [65].

Oxálsavval a következő szubsztitúciós reakciót végezhetjük el:

$$[Co(CO_3)_3]^{3-} + 2\ DH_2 = [Co(DH)_2CO_3]^- + 2\ HCO_3^- \qquad (9)$$

$$[Co(DH)_2CO_3]^- + H_2C_2O_4 = [Co(DH)_2(C_2O_4)]^- + 2\ HCO_3^- + H^+ \qquad (10)$$

Egy másik célravezető út a transz-komplexek izomerizációja lúgos közegben.

A transz-$[Co(DH)_2(H_2O)X]$ vagy $[Co(DH)_2X_2]^-$ erősen lúgos közegben az O—H..O hidrogénhidak felhasadásával cisz-$[Co(DH)_2(OH)_2]^-$-vé alakul, amely aztán kiinduló anyagul szolgál egy sor cisz-$[Co(DH)_2AmX]$ nemelektrolit, illetve cisz-$[Co(DH)_2X_2]^-$ komplexanion előállítására [66—69].

A cisz-$[Co(DH)_2X_2]^-$ sorozat tagjai bomlékonyak, s néha spontán vagy enyhe kémiai behatásra könnyen a megfelelő transz-módosulatokká alakulnak át az O—H..O hidrogénkötések kialakulása során.

A cisz konfigurációjú $[Co(DH)_2Am_2]^+$ vagy $[Co(DH)_2XY]^-$ komplexek éppúgy aszimmetrikus felépítésűek, mint a $[Co(DH)_3]$, s elektronspektrumaik is hasonlóak.

Transz-[Co(diox.H)$_2$(amin)$_2$]$^+$ kationok

A primér és terciér aminok nehezen kapcsolódnak a kobalt(III) centrális atomhoz más egyfogú ligandum jelenlétében. Ismeretes például a $[Co(py)_4Cl_2].Cl$ és a $[Co(pikolin)_4Cl_2]Cl$. Egyfogú szerves aminok koordinálása a kobalt(III)-hoz akkor sikerül, ha az már kelátgyűrűkhöz kapcsolódik. Pl. $[Co(en)_2Cl(amin)]^{2+}$, $[Co(ec)(amin)_2]^+$ [70—73], $[Co(acac)_2NO_2(amin)]$ [74] (en = etilén-diamin, ec = etiléndiimino-bis-acetilaceton, acac = acetilacetonát).

Dioximok jelenlétében a szerves aminok kapcsolódása általában könnyen megy végbe:

$$2\ Co^{2+} + 4\ diox.H_2 + 6\ amin = 2[Co(diox.H)_2(amin)_2]^+ + \\ + 2\ amin.H^+ + H_2O \qquad (11)$$

Kobalt(III)-dioximinekre vonatkozó vizsgálataink során különböző α-dioximokat, mint pl. dimetilglioximot [75, 76], benzildioximot [77], diamino-glioximot [78], valamint aliciklikus dioximokat [79, 80] próbáltunk ki a fenti célra.

Megállapítottuk, hogy az aromás aminok kapcsolódása a kobalt-dioximin-vázhoz elsősorban az amin bázicitásától függ. Az alkil- és akoxi-anilin-származékok, naftilaminok, stb., melyeknek pK_b-je 8—11 értékeknek felel meg, könnyen képeznek $[Co(diox.H)_2(amin)_2]^+$ típusú származékokat. A nagyon gyenge bázisok viszont, mint pl. a nitro-anilinek, antranilsavak, stb. (pK_b = = 14—16) nem kapcsolódnak a fémhez. Az aminbeépülésnek néha sztérikus hatások is határt szabnak. Pl. a β- és γ-pikolin analóg termékei ismeretesek. Az α-pikolin, 2,6-lutidin, 2,4,6-kollidin nem alkalmasak e reakcióra.

Érdekes megfigyelést eredményez ez az oxidációs folyamat aromás diaminok jelenlétében. m- és p-feinléndiamin esetén a keletkező termék $[Co(diox.H)_2(feniléndiamin)_2]^+$. Az o-feniléndiamin esetén, mely maga is

kelátképző, csupán egyetlen aminmolekula beépülésére számítanánk. A kísérletek azonban $[Co(diox.H)_2(o\text{-feniléndiamin})_2]^+$ képződésére mutatnak [81].

E jelenség a $[Co(diox.H)_2(amin)_2]^+$-kelátok transz-geometriai konfigurációját kémiai úton igazolja.

A $[Co(diox.H)_2(amin)_2]X$ sók szintézisének körülményeit, a termékek oldékonyságát, termikus stabilitását a dioximok természete is lényegesen befolyásolja. Az alifás és aliciklikus dioximok (1,2-ciklopentán...ciklohexán—cikloheptándiondioximok) származékai könnyen keletkeznek híg alkoholos közegben. A benzildioximos kelátok magasabb alkoholokban állíthatók elő.

A $[Co(diox.H)_2(amin)_2]X$ sók vízben jól oldódó származékai acetátok, szulfátok) felhasználhatók mennyiségi analitikai célokra is. Nehezen oldódó termékeket képeznek egyes nagy térfogatú anionokkal, mint pl. ClO^-, pikrát, $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]^-$, IO_4^-, s így utóbbiak gravimetriás vagy kolorimetriás meghatározására is számításba jöhetnek.

$[Co(diox.)(diox.H)(amin)_2]$ nemelektrolitek

Midőn a $[Co(diox.H)_2(amin)_2]X$ sókra alkáli-hidroxidok hatnak, nem a megfelelő szabad bázisok: $[Co(diox.H)_2(amin)_2]OH$, hanem deprotonálódás folytán anhidrobázisok: $[Co(diox.)(diox.H).(amin)_2]$ keletkeznek.

E reakciót először Chugaev [82] észlelte a $[Co(CH)_2(pyridin)_2]Cl$ és KOH kölcsönhatása során:

$$[Co(DH)_2(pyridin)_2](OH) \rightarrow [Co(D_2H)(piridin)_2] + H_2O \qquad (12)$$

Az elektromos vezetőképesség mérések igazolják az utóbbi vegyület nemelektrolit jellegét. Ablov és munkatársai [83, 84] megfigyelték, hogy a deprotonálódási folyamat jól követhető spektrofotometriásan, s egyensúlyi állandója meghatározható.

Birk és munkatársai [85] megállapították, hogy a protonlehasadás reverzibilis folyamat és általános jellegű minden kobalt(III)-dioximin-komplex számára lúgos közegben.

$$Co(D_2H)(amin)_2 + \overset{H^+}{\rightleftarrows} Co(DH)_2(amin)_2^+ \qquad (13)$$

A teljes reverzibilitás azonban csak akkor áll fenn, ha a deprotonálódást nem követi akvációs folyamat is.

A protonlehasadás sebessége O—H...N és OH^--ionok között 10^{-5}—10^{-6} $mól^{-1}$ sec^{-1} nagyságrendű, az O—H..O és OH^- rendszerben pedig 10^{-7}—10^{-8}. A $[Co(DH)_2XY]$-komplexek esetén ez az állandó még sokkal kisebb érték a rendkívül rövid és stabilis O—H..O-hidrogénhidak miatt. Pozitív töltésű komplexformák esetén (pl. $[Co(DH)_2(amin)_2]^+$) az állandó értéke nagyobb a komplexanionokéhoz viszonyítva ($[Co(DH)_2(CN)_2]$).

$[Co(diox.H)_2(amin)X]$ és $[Co(diox.H)_2(H_2O)X]$ nemelektrolitek

CHUGAEV [82] megfigyelte, hogy a kloro-purpureo- vagy bromo-purpureo--kobalt(III)-komplexekből ammóniumacetát jelenlétében dimetil-glioxim hatására nemelektrolit típusú komplex keletkezik.

$$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + 2\,DH_2 = [Co(DH)_2Cl(NH_3)] + 2\,NH_4Cl + 2\,NH_3 \quad (14)$$

Ha a CoX_2-diox.H_2-amin-elegyek oxidációját ammóniumacetátos kiegyenlítőoldat jelenlétében végezzük, akkor a reakciótermék túlnyomórészt mindig a $[Co(diox.H)_2(amin)X]$.

$$2\,Co^{2+} + 4\,DH_2 + 2\,amin + 2\,X^- + 1/2\,O_2 = \\ = 2\,[Co(DH)_2(amin)X] + H_2O + 2\,H^+ \quad (15)$$

a $[Co(diox.H)_2(amin)X]$ és $[Co(diox.H)_2(amin)_2]X$ komplexformák relatív mennyisége a reakciótermékben függ az amin bázicitásától, valamint az X^- aniontól is. Erős kovalens kötést létesítő anionok jelenléte a nemelektrolitek képződésének kedvez.

Egy másik előállítási mód alapján $H[Co(diox.H)_2X_2]$, illetve $H[Co(diox.H)_2XY]$ savakat hozunk kölcsönhatásba aminokkal ammóniumacetát jelenlétében [86—88].

Az akvo-nemelektrolitek a megfelelő $H[Co(diox.H)_2XY]$ savakból keletkeznek részleges akváció során.

A halogeno-akvo-, illetve nitro-akvo-nemelektrolitek alacsonyabb pH-értékek mellett képződnek. A $[Co(DH)_2(H_2O)(NCS)]$, $[Co(D_2H)_2(H_2O)(NCSe)]$ és $[Co(DH)_2(H_2O)(NCO)]$ gyengén bázikus közegből csapódnak ki.

A $[Co(diox.H)_2(amin)X]$ és $[Co(diox.H)_2(H_2O)X]$ nemelektrolit jellegét elektromos vezetőképesség mérések igazolják.

V=1000—2000 esetén a vezetőképesség 0,5—10 $ohm^{-1}\,cm^2$.)

$H_n[Co(diox.H)_2XY]$ típusú komplexsavak

A kobalt(III)-dioximinek legfontosabb csoportja kétségtelenül a $H_n[Co(diox.H)_2XY]$ komplexsavaké. A képletben szereplő n értéke 1, 2 vagy 3 lehet. X = Y vagy X ≠ Y s különböző egy- vagy kétbázisú savak anionjait jelentik. Legnagyobb számban az egybázisú $H[Co(diox.H)_2XY]$ komplexsavak ismeretesek.

A $H[Co(diox.H)_2X_2]$ savak előállítására a legcélszerűbb módszer a komponensek elegyének levegőárammal való oxidációja. Az alkálisók oldatából aztán a szabad komplexsavat H_2SO_4 vagy $HClO_4$ oldattal választjuk le [89—93].

A dinitro-savak szubsztitúciós reakciója során keletkeznek.

$$Na_3[Co(NO_2)_6]^+ + diox.H_2 = Na[Co(diox.H)_2(NO_2)_2] + 2\,NaNO_2 + \\ + 2\,HNO_2\ [95—96].$$

Az erős nukleofil tulajdonságokkal rendelkező anionok: NCO^-, NCS^-, $NCSe^-$, CN^-, N_3^-, SO_3^{2-} könnyen kicserélik a koordinált H_2O, Cl, Br-ligandumokat s így a $[Co(diox.H)_2(H_2O)]^+$, $[Co(diox.H)_2(H_2O)Cl]$ vagy a $H[Co(diox.H)_2Cl_2]$-ből a mólaránytól függően kétféle származékot nyerhetünk:

pl.

$$[Co(DH)_2(H_2O)Cl] + NCS^- = [Co(DH)_2Cl(NCS)]^- \quad (97)$$

$$[Co(DH_2)(H_2O)Cl] + 2\,N_3^- = [Co(DH)_2(N_3)_2]^- \quad (98)$$

A vegyes savak: $H[Co(DH)_2XY]$ előállításánál akkor jutunk tisztább termékekhez, ha az erősebb nukleofil anion az akvokomplexben van ($[Co(DH)_2(H_2O)(NO_2)]$, $[Co(DH)_2(H_2O)(NCS)]$.

A szabad savak jól oldódnak alkoholban, de ásványi savakkal kicsaphatók híg oldataikból.

A $[Co(diox.H)_2XY]^-$ anionok, ellentétben a legtöbb tetraacido-diamin-kobalt(III)- vagy króm(III)-származékkal (pl. $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]^-$, $[Cr(NH_4)_2(NCS)_4]^-$ stb.), nem képeznek nehezen oldódó termékeket az alkaloidák és egyes heterociklikus aminok klórhidrátjaival vagy a II és III vegyértékű átmenetifémek ionjaival. Egyes származékaik Ag(I), Hg_2(II), Tl(I), Cu(I) ionokkal csaphatók ki. Ezért analitikai szempontból kevés jelentőséget kell nekik tulajdonítanunk.

Hexamin- és monoacido-pentamin-kobal(III)- vagy króm(III)-származékai vízben igen jól oldódnak, s így csapadékos reakciók nem mennek végbe $[Co(NH_3)_6]_3^+$, $[Cr(en)_3]^{3+}$, $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ ionok hatására.

A diacido-tetramin-komplexek: $[Co(en)_2Cl_2]^+$, $[Co(pn)_2Cl_2]^+$, $(Cr(en)_2(NCS)_2]^+$, $[Co(py)_4Cl_2]^+$ jellegzetes, kristályos csapadékokat képeznek a fenti komplexsavakkal. Igen lényeges a $[Co(diox.H)_2(amin)_2].[Co(diox.H)_2XY]$ binér komplexsók képződése, mely többféle izoméria-jelenség fellépésére ad okot.

a) Koordinációs izoméria két különböző dioxim-ligandummal a binér komplexsó molekulájában:

$$[Co(diox.H^x)_2(amin)_2].\,[Co(diox.H)_2^{xx}XY]$$

és

$$[Co(diox.H^{xx})_2(amin)_2].\,[Co(diox.H^x)_2XY]$$

b) Koordinációs poliméria a binér sók és a nemelektrolitek között:

$$[Co(diox.H)_2(amin)_2].\,[Co(diox.H)_2X_2] \text{ és } [Co(diox.H)_2(amin)X]$$

c) Helyzeti izoméria a ligandumok izomériája következtében: abban az esetben, ha különböző helyzeti izomér aminok kapcsolódnak a $Co(diox.H)_2$-vázhoz, pl. orto-, meta-, para-izomér aminok (toluidin, anisidin, fenetidin, etil-anilin. klór-anilin, bróm-anilin) β- és γ-pikolinok stb.

A fent említett izomér-vegyületek sok esetben különföznek egymástól oldékonyság, színárnyalat, kristályforma, a papír- és vékonyrétegű kromatográfiás R_F értékek tekintetében [100—102].

A [Co(diox.H)$_2$AB]-komplexek elektrongerjesztési színképei

A Ni(II) és Pd(II)-dioximin-komplexek elektrongerjesztési spektrumát sokan tanulmányozták oldatban és kristályos állapotban is. A monokristályok színképében 500 nm körül megjelenik egy anomális dikroizmust mutató sáv, mely hiányzik az oldatokban felvett színképekből és amelyeket a kristályokban létrejövő fém-fém kötésnek tulajdonítottak [31, 33, 103]. Ez a sáv a vörös felé tolódik el a fém-fém távolság növekedésével, de ugyanakkor a helyzete függ a fématom természetétől és a kristályszerkezettől is. Más kutatások szerint [104] a fenti abszorpciós sáv intermolekuláris eredetű, vagy pedig egy, a Ni^{2+} ionon belüli átmenethez tartozik [105], és nagy intenzitása egy atomok közötti töltésátvitelnek köszönhető.

Az MO-számítások szerint [107] a fém-fém kötések létrejötte nem valószínű. Ezen eredmények alapján úgy tűnik, hogy a vizsgált dioximin-kelátok kristályszerkezete, melyre a fématomok láncszerű elrendeződése jellemző, inkább sztérikus okokra, mint fém-fém kötések létrejöttére vezethető vissza. A réz(II)-dimetilglioxim-komplex molekulájára végzett MO-számítások alapján sikerült megmagyarázni annak szilárd állapotban létrejövő dimerizációját [107].

A különböző fémek bisz-dimetilglioximin komplexeinek oldatában felvett színképek vizsgálata azt bizonyítja, hogy a ligandumtér átmenetekhez, illetve a töltésátvitelekhez tartozó abszorpciós sávok között erős kölcsönhatás jön létre [38], melyet feltétlenül figyelembe kell venni a színképek kiértékelésekor. Ez különben általában jellemző az erős π-kötéseket tartalmazó vegyületek színképeire.

Ezenkívül, egyes fémek, így a Cu(II), Co(II), Fe(II) oktaéderes vagy tetongonális szimmetriájú dioximin-komplexeinek színképe erősen függ az oldószer minőségétől, ellentétben a Ni(II), Pt(II) és Pd(II) megfelelő komplexeinek színképétől. Ez a jelenség az oldószermolekulák koordinációjával magyarázható.

A kobalt(III)-dioximin vegyes komplexek elektronspektrumára jellemző az egész ultraibolya tartományban észlelhető igen erős abszorpció ($\log \varepsilon > 4$), amely a koordinált dioxim-molekulák saját sávjának, valamint a központi fématom és a dioxim-ligandumok közötti töltésátviteli sávoknak tulajdonítható [14, 108, 109].

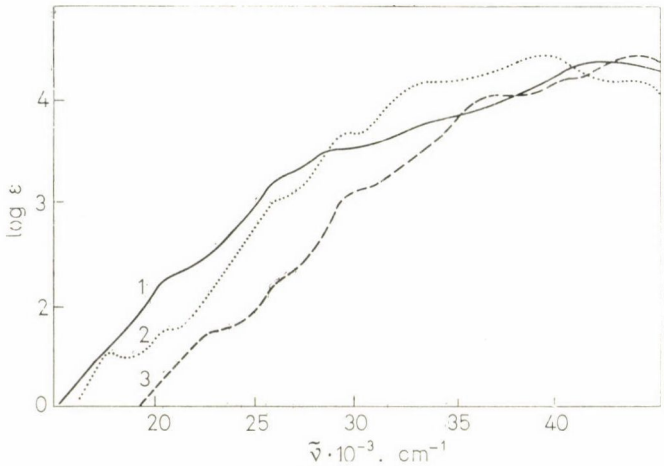
Ezenkívül a $[Co(diox.H)_2(amin)_2]^+$ típusú komplex kationok színképében a koordinált aminok saját, nagy intenzitású sávjai is megjelennek [110, 111].

Mindezen sávok megjelenése erősen megnehezíti a központi atom d—d

átmeneteihez tartozó, sokkal kisebb intenzitású abszorpciós sávok helyének pontos megállapítását. Ennek ellenére sikerült egy sor $[Co(DH)_2(amin)_2]^+$ és $[Co(DH)_2X_2]^-$ típusú komplex ion d—d sávját azonosítani és a ligandtér elmélet alapján értelmezni [110—112]. BÁN és CSÁSZÁR [113] számítási adatai, valamint a $[Co(DH)_3]$ oktaéderes „alap" komplex spektrális adatai segítségével.

A tanulmányozott komplexek d—d sávjainak hullámszámai, valamint az ezekből számított paraméterek értékei az 1. és 2. táblázatban találhatók.

A 3. táblázat az első gerjesztett állapot szinglett termjeinek a fenti adatokból számított relatív energiaértékeit tartalmazza.



3. ábra

1. táblázat

Co $(DH)_2X_2$ típusú komplexek d—d-sávjainak hullámszáma (cm^{-1}) metanolos oldatban

X	$\tilde{\nu}_1$	$\tilde{\nu}_1$(I)	$\tilde{\nu}_1$(II)	$\tilde{\nu}_2$(I, II)
1/2 DH	12,300		20,900	27,030
Piridin			21,200	28,000
p-toluidin			20,350	27,100
Anilin			20,300	27,400
m-xilidin			20,350	25,350
NH_3			20,500	27,200
H_2O		19,230	20,750	28,490
OH			19,800	25,970
Cl		17,950	20,410	26,320
Br		17,540	20,620	26,320
I		17,090	20,620	25,320
NCS			20,000	26,530
NCSe			21,510	28,410
N_3			19,160	26,320
NO_2			21,740	30,770
CN			23,530	29,850
SO_3			21,280	27,030

2. táblázat

Co $(DH)_2X_2$ típusú komplexek ligandtér paramétereinek értékei (mindegyik mennyisége a δ% kivételével, cm^{-1}-ben)

X	D_t	Ds	Dq(x)	B	β	δ%	C
DH	—	—	2520	383	0,360	64,0	4300
Piridin	206	42,9	26400	457	0,429	57,1	—
p-toluidin	194	40,4	2300	440	0,413	58,7	—
Anilin	206	42,9	2280	463	0,434	56,6	—
m-xilidin	194	40,4	2300	438	0,411	58,9	—
NH_3	160	33,3	2360	433	0,407	59,3	—
H_2O	163	34,0	2240	574	0,539	46,1	4450
OH^-	251	52,3	2080	408	0,383	61,7	—
Cl	338	70,4	1930	493	0,463	53,7	4790
Br	357	73,3	1900	484	0,455	54,5	4580
I	463	84,0	1820	451	0,424	57,6	4550
NCS	206	42,9	2160	427	0,401	59,9	—
NCSe	—139	—29,0	2760	419	0,393	60,7	—
N_3	398	82,9	1820	484	0,454	54,6	—
NO_2	—192	—40,0	2860	547	0,514	48,6	—
CN^-	—601	—125	3570	340	0,319	68,1	—
SO_3	—87	—18,1	2870	351	0,330	67,0	—

3. táblázat

Co $(DH)_2X_2$ típusú komplexek termjeinek energiája (cm^{-1}-ben) a gömbszimmetrikus ligandtérben elhelyezkedő d-elektronok energiájához viszonyítva

X	$^1A_{1g}$	$^1E_g^+$	$^1A_{2g}$	$^1B_{2g}$, $^1E_g^-$
Piridin	—21,070	—1670	+30	+6240
p-toluidin	—21,300	—1820	—120	+5780
Anilin	—21,040	—1650	+160	+6350
m-xilidin	—21,330	—1830	—130	+5740
NH_3	—21,830	—2030	—630	+5360
H_2O	—19,730	—400	+1020	+9260
OH^-	—20,530	—1820	+370	+5440
Cl	—14,960	+2490	+5450	+11,360
Br	—16,470	+1070	+4150	+9820
I	—15,940	+1150	+4680	+9,540
NCS	—21,060	—1960	—160	+5,470
NCSe	—25,930	—3820	—5030	+2490
N_3	—18,090	—670	+2810	+8230
NO_2	—26,030	—3450	—5130	+4740
CN^-	—32,790	—6640	—11,890	—2950
SO_3	—25,540	—3880	—4640	+1480

A $\tilde{\nu}_1$(I), $\tilde{\nu}$(II), illetve $\tilde{\nu}_2$(I, II)-vel jelzett sávok a vizsgált tetragonális komplexek $^1A_{1g}$ alaptermje és az első gerjesztett állapot $^1E_g^+$, $^1A_{2g}$, illetve $^1B_{2g}$, $^1E_g^-$ szinglett termjei közötti átmeneteknek felelnek meg. Az utóbbi két átmenethez tartozó abszorpciós maximumok elkülönítése kísérletileg eddig egyetlen esetben sem volt megfigyelhető. A $\tilde{\nu}_1$ sáv azonban egyes esetekben

két komponensre hasad fel, melyek $^1E_g^+ \rightarrow {}^1A_{1g}$, illetve $^1A_{2g} \rightarrow {}^1A_{1g}$ átmeneteknek felelnek meg. Megfigyelésünk szerint ez a felhasadás akkor következik be, amikor az axiális ligandumok Dq(x) értéke jóval kisebb, mint az oktaéder egyenlítői síkjában elhelyezkedő dioximligandumok Dq paraméterének értéke. Ebben az esetben a $\tilde{\nu}_1$(II) komponens energiája nem különbözik lényegesen a $[Co(DH)_3]$ oktaéderes komplex $\tilde{\nu}_1$ ($^1T_{2g} \rightarrow {}^1A_{1g}$) átmenetének megfelelő sáv energiájától. A dioximligandum Dq értékét megközelítő, vagy annál nagyobb Dq(x) esetén a $\tilde{\nu}_1$ sáv felhasadása kísérletileg nem tapasztalható.

A spektrális adatokból számított Dq(x) értékek alapján a vizsgált ligandumok a következő spektrokémiai sort alkotják:

$$N_3 \sim I < Br < Cl < OH \sim NCS \sim \text{piridin} \sim \text{anilin} < \text{p-toluidin} < \\ < \text{m-xilidin} < H_2O < NH_3 < DH < SO_3 < NCSe < NO_2 < CN$$

Ez a sor lényegében hasonlít a különböző kobalt(III)-amin-komplex-osztályokra kapott spektrokémiai sorokkal [113, 114]. Érdekes viszont, hogy a számszerű egyezés csak a sor végén levő ligandumok esetén kielégítő. Általában az itt kapott Dq(x) értékek szűkebb tartományban mozognak, mint a $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$, $[Co(NH_3)_4X_2]^+$ vagy $[Co(en)_2X_2]^+$ típusú komplexek színképadataiból számított megfelelő értékek. Nem kétséges, hogy ezen különbség fő oka a dioximkomplexek sajátos elektronszerkezete, melyre a koordinált dioximligandumok π-kötéseinek az egész komplex elektronszerkezetére gyakorolt hatása jellemző.

Az NCS és NCSe ligandumoknak a fenti sorban elfoglalt helye és a köztük levő viszonylag nagy távolság arra enged következtetni, hogy ezek a ligandumok valószínűleg nem a N-atomon, hanem a S, illetve Se-en keresztül kapcsolódnak a központi atomhoz. Ez a felfogás összhangban van az NCS-tartalmú kobalt(III)-dioximin vegyes komplexek infravörös, valamint ESCA színképe alapján levont következtetésekkel is [115].

A β nefelauxetikus tényező alapján a vizsgált ligandumok alábbi nefelauxetikus sorát kapjuk:

$$H_2O < NO_2 < Cl < Br < N_3 < \text{anilin} < \text{piridin} < I < \text{p-toluidin} < \\ < \text{m-xilidin} < NH_3 < NCS < NCSe < OH < DH < SO_3 < CN$$

Ez a sor is eléggé hasonló a szakirodalomban található más kobalt(III)-komplex típusokra színképadatok alapján felállított nefelauxetikus sorokhoz.

Megjegyzendő azonban, hogy a dioximin-komplexekben a kobalt-ligandum kötés kovalenciafoka általában nagyobbnak adódik (46—48%), mint az acidopentaminok vagy diacido-tetraminok esetében (28—67%) [113].

Az amin típusú ligandumoknak a fenti sorban elfoglalt helye azoknövekvő bázicitásának sorrendjével egyezik.

A 3. táblázatból látható, hogy a ^1A_g és E_g^+ termek relatív helyzete összefügg az dioxim- és az axiális ligandum Dq-értékei közötti különbséggel. Ha Dq(x) > Dq(DH), akkor $E(^1A_{2g}) > E(^1E_g^+)$, ilyenkor Dt > 0 (a tetragonális torzulás az okdaéder megfelelő tengelyeinek meghosszabbodását eredményezi) és ugyanakkor észlelhető a $\tilde{\nu}_1$(I) és $\tilde{\nu}_1$(II) sávok elkülönülése is. Ellenkező esetben, nagy térerősségű ligandumok hatására a két term sorrendje fordított, a Co—X távolság a Co—N(DH)-hoz képest csökken (Dt < O) és a fenti két abszorpciós sáv elkülönülése kísérletileg nem figyelhető meg.

A Co(diox.H)$_2$AB komplexek infravörös spektrumai

A kobalt(III)-dioximin vegyes komplexek infravörös színképei nagy mértékben hasonlóak a Me(diox.H)$_2$ típusú kelátok meglehetősen ismert színképeihez, ami a két komplexvegyületcsoport közös szerkezeti sajátosságaira utal. Ez a hasonlóság tulajdonképpen a Co(diox.H)$_2$ csoport rezgéseiben mutatkozik, melyek közül könnyen felismerhetők a νC=N, νN—O, νCO—N, valamint a koordinált oximok OH-csoportjainak megfelelő νO—H és δO—H..O rezgések sávjai.

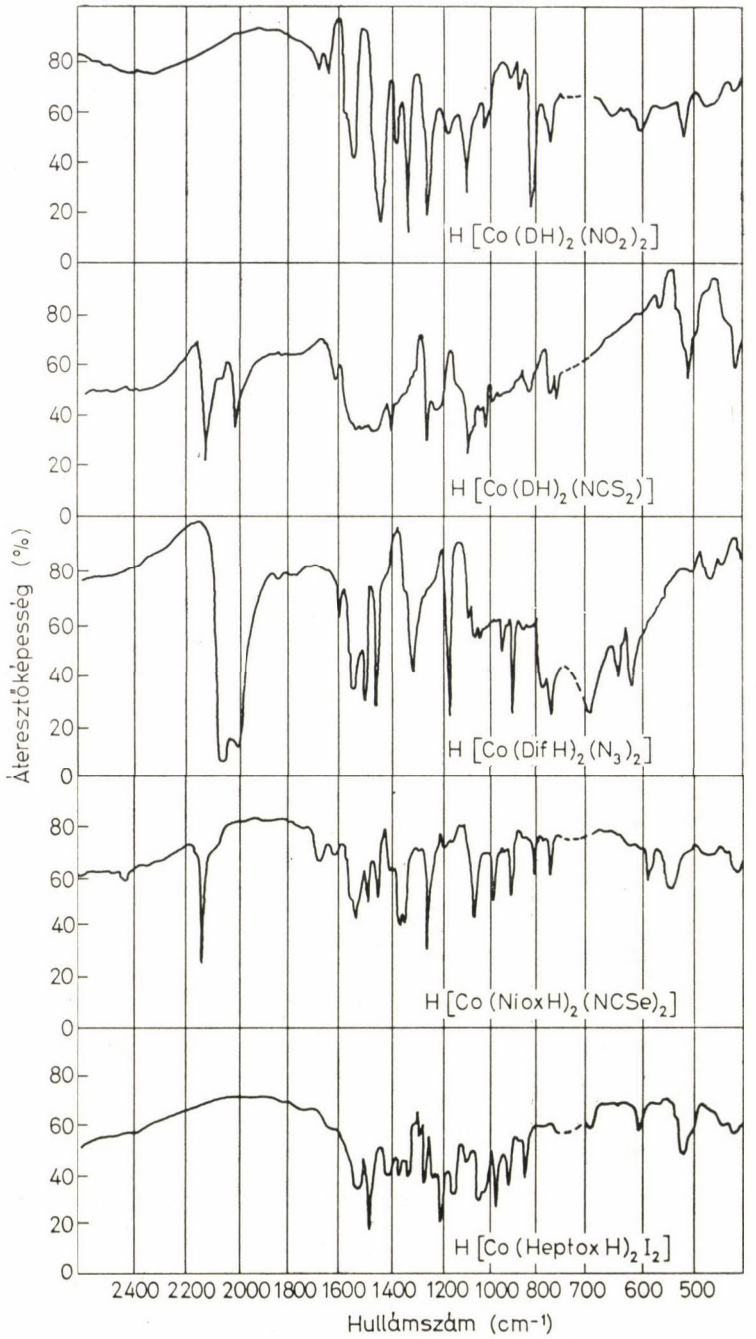
A νC=N rezgéshez a Co(diox.H)$_2$AB vegyes komplexek infravörös színképében általában két egymáshoz közel álló sáv rendelhető, melyek 1540—1565 cm^{-1}, illetve 1520—1535 cm^{-1} körül jelentkeznek. A Ni(DH)$_2$ és a Pd(DH)$_2$ komplexek színképeiben a megfelelő sávok 1550—1560 cm^{-1} körül találhatók [116]. Ezek az eredmények összhangban vannak azokkal az elméleti megfontolásokkal és a röntgendiffrakciós méréseredményekkel, melyek szerint a vizsgált D_{2h} szimmetriájú komplexek molekuláiban két különböző νC=N rezgésnek kell jelentkeznie [116].

A szabad dioximok színképében a νC=N rezgés sávja sokkal nagyobb hullámszámoknál jelentkezik (1600—1650 cm^{-1}) [117]. A νC=N-nek a koordináció hatására bekövetkező eltolódása a kisebb frekvenciák felé a viszontkoordináció alapján magyarázható [118].

Tekintettel arra, hogy a fenti rezgés frekvenciája a kobalt-dioximin-komplexek stabilitásával együtt nő, néhány vizsgált komplexben a kelátgyűrű stabilitására nézve a következő sor állapítható meg: CpdoxH$_3$ < Niox.H$_2$, Diph.H$_2$ < DH$_2$.

A központi fématom köré koordinált egyfogú A vagy B ligandumok természete ugyan kissé befolyásolja a νC=N rezgések frekvenciáját, a kelátgyűrűk stabilitására való hatásuk elhanyagolható.

Az 1100, illetve 1250 cm^{-1} körül jelentkező intenzív abszorpciós sávok a nemdisszociált, illetve a disszociált oximcsoport νN—O rezgéseihez rendelhetők. Ezen sávok helyzetét nem befolyásolja lényegesen az egyfogú ligandumok természete. Viszont a szabad dioximok νN—O-ja, amely 950—1000 cm^{-1}


H [Co (DH)2 (NO2)2]
H [Co (DH)2 (NCS2)]
H [Co (Dif H)2 (N3)2]
H [Co (NioxH)2 (NCSe)2]
H [Co (Heptox H)2 I2]
Áteresztőképesség (%)
Hullámszám (cm-1)
2400 2200 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 700 600 500

4. ábra

között található [119], a koordináció hatására nagymértékű eltolódást mutat, és ez a Co—N koordinatív kötés erősen kovalens jellegére utal.

Újabb adatok alapján [120, 121] a $^{\nu}$Co—N vegyértékrezgések sávjai 490—520 cm^{-1} közötti hullámhossztartományban jelentkeznek. Vizsgálataink azt mutatják, hogy ezek a sávok nem tolódnak el jelentős mértékben a különböző $[Co(DH)_2AB]$ komplexek esetén [122, 123]. A difenilglioximos termékek esetén azonban a $^{\nu}$Co—N rezgések sávjai valamivel alacsonyabb értékeknél jelentkeznek és a kelátgyűrűk kisebb stabilitására utalnak. Sokkal jelentősebb eltolódást észlelünk a $[Co(Diph.H)_2AB]$ komplexeknél az előbb tárgyalt $^{\nu}$N—O rezgések esetén (1290—1310 cm^{-1}, illetve 1135—1140 cm^{-1}) az alifás és aliciklikus dioximinszármazékokhoz viszonyítva. Ez az eltolódás a C=N kettős kötéssel konjugált fenilcsoportok jelenlétével magyarázható. E π-rendszer delokalizációja részben kettős kötés jelleget kölcsönöz az N—O-kötésnek [124].

A $[Co(diox.H)_2AB]$ típusú komplexek spektrumaiban általában mindig megtalálható egy gyenge szélesebb sáv 1710—1770 cm^{-1} között, melyet eleinte a hidrogénhídban résztvevő oximcsoport $^{\nu}$O—H vegyértékrezgésének tekintettek [125]. Későbbi vizsgálatok azonban kiderítették, hogy a kérdéses sáv 2350 cm^{-1} körül jelentkezik [116], míg az 1700 cm^{-1} körül észlelhető sáv a $^{\delta}$O—H deformációs rezgéshez tartozik. Ugyanakkor az is kérdésessé vált, hogy az említett hidrogénhíd-kötés lineáris és szimmetrikus-e.

A vizsgálatok alapján úgy tűnik, hogy a két erős O—H..O hidrogénhíd által stabilizált, egy síkban elhelyezkedő $Co(diox.H)_2$ csoport a $[Co(diox.H)_2AB]$ komplexekre általánosan jellemző közös strukturális egységet alkot. Következésképp a fenti komplexekben az A és B ligandumok egymáshoz képest csakis transz-helyzetben lehetnek, vagyis egy olyan, többé-kevésbé tetragonálisan torzult oktaéder két ellentétes csúcsán, melynek egyenlítői síkját a $Co(diox.H)_2$ csoport alkotja.

A fentieken kívül több érdekes következtetésre nyújtanak lehetőséget a központi atomhoz kapcsolt egyfogú ligandumok rezgési sávjai is.

A nitrocsoportot tartalmazó vegyes komplexek: $[Co(diox.H)_2(NO_2)X]$, $[Co(diox.H)_2(NO_2)(amin)]$, stb. infravörös spektrumában megjelenő intenzív sávok 1410—1445 cm^{-1} és 1320—1340 cm^{-1} körül a szimmetrikus, illetve aszimmetrikus $^{\nu}$N—O vegyértékrezgésekhez tartoznak. Ezek közül az aszimmetrikus rezgések sávja elég jól követhető eltolódást mutat a kisebb frekvenciaértékek felé, amely a nitrocsoporttal szemben levő ligandumok „transz-hatásának" növekedésére utal a következő sorrendben:

$$Cl < Br < I < NO_2 < CN.$$

E jelenség nem észlelhető a szimmetrikus N—O rezgések esetében.

Az azido-komplexek sorában a koordinált azido-csoport $^{\nu as}N_3$ vegyértékrezgése 2010—2040 cm^{-1} körül jelentkezik, ami arra utal, hogy ellentétben

az azido-króm(III)-komplexekkel itt a Co—N_3 kötésnek csak gyenge kovalens jellege van.

Emellett egyes esetekben a diazido-komplexek spektrumában ($[Co(DH)_2(N_3)_2]^-$, $[Co(Diph.H)_2(N_3)_2]^-$) a $^{vas}N_3$ rezgési sávja két, körülbelül egyforma intenzitású sávra hasad fel. E jelenség arra utal, hogy ezekben a vegyületekben a két N_3-csoport nem egyenértékű.

A $[Co(diox.H)_2(CN)X]$ komplexekben jelenlevő CN-csoport vegyértékrezgésének sávja 2050—2200 cm^{-1} körül található és sok esetben két komponensre hasad fel. A szabad CN^- ion infravörös színképében ez a sáv 2080 cm^{-1}-nél jelentkezik [126] és a koordináció következtében beálló eltolódása a nagyobb frekvenciák felé a rezonáncia-elmélet alapján értelmezhető [127].

Érdekesnek találjuk, hogy a cián hoz viszonyítva transz-helyzetben levő ligandumok hatására a CN-rezgés frekvenciája a $Cl < Br < I < NO_2 < CN$ sorban nő, ami a vizsgált esetekben az utóbbi ligandumoknak az általánossal ellentétes irányú transz-hatására utal.

Az NCS-csoportot tartalmazó $[Co(diox.H)_2AB]$ típusú komplexek esetén a $\nu C{=}N$ és $\nu C{-}S$ rezgési frekvenciák azt mutatják, hogy ez a ligandum egyes esetekben valószínűlag a S-atomon keresztül kötődik a központi fématomhoz, nemcsak a N-atomon keresztül, ahogy az elméleti meggondolások és kísérleti eredmények alapján előre látható volna. Például a $[Co(DH)_2(NCS)X]^-$ típusú komplexek spektrumában a $\nu C{-}S$ rezgés frekvenciájának értéke (710—730 cm^{-1}) egyértelműen Co—S kötés jelenlétére utal [128], ellentétben egyes előző megállapításokkal [129, 130]. Ezt az eredményt részben alátámasztják a $(C_6H_5)3As[Co(DH)_2(NCS)_2]$ PMR vizsgálatai, melyek szerint a komplexanionban 3 kötési forma fordul elő: N,N : N,S : S,S = 2 : 2 : 1 arányban [131].

A cisz- és transz-$[Co(DH)_2(H_2O)(NCS)]$ nemelektrolitok infravörös- és röntgendiffrakciós vizsgálata szintén arra utal, hogy a transz-módosulatban a NCS-csoport a S-en keresztül kötődik a kobalthoz [132]. A kétvegyértékű analóg NCS-tartalmú komplexekben ($[Co(DH)_2(SCN)_2]$) szintén Co—S kötéssel kell számolnunk [133].

Az analóg NCO^-- és $NCSe^-$-tartalmú vegyes komplexek kötési viszonyairól egyelőre nincsenek hasonló ismereteink.

A primér aminok NH_2-csoportjuk nitrogén-atomján keresztül erős kovalens kötéssel kapcsolódnak a centrális atomhoz.

A szabad, nem koordinált NH_2-gyökök $\nu N{-}H$ frekvenciái 3500—3300 cm^{-1} értékekről 3200—3100 cm^{-1}-re tolódnak el a koordináció során, ami megerősíti ezt a feltevést.

A $H[Co(DH)_2XY]$ típusú komplexsavak esetén a savanyú proton kötésmódja még nem tisztázódott. Azt a kézenfekvő feltevést, hogy ez a proton a dioximoknak az oxigén-atomjához kapcsolódik, a $H[Co(DH)_2Cl_2]$ kristályon végzett röntgendiffrakciós vizsgálatok alapján elvetették [134], ennek ellenére e vegyületek infravörös spektrumaiban észlelt jelenségek mégis erre utalnak

[128]. Ugyancsak ezt támasztják alá a saverősség-mérések is [128], melyek szerint ugyanis különböző X és Y axiális ligandumot tartalmazó $H[Co(DH)_2XY]$ esetén a savdisszociációs állandók nagyon közel állnak egymáshoz.

A 4. táblázat néhány $H[Co(DH)_2XY]$-sav disszociációs állandóját tartalmazza.

4. táblázat

Néhány H [Co (DH)$_2$XY] típusú komplexsav disszociációs állandója 25 °C-on 0,1 M ionerősségű vizes oldatban

Képlet	K · 10^3	Képlet	K · 10^3
$H[Co(DH)_2Cl_2]$	5,31 ± 0,44	$H[Co(DH)_2(CN)Cl]$	3,02 ± 0,12
$H[Co(DH)_2Br_2]$	4,83 ± 0,38	$H[Co(DH)_2(CN)Br]$	4,09 ± 0,32
$H[Co(DH)_2J_2]$	3,94 ± 0,26	$H[Co(DH)_2(CN)I]$	5,92 ± 0,38
$H[Co(DH)_2(CN)_2]$	4,4 ± 0,44	$H[Co(DH)_2(CN)(NO_2)]$	2,09 ± 0,11
$H[Co(DH)_2(CNS)_2]$	3,63 ± 0,23	$H[Co(DH)_2(N_3)Cl]$	4,13 ± 0,18
$H[Co(DH)_2(NCSe)_2]$	4,22 ± 0,24	$H[Co(DH)_2(N_3)Br]$	3,41 ± 0,18
$H[Co(DH)_2(N_3)_2]$	5,05 ± 0,33	$H[Co(DH)_2(N_3)I]$	5,55 ± 0,18
$H[Co(DH)_2(NO_2)_2]$	6,4 ± 0,16	$H[Co(DH)_2(NO_2)Cl]$	3,42 ± 0,18
		$H[Co(DH)_2(NO_2)Br]$	3,85 ± 0,30

A

$$K = \frac{[H^+].[Co(DH)_2XY^-]}{H[Co(DH_2)XY]}$$

egyenletnek megfelelő értékeket a következő összefüggés alapján számítottuk ki:

$$\log K = \frac{(1-a)(c-[H^+])+[OH^-]}{a.c+[H^+]-[OH^-]} + pH$$

(„c" a komplexsav analitikai koncentrációja, „a" a semlegesítési fok).

A mérések azt igazolják, hogy az axiális ligandumok nagyon csekély befolyást gyakorolnak a K értékére, s így a proton a koordinált dimetilglioxim oxigénjéhez kapcsolódik valamilyen módon. Némely esetben az X vagy Y ligandumok protonálódása is szerepet játszhatna a saverősség kialakításában (pl. NO_2-savak esetén) s így sokkal nagyobb különbségeknek kellene fellépniök az egyes K értékeknél. A gyakorlat viszont nem igazolja ezt a feltevést (4. táblázat).

Összefoglalás

Szerzők az átmenetifém—dioxiimin komplexek előállításával, tulajdonságaival, elektronszínképeivel és szerkezetével foglalkoznak, elsősorban a kobalt(III) komplexek tanulmányozása alapján.

Summary

The preparation, properties, electronic spectra and structures of the transition metal-dioxyimine complexes are discussed, mainly on the basis of studies of the cobalt(III) complexes.

IRODALOM

1. Chugaev, A.: Z. Anorg. Chem., **46,** 144 (1905).
2. Banks, C. V.: Rec. Chem. Prog. **25,** 85 (1964).
3. Burger, K.: a „Flaschka, H. A. and Barnard A. J., jr.: Chelates in Analytical Chemistry, Vol. II, 179 o., Dekker, New York, 1969".
4. Voter, R. C., Banks, C. V.: Anal. Chem. **21,** 1320 (1949).
5. Banks, C. V., Hooker, D. T.: Anal. Chem. **28,** 79 (1956).
6. Rauh, E. G., Smith, G. F., Banks, C. V., Diehl, H.: J. Org. Chem. **10,** 199 (1945).
7. Monnier, D., Haerdi, W.: Helv. Chim. Acta **41,** 2205 (1958).
8. Toul, J., Padrta, A., Okáč, A.: J. Chromatog. **57,** 107 (1971).
9. Ungnade, H. E., Fritz, G., Kissinger, L. W., Tetrahedron, **19,** suppl. 1. 235.
10. Yamasaki, K., Matsumoto, T.: Nippon Kagaku Zasshi **76,** 569 (1955).
11. Yamasaki, K., Matsumoto, T., Ito, R.: Nippon Kagaku Zasshi, **78,** 126 (1957).
12. Guetté, J. P., Armand, J., Lacombe, L.: Compt. Rend. Ser. C. **264,** 1509 (1967).
13. Tanaka, M., Shono, T., Shinra, K.: Anal. Chim. Acta **46,** 125 (1969).
14. Roos, B.: Acta Chem. Scand.: **19,** 1715 (1965).
15. Bossa, M., Morpugo, C.: Ric. Sci. **37,** 1131 (1967).
16. Hamilton, W. C.: Acta Cryst. **14,** 95 (1961).
17. Pigenet, C., Armand, J., Lumbroso, H.: Bull. Soc. Chim. France **1970,** 2124.
18. Dyrssen, D.: Trans. Roy. Inst. Technol, Stockholm, **1964,** 220.
19. Savostina, V. M., Astakhova, E. K., Peshkova, V. M.: Vestn. Mosk. Univ. Ser. II. Khim. **18,** 43 (1963).
20. Tikovinskaya, T. J., Biryukov, A. A., Shlenskaya, V. J., Gordynskaya, N. K.: Zhur. neorgan. Khim., **15,** 128 (1970).
21. Manku, G. C. S.: Z. Anorg. Chem. **382,** 202 (1971).
22. Burger, K.: „Modern koordinációs kémiai vizsgáló módszerek" Akadémiai Kiadó, Budapest, 1967.
23. Burger, K., Ruff, I.: Talanta **10,** 329 (1963).
24. Burger, K., Ruff, I.: Acta Chim. Hung., **49,** 1 (1966).
25. Burger, K., Ruff, I., Papp-Molnár, E.: Annalzs Univ. Sc. L. Eötvös, Sectio Chimica, **7,** 49 (1965).
26. Burger, K., Pintér, B.: J. Inorg. Nucl. Chem. **29,** 1717 (1967).
27. Burger, K., Papp-Molnár, E.: Magy. Kém. Foly. **73,** 77 (1967).
28. Burger, K., Pintér, B., Papp-Molnár, E., Nemes-Kósa, S.: Acta Chim. Hung. **57,** 363 (1968).
29. Burger, K., Zelei, B., Szántó-Horváth, G., Binh, T. T.: J. Inorg. Nucl. Chem. **33,** 2573 (1971).
30. Dyrssen, D.: Svensk. Kem. Tidskr.: **75,** 618 (1963).
31. Godycki, L. E., Rundle, R. E.: Acta Cryst. **12,** 201 (1959).
32. Murmann, R. K., Schlemper, E. O.: Acta Cryst. **23,** 667 (1967).
33. Banks, C. V., Barnum, D. W.: J. Am. Chem. Soc. **80,** 3579 (1958).
34. Basu, G., Cook, G. M., Belford, R. L.: Inorg. Chem. **3,** 1361 (1964).
35. Burger, K., Dyrssen, D.: Acta Chem. Scand. **17,** 1489 (1963).
36. Babko, A. K., Mikhelson, P. B., Romanenko, S. A.: Zhur. neorgan. Khim. **13,** 731 (1968).
37. Falk, K. E., Ivanova, E., Roos, B., Vänngard, T.: Inorg. Chem. **9,** 556 (1970).
38. Dyrssen, D., Petkovic, D.: Acta Chem. Scand. **19,** 653 (1965).
39. Burger, K., Korecz, L., Mannoba, I. B. A., Mag, P.: J. Inorg. Nucl. Chem. **28,** 1673 (1966).
40. K. Burger, K.: MTA Kémiai Tudományok Osztályának Közleményei, **32,** 69 (1969).
41. Bambenek, M. A., Pflaum, R. T.: Inorg. Chem. **2,** 289 (1963).
42. Kalinichenko, J. J., Boreiko, M. K.: Zhur. neorgan. Khim. **14,** 766 (1969).
43. Okáč, A., Simek, M.: Coll. Czech. Chem. Comm. **15,** 977 (1950); **24,** 2699, 2709 (1959).
44. Chugaev, A., Lebedinschi, W.: Z. Anorg. Chem. **83,** 1 (1913).
45. Lebedinschi, W., Fedorov, I. A.: Izvest. Sektora Platiny I. O. N. X. Akad. Nauk S.S.S.R. **15,** 19 (1938); **21,** 157 (1948); **17,** 81 (1940).
46. Malatesta, L., Turner, F.: Gazz. chim. ital. **72,** 489 (1942).
47. Gillard, R. D., Wilkinson, G.: J. Chem. Soc. **1963,** 3594, 6041.
48. Schshepinov, S. A., Salnikova, E. N., Khidekel, M. L.: Izvest. Akad. Nauk, S.S.S.R., Ser. Khim., **1967,** 2128.
49. Rogachev, B. G., Khidekel, M. L.: Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R. Ser. Khi3. **1969,** 141.
50. Lebedinschi, W., Fedorov, I. A.: Izvest. Sektora Platiny I. O. N. X. Akad. Nauk S.S.S.R. **15,** 29 (1938).

51. Weber, J. H., Schrauzer, G. N.: J. Am. Chem. Soc.: **92,** 727 (1970).
52. Schrauzer, G. N., Kohnle, J.: Chem. Ber. **97,** 3056 (1964).
53. Schrauzer, G. N., Windgassen, R. J., Kohnle, J.: Chem. Ber. **98,** 3324 (1965).
54. Maki, N.: Nature, **188,** 227 (1960).
55. Schrauzer, G. N., Kratel, G.: Chem. Ber. **102,** 2392 (1969).
56. Siebert, J. W., Schrauzer, G. N.: J. Am. Chem. Soc. **92,** 1421 (1970).
57. Schrauzer, G. N., Windgassen, R. J.: Chem. Ber. **99,** 602 (1966).
58. Schrauzer, G. N., Lian Pin Lee: J. Am. Chem. Soc. **92,** 1551 (1970).
59. Schrauzer, G. N., Deutsch, E.: J. Am. Chem. Soc. **91,** 334 (1969).
60. Bryant, M. P., McBridge, B. C., Wolfe, R. S.: J. Bacteriol., **95,** 1118 (1968).
61. McBridge, B. C., Wood, J. M., Sibert, J. W., Schrauzer, G. N.: J. Am. Chem. Soc. **90,** 5276 (1968).
62. Caulton, K. G., Cotton, F. A.: J. Am. Chem. Soc. **91,** 6517 (1969).
63. Nadezina, L. S., Kovalenko, P. N.: Dokl. Akad. Nauk Sz.Sz.Sz.Rz. **101,** 1073 (1955).
64. Nakahara, A., Tsuchida, R.: J. Am. Chem. Soc. **76,** 3103 (1954).
65. Ripan, R., Várhelyi, Cs.: Reb. Roumaine Chim. **17,** 259 (1972).
66. Ablov, A. V., Samus, N. M., Bologa, O. A.: Zhur. neorgan. Khim. **8,** 860 (1963).
67. Ablov, A. V., Bologa, O. A., Samus, N. M.: Zhur. neorgan. Khim., **11,** 2632 (1966).
68. Ablov, A. V., Samus, N. M.: Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R. **113,** 1265 (1957).
69. Ablov, A. V., Bologa, O. A., Samus, N. M.: Zhur. neorgan. Khim., **13,** 3269 (1968).
70. Chan, S. C., Leh, F.: J. Chem. Soc. (A) **1966,** 129, 137, **1967,** 288, 908, 1730.
71. Meisenheimer, H., Kiderlen, E.: Liebigs Ann. Chem. **438,** 217 (1924).
72. Ripan, R., Várhelyi, Cs., Csorvási, J.: Studii şi Cercetări Chim. Fil. Cluj, **12,** (2), 191 (1961).
73. Várhelyi, Cs., Stanisav, C., Hamburg, E.: Studia Univ. Babeş—Bolyai, Chem. **14,** (2), 71 (1969).
74. Várhelyi, Cs., Kézsmárky, A.: Studia Univ. Babeş—Bolyai, Chem. **14,** (1), 79 (1969).
75. Várhelyi, Cs., Kövendi, S.: J. prakt. Chem. (4), **34,** 209 (1966).
76. Ripan, R., Várhelyi, Cs., Böhm, B.: Studii şi Cercetăro Chim. Fil Cluj, **13,** (1), 19 (1962) **13,** (2), 145 (1962).
77. Ripan, R., Várhelyi, Cs., Ürmösi, J.: Z. Anorg. Chem. **332,** 95 (1964).
78. Ripan, R., Várhelyi, Cs., Szotyori, L.: Z. Anorg. Chem. **357,** 149 (1968).
79. Várhelyi, Cs., Karczynski, F., Mánok, F.: Roczniki Chem. **95,** 1399 (1971).
80. Ripan, R., Böhm, B., Várhelyi, Cs.: Studia Univ. Babeş—Bolyai, Chem. **10,** (1), 87 (1965).
81. Nakatsuka, Y., Iinuma, Y, H.: Bull. Chem. Soc. Japan **11,** 481 (1936).
82. Chugaev, A.: Ber. dtsch. chem. Ges. **39,** 2692 (1906).
83. Ablov, A. V., Filippov, M. P.: Zhur. neorgan. Khim. **7,** 1021 (1962).
84. Ablov, A. V., Bovikhim, B. A., Samus, N. M.: Zhur. neorgan. Khim. **11,** 1832 (1966).
85. Birk, J. P., Boon Chock, J., Halpern, J.: J. Am. Soc. **90,** 6959 (1968).
86. Várhelyi, Cs., Böhm, B.: Studia Univ. Babeş—Bolyai, Chem. **9,** (1), 55 (1964).
87. Ripan, R., Várhelyi, Cs., Libál, K.: Studia Univ. Babeş—Bolyai, Chem. **10,** (1), 33 (1965).
88. Ripan, R., Várhelyi, Cs., Szotyori, L.: Studia Univ. Babeş—Bolyai Chem. **12,** (2), 133 (1967).
89. Feigl, F., Rubinstein, H.: Liebigs Ann. Chem. **433,** 181 (1923).
90. Combi, L., Coriselli, C.: Gazz. chim. ital. **66,** 81 (1936).
91. Ablov, A. V., Syrzova, G. P.: Zhur. obschei Khim. **25,** 2053 (1955).
92. Várhelyi, Cs., Finta, Z., Szakó, J.: Z. Anorg. Chem. **374,** 326 (1970).
93. Várhelyi, Cs., Ganescu, U., Szotyori, L.: Z. Anorg. Chem. **386,** 232 (1971).
94. Chugaev, A.: Ber. dtsch. chem. Ges. **41,** 2226 (1908).
95. Várhelyi, Cs., Szotyori, L., Edler, J.: Rev. Roumaine Chim., **11,** 497 (1966).
96. Várhelyi, Cs., Szotyori, L.: Rev. Roumaine Chim. **10,** 1049 (1965).
97. Ablov, A. V., Samus, N. M., Popov, M. S.: Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R., **106,** 665 (1956)
98. Várhelyi, Cs., Finta, Z., Kiss, S.: Monatshefte, nyomás alatt.
99. Várhelyi, Cs., Mánok, F., Kiss, S.: Studia Univ. Babeş—Bolyai, Chem. **18,** (2), 87 (1973).
100. Soó, A., Várhelyi, Cs., Sipos, Á.: Studia Univ. Babeş—Bolyai, Chem., **13,** (1), 57 (1968)
101. Soó, A., Várhelyi, Cs., Bartunek, M.: Studia Univ. Babeş—Bolyai, Chem., 17, (2), 23 (1972).
102. Soó, A., Várhelyi, Cs., Kiss-Gálfalvi, Gy.: Studia Univ. Babeş—Bolyai, Chem., **18,** (2), 47 (1973).
103. Yamada, S., Tsuchida, R.: Bull. Chem., Soc. Japan, **27,** 156 (1954).

104. THEX, M. G., KRIST, T. K.: J. Am. Chem. Soc., **89**, 6117 (1967).
105. OKASHI, Y., HAMAZAKI, I., NAKAGAWA, S.: Inorg. Chem., **9**, 2554 (1971).
106. AGREEN, L. L.: Acta Chem. Scand., **21**, 1855 (1967).
107. ROOS, R.: Acta Chem. Scand.: **20**, 283 (1966).
108. BURGER, K., RUFF, I., RUFF, F.: J. Inorg. Nucl. Chem., **27**, 179 (1965).
109. MATSUMOTO, C., KATO, T., SHINRA, K.: Nippon Kagaku Zasshi **86**, 1266 (1965).
110. ZSAKÓ, J., SATA, J., VÁRHELYI, Cs.: Rev. Roumaine Chim. **18**, 1759 (1973).
111. ZSAKÓ, J., SATA, J., VÁRHELYI, Cs.: Studia Univ. Babeş—Bolyai, Chem. **18**, (1), 37 (1973).
112 FINTA, Z.: J. Inorg. Nucl. Chem. nyomás alatt.
113. BÁN, M., CSÁSZÁR, J.: Magy. Kémiai Folyóirat, **73**, 509, 512 (1967).
114. JÖRGENSEN, C. K. „Absorption Spectra of Complexes with Unfilled-Shells", Rep. to the 10th Solvay Council, Bruxelles, 1955.
115. BURGER, K., LIPTAY, GY., VÁRHELYI, Cs.: Magy. Kémiai Folyóirat, nyomás alatt.
116. BLINC, R., HADZI, D.: J. Chem. Soc. **1958**, 4536.
117. BORELLO, E., COLOMBO, R.: Gazz. chim. ital. **87**, 615 (1957).
118. BURGER, K.: „Coordination Chemistry Experimental Methods" Akadémiai Kiadó, nBudapest, 1973, 94 o.
119. AVRAM, N., MATEESCU, G.: Spectroscopia in infraroşu. Aplicaţii în chimia organică, Editura Technică, Bucureşti, 1966, 396 o.
120. NAKAGAWA, I., SIMANOUCHI, T. Spectrochim. Acta **22**, 759 (1966).
121. NAKAGAWA, I., SIMANOCHI, T., NAKANISHI, J.: Proc. 8th Inter. Conf. Coord. Chem., Vienna, 1964, 21 o.
122. RIPAN, R., VÁRHELYI, Cs., HAMBURG, E.: Studii şi Cercetări Chim. Fil Cluj, **14**, (2), 227 (1963).
123. RIPAN, R., VÁRHELYI, Cs., HAMBURG, E.: Studia Univ. Babeş—Bolyai, Chem., **9**, (2), 63 (1964).
124. RIPAN, R., VÁRHELYI, Cs., BÖHM, B., HAMBURG, E.: Anal. Univ. „Al. I. Cuza", Iaşi, **11**, (1), 1 (1965).
125. RUNDLE, R. E., PARASOL, M.: J. Chem. Phys. **20**, 1487 (1952).
126. STALLEMP, W. D., WILLIAMS, P. J.: Chem. Phys. **10**, 199 (1942).
127. EL SAYED, F., SHELINE, K.: J. Chem. Soc. **80**, 2047 (1958).
128. FINTA Z.: Doktori disszertáció, Cluj, 1974.
129. ABLOV, A. V., POPOVA, A. A., SAMUS, N. M.: Zhur. neorgan. Khim. **3**, 1818 (1958).
130. ABLOV, A. V., SAMUS, N. M., POPOVA, A. A.: Zhur. neorgan. Khim. **16**, 411 (1971).
131. EPPS, C. H., MARZILI, L.: Inorg. Chem. **12**, 1514 (1973).
132. SAMUS, N. M., BOLOGA, O. A., TARAN, T. G., SAVCIK, I. D., LUBINETZ, T. S.: Proc. XVth Int. Conf. Coord. Chem. I. 248 dD, Moscow, 1973.
133. BURGER, K., RUFF, I., RUFF, F.: Proc. Symp. Coord. Chem., Tihany, (Hungary), 1964, 205 o.
134. YU. YA. SYCHEV, BOVIKHIN, A. A., BOLOGA, O. A., ABLOV, A. V., MALINOVSKI, T. I.: Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R. **210**, 615 (1973).

Kémiai Közlemények 45. kötet 1976 p. 105—135

AZ ANALITIKAI KÉMIA HELYZETE A KÖRNYEZETVÉDELEMBEN*

HANS MALISSA

(Institut für Analytische Chemie und Mikrochemie der Technischen Hochschule in Wien, Wien)

Érkezett: 1975. január 5-én

1. Bevezetés

Végül is az az igazság, hogy a Földön előforduló élet valamennyi formája biológiai, kémiai és fizikai törvényszerűségeknek engedelmeskedik. Ezen törvényszerűségek tudatos vagy tudattalan megszegése, valamint az ökológiai alapok és összefüggések figyelmen kívül hagyása vagy hiánya következtében felmerült a környezetvédelem problémája.

Bár nagyra értékeljük azokat a természettudományos felfedezéseket, amelyek alapján megismerhetjük a számunkra hozzáférhetővé vált kozmosz több milliárd év alatt végbement fejlődését, mégis a minket közvetlenül körülvevő kicsi vagy nagy világ jelenti számunkra is a középpontot, azt a bázist és szférát, ahol mi — őseink és utódaink — dolgozunk, és amely a (megőrzésre méltó) környezetünket alkotja.

„Elődeink" számtalan faja mindig is szembekerült környezetproblémákkal és -katasztrófákkal, de a világunk fejlődésének „utóbbi" szakaszában is adódtak ilyen viszontagságos időszakok, mint például a szauruszok és a mammutok kihalása stb. A napjainkig tartó fejlődés tulajdonképpen nem más, mint egy túlélés-játék, ami a szelekció — nagyrészt még ismeretlen — szabályai szerint folyik. Olyan gondolatokkal és erőfeszítésekkel, melyek ezt a szelekciót akarják kihasználni, a mi rövidtávú (a következő 100, max. 200 évre irányuló) környezetvédelmi koncepciónk esetében nem is szabad foglalkozni, a környezetvédelmi intézkedések alternatívájaként további „irányított, természetes" evolúciós utak (a tudományon kívül) szóba sem kerülhetnek. Itt a genetikusok egy bizonyos kutatási területére gondolok. Így például élenjáró molekulabiológusok egy csoportja — élükön PAUL BERG, STANDFORD, Calif. USA — azt ajánlja, hogy egyelőre mondjunk le arról, hogy az egyik fajból genetikus anyagokat ültessünk át egy másik fajba — ez a tudomány „genetic engineering" néven vált ismertté —, melynek során izolált géneket telepítenek át úgynevezett restrikciós enzimek segítségével élő sejtekbe, általában baktériumsejtekbe. Le kell mondanunk azon baktérium-génekkel végzett kísérletekről is, melyek antitestekkel vagy mérgekkel szemben rezisztensek, vagy

* Elhangzott az Analitikai Kémiai Bizottság által rendezett Környezetvédelmi Szimpóziumon, 1974. október 10-én.

pedig rákkeltő vagy egyéb vírusoktól származnak. A kutatás ilyen korlátozását az indokolja, hogy a genetikailag megváltoztatott baktériumok a laboratóriumokból kikerülve ismeretlen méretű járványt okozhatnak. A tudósok felhívása megelőz egy olyan konferenciát, amelyet 1975 februárjában az ilyen kísérletek veszélyeinek megtárgyalására hívtak össze. Célja az, hogy a kutatók önkéntes önellenőrzése feleslegessé tegye a törvényhozók beavatkozását, és így megmaradjon a kutatás szabadsága.

Majdnem úgy tűnik, hogy még mielőtt az intézkedések hatni tudnának, máris elveszítettük az áttekintést környezetünk védelme felett.

A környezetvédelem óriási problémája a stratégia egyre nyilvánvalóbb hiánya, és a túlságosan sok taktika. Ennek egyik oka persze a kooperáció emberi és politikai hibáiban keresendő, és abban, hogy a legkülönbözőbb taktikák nélkülözik a fölérendelt stratégiát. Mégsem szabad azt állítanunk, hogy a világunk különböző társadalmi rendszerei ezt lehetetlenné teszik. Mennyi kooperáció — beleértve „titkok" átadását is —, mennyi dollár és rubel feszik már eddig is a közös űrkísérletekben. Ezen a területen valóban működik a nemzetközi kooperáció. Miért várnak a nagyhatalmak például addig, míg a kapitalista, ill. fordítva a szocialista rendszer önmagát ökonómiailag-ökológiailag tönkretegye, még mielőtt létrejönne — az űrkutatáshoz hasonlóan — az együttműködés a környezetvédelem területén is.

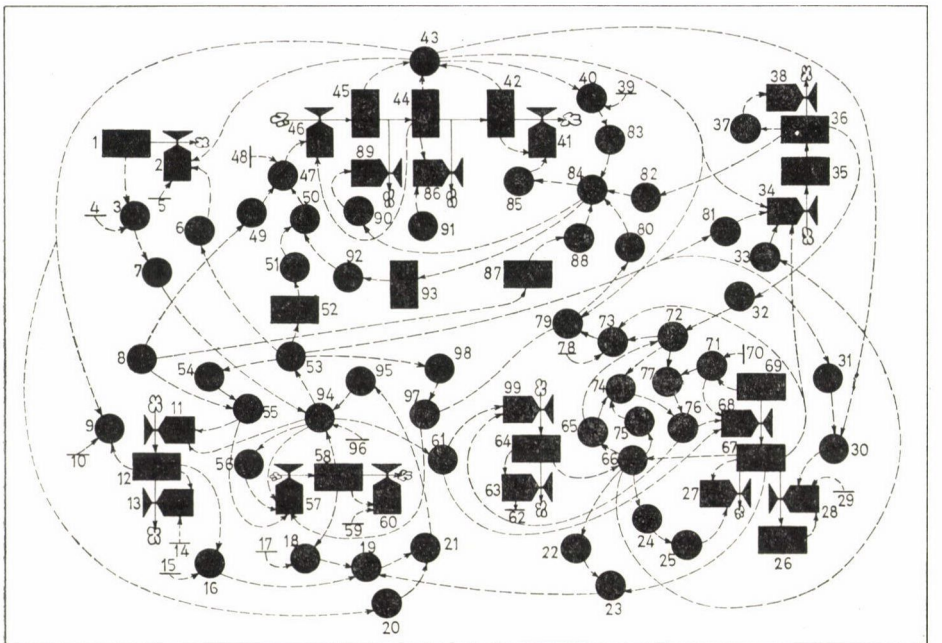
Az űrhajózás eddig elért eredményeinek teljes elismerése mellett alig érthető, hogy pl. a (stratégiai) rakéták továbbfejlesztése és az űrhajózásban elért nemzeti eredmények nagyobb hírt és elismerést hoznak a népek számára, mint a globális környezetvédelem jövőbemutató fejlődése. A már kétszámjegyű nemzetközi űrhajózási konferenciákkal szemben eddig egyetlen valódi és jószándékú környezetvédelmi konferenciát tartottak (Stockholm, 1972). És mi van az ott megfogalmazott határozatokkal? Mikor „állnak be a dokkba" a környezetvédő-hajók?

Evvel természetesen nem akarom az űrkutatás értékét csökkenteni — ez teljesen abszurd lenne, hiszen tudós vagyok —, de a galaktikai térbe irányuló törekvéseinket mégis annyiban fékezni kellene, hogy a „mi" Földünk *még* a kozmoszunk középpontja. A „Föld" űrhajónak védelemre van szüksége, és erre globálisan kellene annyit fordítani, mint a tudományosan elképzelhető, a miénkhez hasonló vagy annál fejlettebb 120 000 bolygó-kultúra felkutatására.

2. A környezetvédelem rendszerelméleti vizsgálata

A környezet, a környezet védelme és javítása igen komplex fogalmak, melyek tudományos, analitikus szempontból először egy rendszer- és információtechnikai vizsgálatot igényelnek, melyeket egy analitikai-technológiai vizsgálat követne, hogy mindezek után érzelmektől mentesen gazdasági és szociálpolitikai döntést lehessen hozni.

Bebizonyosodott, hogy a „Club of Rome" által támogatott „világmodell" (1. ábra) 99 elemével aligha alkalmas arra, hogy a „környezetet" és a „környezetvédelmet" általánosan érthetővé tegye, vagy akár közelebb hozza. Hiszen pl. a 99 rendszerelem egyenként 2 bemenettel (IGEN—NEM) egy 2^{99} bemenettel rendelkező black boxot jelent, és igen nehezen képzelhető el a le-

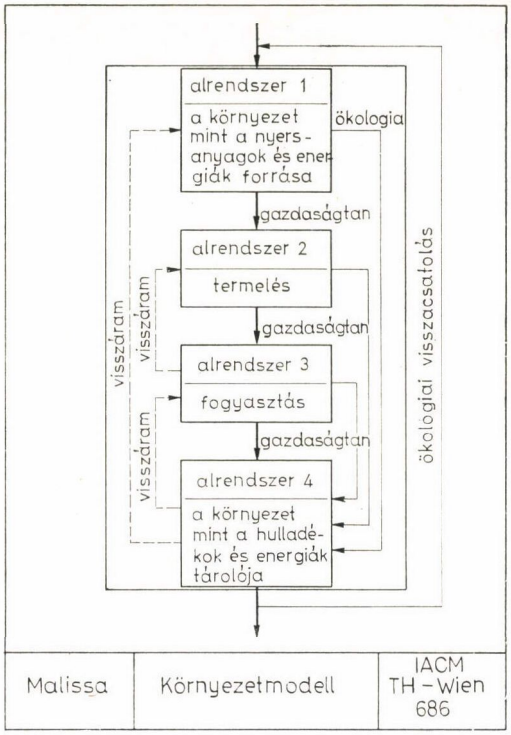


1. ábra

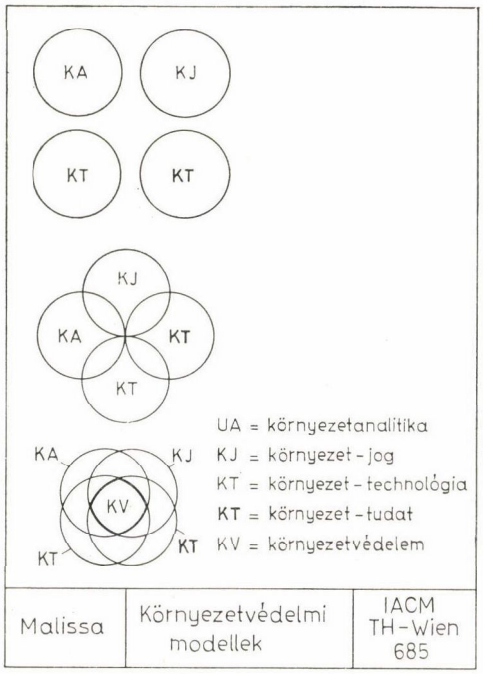
hetséges kapcsolások száma. Eltekintve attól, hogy a Club of Rome [2] publikált jelentésében a rendszeranalízis módjára csak a MIT-re való utalás mutat, már az alapfeltevések olyanok voltak, hogy a „világmodell" elnevezés nem volt megfelelő. A modell a „fejlett" világ álláspontjáról készült, pedig a világnak ezen a részén csak a világ összlakosságának 25%-a él, de az 1968-ig ismert ásványkincsek 90%-át használja.

Annak ellenére, hogy a szóban forgó jelentést erős kritikával, helyenként elutasítással fogadták, mégis ez volt a lökés a környezettudat mozgósítására, és már csak emiatt is hasznos volt.

Egy erősen leegyszerűsített modell, mely legalább figyelembe veszi a rendszerelmélet legalapvetőbb szabályait, látható a 2. ábrán. Tehát mindig le kell rögzíteni azt, hogy a környezet melyik részét mitől akarjuk megóvni.


alrendszer 1
a környezet mint a nyers-anyagok és energiák forrása
ökologia
gazdaságtan
alrendszer 2
termelés
gazdaságtan
alrendszer 3
fogyasztás
gazdaságtan
alrendszer 4
a környezet mint a hulladékok és energiák tárolója
visszáram
visszáram
visszáram
ökológiai visszacsatolás
Malissa
Környezetmodell
IACM TH - Wien 686

2. ábra


KA
KJ
KT
KT
KJ
KA
KT
KT
KA
KJ
KV
KT
KT
UA = környezetanalitika
KJ = környezet - jog
KT = környezet - technológia
KT = környezet - tudat
KV = környezetvédelem
Malissa
Környezetvédelmi modellek
IACM TH - Wien 685

3. ábra

A „környezet" fogalma még a filozófiai és pszichológiai szempontok kizárása esetén is igen komplex, és minden egyes elem, alrendszer számos külső és belső kapcsolattal rendelkezik, aminek következtében egy igen bonyolult és komplex összrendszer keletkezik. Ezért az eredményes környezetvédelem érdekében feltétlenül rendszerelméletileg és információelméletileg együtt kell működni a természettudomány minden ágával, az ember- és állatorvostudománnyal, botanikával, irányítástechnikával stb., különösen azonban az analitikai kémiával és az információelmélettel. Így egy olyan összökológiai rendszert kaphatunk, amely az egyes fajoknak *nemcsak a fennmaradását* teszi lehetővé, hanem megközelíti az optimális életfeltételeiket is. Megállapíthatjuk, hogy milyen nehéz — szinte lehetetlen — a környezetvédelemre, mint olyanra *általános érvényű definíciót* találni. Túlságosan sok különböző környezet létezik ahhoz, hogy azokat — az egyszerűsítő Venn-diagramok kivételével — egyszerűen ábrázolni lehessen.

A 3. ábra egy ilyen egyszerűsített ábrázolást mutat be, ami szerint környezetvédelem csak ott létezik, ahol (legalább) a négy kör metszi egymást. Az, hogy a 3. ábra közül melyik felel meg a jelenlegi állapotnak — a teljes izoláltság, vagy pedig a környezetvédelem altudományainak érintkezése vagy akár metsződése —, a vizsgálatot végző személytől és a problémától függ.

Az NSZK 1974-ben megjelent első környezet-tanulmánya [3] jól mutatja, hogy e probléma megközelítése és kifejtése milyen nehézségeket jelent.

Az NSZK belügyminiszterének rendelete alapján 1971 decemberében egy környezeti kérdésekkel foglalkozó szakértői tanács alakult, melynek feladata „az NSZK környezeti helyzetének és feltételeinek periodikus véleményezése, valamint az ítéletalkotás megkönnyítése minden környezetpolitikai hatóság és a közvélemény számára", és „a környezet mindenkori helyzetének és fejlődési tendenciáinak bemutatása, a hibás irányú fejlődés jelzése és javaslattétel ennek elkerülésére vagy megszüntetésére".

Az első — kb. 400 oldal terjedelmű — szakértői vélemény most készült el. A 12 főből álló szakértői tanács az NSZK környezeti feltételeinek független vizsgálatát és értékelését tekintette feladatának. Fel kellett azonban adni azt az eredeti elképzelést, hogy a legfontosabb tényezőket, a fejlődést, és ezek kölcsönhatásait egy integrált gazdasági-ökológiai modell segítségével ábrázolják, mivel a szakértői tanács véleménye szerint jelenleg nem lehetséges egy ilyen modell felállítása. Ezért a szakértői vélemény klasszikus környezetvédelmi kérdések tárgyalására oszlik (levegő, víz, élelmiszer, jog stb.), a fő szempont pedig az ipari társadalom életfeltételeinek fenntartása.

Rendszerelméleti vizsgálat során a természettudós más célt tűz ki, mint a filozófus vagy politikus, és ezért más stratégiákat (és eszközöket) fog választani. Mindegyik esetben el kell azonban fogadnunk a rendszerelmélet alapfeltevését, amit az FHMS rövidítéssel foglalhatunk össze [5]. F = a feladat megfogalmazása (pl. mit kell védeni: ember, szellem stb.), H = a határok

megállapítása (azaz a rendszerhez tartozó elemek definíciója, jelölése, dimenzionálása és mennyiségi leírása), M = modellalkotás, S = szimuláció (a model, ill. a modellek alapján nyert stratégiák taktikai végigjátszása az I/O vagy a trial and error módszer segítségével).

Ez azért ilyen fontos, mert esetünkben az *anyagi* környezetvédelemről akarunk beszélni. A *szellemi* környezetvédelem egy egészen más kérdés. *Egy anyagi probléma technikailag csak akkor oldható meg, ha definiálható, dimenzionálható és mennyiségileg leírható.*

Feladatunk makroökológiai szemlélete alapján felállítható egy rendszer, amely a rendszerelemekkel és a hozzá tartozó relációkkal jellemezhető. Ha ilyen rendszeresen járunk el, akkor megállapíthatjuk, hogy jelenleg az ember globális védelme csak akkor oldható meg, ha egy ketrecbe zárjuk (a személyi szabadság önkéntes vagy törvényekkel szabályozott korlátozása, a növekedés megállítása stb.). Ha a környezetvédelmi törekvéseink középpontjában az *ember* áll, akkor pl. a (aligha megoldható) globális védekezési törekvéseink során az emberre (egyénenként különböző mértékben) ható rendszerelemek egyszerű felsorolása megmutatja, hogy azokat *manipulálható*kra és *nem-manipulálható*kra kell felosztanunk. Így pl. *nem-manipulálható* (vagy csak igen kis csoportok számára — űrhajósok, mélytengeri búvárok számára manipulálható) rendszerelemek a kozmikus eredetűek (sugárzás, nappal és éjszaka, évszakok, meteoritok, röviden minden olyan jelenség, amelyek a kozmokémiával és a kozmofizikával függnek össze), továbbá ugyancsak nem manipulálhatóak pl. a természetes földrengések, vulkáni jelenségek, hegygyűrődések, időjárási viszonyok stb. Az időjárási viszonyok már határesetet jelentenek, mivel a klimatikus viszonyokat a nagy nemzetek igencsak manipulálhatják (pl. a brazíliai őserdő kiirtása). Itt kell azonban megemlítenünk, hogy pl. a vulkánok által kibocsátott kénvegyületek mennyisége többszöröse az emberi technika által kibocsátottnak. A biológia egy szélsőségesen határon levő rendszerelem, amely a manipulálhatóság és a nem-manipulálhatóság között áll. Teljes mértékben manipulálhatók azonban a technikai folyamatok, amelyek a termeléssel és a fogyasztással vannak kapcsolatban, valamint a politikai (jog, erkölcs) és kulturális elemek (művészet, vallás).

A rendszerelemek felsorolásának lehetetlenségét tovább erősíti a gazdasági-ökológiai kapcsolataik megállapításának nehézsége. Ez egyébként a (ki nem mondott) oka annak, hogy az NSZK 12 tagú szakértői bizottsága nem tudta megadni a szakvéleményében az NSZK környezetének általános állapotát.

Ki akarja, ki tudja, kinek szabad a közvetlen környezetünk bírájának szerepét elvállalni? Csak egy kicsit kell gondolkozni ezeken a kérdéseken, és máris a lehetséges és hasznos környezetvédelem kis területére jutunk.

A higiénia általában környezetvédelem, speciálisan a járványok leküzdése különösen az. A maláriajárványokat pl. még ma is leggyorsabban DDT-vel

lehet hatásosan megszüntetni. A fentiekre jó példával szolgál Ceylon ilyen irányú fejlődése. 1946-ban, a DDT-kezelés hatása előtt még 2 800 000 megbetegedés volt, 1961-ben már csak 110. Ezután következett a káros mellékhatások következtében a DDT mellőzése, és 1969-ben már megint 2 500 000 malária eset volt.

Vagy egy másik példa [5]. Az amerikai kormány környezetvédelmi szerve 1974. augusztus 1-én megtiltotta az USA-ban leggyakrabban alkalmazott peszticidek, az Aldrin és a Dieldrin gyártását és árusítását. A tilalmat több tudományos vizsgálat eredményével indokolták, amelyek azt bizonyították, hogy a Dieldrint tartalmazó táplálék és a daganatképződés között két patkány- és két egérfaj esetében egyértelmű összefüggés van. A táplálék, melyet csak néhány napon keresztül adtak, 0,1 ppm Dieldrint tartalmazott. Ismeretes, hogy a Dieldrin — amely az Aldrin lebomlása során is keletkezik — felhalmozódik a zsírszövetben, ha táplálék formájában jut a szervezetbe. A Food and Drug Administration által a múlt évben végzett vizsgálat a vizsgált tejtermékek 83%-ában, a gyümölcsfélék 88%-ában, a vizsgált hús-, hal- és szárnyasminták 96%-ában, a szemestermékek, burgonyafélék, főzelékáruk, zsírok és olajok 12—42%-ában tudott Dieldrint kimutatni. 1970-ben operációk vagy autopsia során vett emberi szövetféleségek 96%-ában volt kimutatható mennyiségű Dieldrin, sőt 1971-ben a minták 99,5%-ában. A környezetvédelmi hivatal ennek alapján megállapította, hogy a táplálékkal felvett Dieldrin az ember számára „elfogadhatatlan rákveszélyt" jelent. A Shell Chemical Company, amely a két peszticid egyetlen előállítója az USA-ban, a tilalmat a törvényekben előírt 5 napon belül megtámadta; a fellebezés elsősorban arra támaszkodik, hogy a tilalom igazságtalan, mivel még a folyamatban levő vizsgálatok befejezése előtt kimondták. Azonkívül mindeddig nincs semmilyen bizonyíték arra, hogy az emberi rák és a két peszticid között összefüggés lenne, és hogy e vegyületek metabolizmusa az egér és az ember szervezetében teljesen eltérő.

Úgy tűnik, hogy egy második DDT-ügy kezdődik. Milyen hatással lesz ez az élelmiszertermelés növelésére?

Arra, hogy mélyreható kutatások néha milyen figyelemreméltó eredményekre vezetnek, említsük itt meg a marihuana-kutatás példáját, aminek során persze nem akarok lándzsát törni a dohányzás mellett általában, a hasisszívás mellett pedig különösen nem. Amerikai kutatók megállapították [6], hogy a rendszeres hasisfogyasztók limfocitáiban végbemenő DNA-szintézis a hasist nem használókhoz képest 40%-kal visszaesik. Evvel azonban erősen lecsökken a szervezet ellenállóképessége, és így a hasisfogyasztók sokkal érzékenyebbek lesznek a fertőző betegségekkel szemben, mint a többi ember. Az immunszupresszionak azonban — különösen ha a szervátültetésekre gondolunk jó oldalai is vannak, és így közelebbről megvizsgálták ezt a jelenséget. A további vizsgálat az immunszupressziós hatást megerősítette, továbbá meg-

állapították, hogy a hasis hatására egerekben a tüdő- és mellrák, valamint a vírusos fehérvérűség növekedése megállt, és a beteg állatok élettartama kb. a felével megnövekedett. Ez a rákgátló hatás is összefügghet a DNA-szintézis gátlásával.

Természetesen a potenciális citosztatikus tetrahidrocannibanolnak is vannak mellékhatásai: a csontvelő leépüléséhez vezet. Azonban a Harris-team szerint az a mennyiség, amelyik a csontvelő 50%-ának pusztulásához vezet, ezerszer nagyobb annál a mennyiségnél, amely a ráksejtek növekedését 50%-kal gátolja.

Ezenkívül megállapították [7], hogy a „közönséges" cigarettafüstben a már ismert rákkeltő anyagokon kívül van néhány vegyület, melyeket eddig veszélytelennek tartottak, pl. a pirokatechin benzpirenekkel együtt háromszor annyi daganatot okoz (egereknél), mint az azonos koncentrációjú benzpirének önmagukban. Itt egészen egyértelműen megmutatkozik, hogy a szinergetikai hatások vizsgálata során még igen sok munka van előttünk, és az egyes komponensek külön-külön történő vizsgálata meglehetősen kérdéses eredményekre vezethet.

A környezetvédelem tehát nemcsak egy kétoldalú érem, hanem egy mítosz és pofozógép is, kis és nagy politikusaink janusarcú gyermeke. Igen veszélyes a jobb „életminőség" reklámszerű dicsérete, mivel hiányoznak a normák.

A „minőség" technikailag egyértelműen csak szabványokkal, modulokkal vagy indexszámokkal jellemezhető, mérhető és ítélhető meg tárgyilagosan. Tisztán társadalompolitikai szempontból azonban nem alkalmazható. Az „élet minimális minőségét" objektív számokkal megadhatjuk, szabványosíthatjuk. Pl. lakóterület négyzetmétere, energiafelhasználás, munkaidő-szabadidő modul stb. A szubjektív paraméterek azonban nem szabványosíthatók! Észszerű környezetvédelem csak a jelenlegi állapot megőrzésre érdemes részének és a kívánatos állapot szabványainak meghatározása alapján lépésről lépésre történhet. Ehhez feltétlenül hozzátartozik mind az anyagokra (levegő, víz, talaj), mind a területre (város, vidék, gyógyhely, iparvidék, üzemi terület stb.) érvényes elhatárolás.

A környezetvédelem és az analitikai kémia összefüggései

A környezetvédelem és az analitikai kémia egyes összefüggéseit igen egyértelműen tartalmazza az ENSZ-hez tartozó „International Co-ordinating Council of the Programme on Man and the Biosphere" első tanácskozási periódusáról kiadott jelentés, és ránk is teljes mértékben érvényes. Anélkül, hogy a többi pont jelentőségét csökkenteni akarnánk, ki kell emelnünk a program 4. és 5. pontját (idézet):

4. *to develop ways and means to measure quantitative and qualitative changes* in the environment in order *to establish scientific criteria* to serve as a basis for rational management of natural resources icluding the protection of nature, and *for establishment of standards of environmental quality*;
5. to help bring about greater global coherence of environmental research, by:
   a) establishing comparable, compatible and, where appropriate, standardized methods for the acquisition and processing of environmental data.
   b) promoting the exchange and transfer of knowledge on environmental problems.

Itt kimondták azt, ami előbb vagy utóbb a környezetvédelem területén végzett minden komoly tevékenység során fel fog merülni, nevezetesen a *mérést* és *ellenőrzést*, ami viszont analizálást jelent. Ez legalább annyira fontos, mint a szabályozás és a technológiák, melyek a kellemetlenségek elhárítását szolgálják. Ezért *nemcsak jogos, hanem szükséges is az analitikai kémiának környezetvédelemben betöltött szerepére rámutatni.* Analitikai kémia nélkül nincsen környezet-higiénia, nincsen környezet-terápia, nincsen környezet-profilakszia. Az analitikai kémia jól meglehet környezetvédelem nélkül, de a környezetvédelem analitikai kémia nélkül nem, mivel csak az analitikai kémia tudja megszüntetni az ítéletek bizonytalanságát. Ilyen szempontból is kell az analitikai kémikusok törekvéseit és munkáját értékelnünk.

Képtelen vállalkozás lenne felsorolni mindazokat a pontokat, ahol az analitikai kémikus különböző módszerekkel beavatkozik, és eközben túlságosan sok közhelyet kellene elmondanunk. Könyveket lehetne írni a GC és a környezetvédelem vagy a TLC és a környezetvédelem kapcsolatáról. Ezért itt csak néhány pontra, és néhány olyan fejlődési rendellenességre térünk ki, melyek nem méltók a tudomány jelenlegi állásához.

Mivel Ausztria egyre jobban megközelíti a gócpontokkal rendelkező ipari ország fogalmát, összehasonlítható alapokon következtetéseket kell levonnunk, hogy azokból megállapíthassuk a megfelelő cselekvésmódokat és elkerüljük a munka ismételt elvégzését. Így nem kell mindent elölről kezdenünk, és olyan problémák megoldásával nem kell foglalkoznunk, amelyeket már máshol megoldottak. Ez a veszély pedig igen nagy a nem megfelelően koordinált vizsgálatoknál. Kevés olyan probléma van, amelyet az analitikai kémia ne tudna megoldani, de nagyon sok feladatot *rosszul közelítenek meg*, és evvel sok érték vész kárba. Ez a *hibás cselekvés* különböző okokból eredhet: 1. alkalmatlan rendszerek és modellek, 2. alkalmatlan analitikai mérési és kiértékelési eljárások, 3. valószínűtlen események és 4. ismeretlen problémák.

Az 1., 3. és 4. pontokhoz csak azt fűzhetjük hozzá, hogy ezek a területek az interdiszciplináris, ökológiai rendszerelmélethez tartoznak, és itt — bár igen fontosak — nem tárgyalhatjuk őket, hanem kénytelenek vagyunk egy megfelelően képzett testületnek átengedni. A 2. pontra azonban már most is választ kell adnunk és foglalkoznunk kell vele.

Ha valamit védelmezni kell, akkor a megóvandó rendszerelem természetét és alkotórészeit ismernünk kell, mert csak akkor tudunk pl. az ENSZ által képviselt emberiség követelményeinek eleget tenni, ha *mérhető* kritériumokat alkotunk.

De már itt kezdődnek a nehézségek. Eltekintve attól, hogy eddig (1974 vége) nincsenek általánosan érvényes határértékek megállapítva a „környe-

1 ppm SO_2 = 2,855 mg/m³
1 ppm SO_2 = 2,93 mg SO_2/m³ (20 °C)
1 mg/m³ = 0,35 ppm

ország		30 perc		1 óra		8 óra		24 óra		év	
		mg/m³	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³	ppm	mg/m³	ppm
Svájc	nyár	0,86	0,3					0,57	0,2		
	tél	1,43						0,86	0,3		
BR Deutschland VDI Nr. 2108		0,75	0,26					0,5	0,17		
1) TA levegő	$I_2 \leq$	0,75	0,26				$I_1 \leq$	0,4	0,14		
NDK		0,5	0,17					0,15	0,05		
Szovjetunió		0,5	0,17					0,15	0,05		
Csehszlovákia		0,5	0,17					0,15	0,05		
USA állam: Kalifornia				2,85	1,0	0,86	0,3				
Colorado				1,43	0,5	0,86	0,3	0,29	0,1		
Florida						0,29	0,1				
Montana				0,71	0,25			0,29	0,1	0,06	0,02
New Jersey				0,71	0,25			0,29	0,1		
New York				0,71	0,25			0,29	0,1		
Észak-Dakota				1,43	0,5			0,29	0,1		
Pennsylvania				1,43	0,5			0,71	0,25 2)	0,15	0,05
St. Louis				0,29	0,1			0,29	0,1	0,06	0,02
Dél-Carolina		0,86	0,3					0,29	0,1		
Texas		3) 1,43	0,5					0,57	0,2		
		4) 1,71	0,6					0,86	0,3		
USA: National Air Quality Standards								5) 0,40	0,14	0,09	0,03
								6) 0,29	0,10	0,06	0,02

megjegyzések:
1) immissziós alapértékek a statisztikai eloszlásnak megfelelően
2) 30 napos átlag
3) lakott területek
4) ipari területek
5) egészségvédelem
6) az élettér védelme

Malissa	SO_2 határértékek különböző országokban (CR – 1973 VII. 11.)	IACM TH - Wien 687

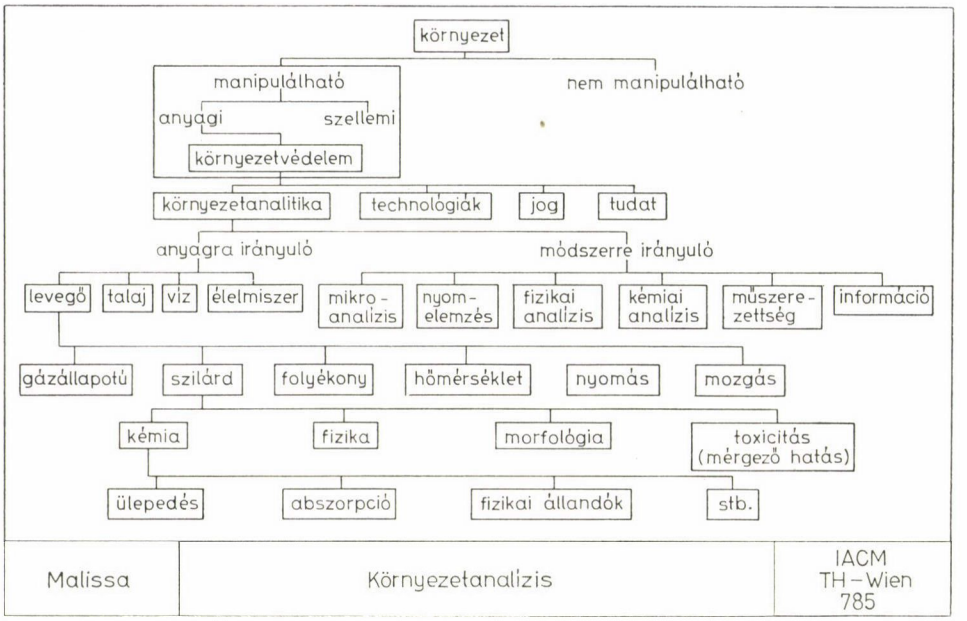
4. ábra

zetszennyezésre", sok más országban sem sokkal kedvezőbb a helyzet, és ahol léteznek is ilyen határértékek, ott azok államonként eltérőek, mint azt pl. a 4. ábra mutatja (Chemische Rundschau, 11. 7. 1973).

Ehhez tartozik még az is, hogy a kölcsönhatások vizsgálatának előrehaladtával gyakran rövid időközönként megváltoztatják a MIK-értékeket. Az 1. táblázat a „legújabb" értékeket[3] mutatja, és látható, hogy a megengedett immissziós koncentrációkat drasztikusan csökkentették, pl. a SO_2 MIK_K értékét 0,75-ről 0,2 mg/m³-re csökkentették. Ráadásul a veszélyességről, és

ennek következtében az előírandó maximális értékről és az alkalmazandó elemzési módszerről erősen eltérnek a vélemények.

Az analitikai kémia környezetvédelem területén végzett eredményéről, lehetőségeiről, de a nehézségeiről is jó áttekintést nyújtanak a következő közlemények: A. G. ALTSHULLER (levegő, EPA Research Triangle Park, North Carolina), K. H. MANCY (víz, University of Michigan), G. W. IRWING jr. és W. C. SCHAEFFER (mezőgazdaság, U. S. Dep. of Agriculture, Washington) és



5. ábra

mások, melyek a NAS Washingtonban megjelent „Analytical Chemistry — Key to Progress and National Problems" című fontos kiadványában jelentek meg.

Az 5. ábra sematikusan mutatja, hogy a környezet-analitikának, amely az analitikai kémia teljes spektrumát felhasználja, két irányban kell dolgoznia, mégpedig *anyag vonatkozásban* (víz, levegő, használati tárgyak, élelmiszerek stb.) és *módszer vonatkozásában*, azaz a „szokásos" analízismódszereken kívül különös figyelmet kell fordítani a nyomelemzési és mikrokémiai munkamódszerekre, a berendezésekre és információszerzésre. Nem minden, az analitika területén egyébként jól hasznosítható módszer alkalmazható a környezet-analitikában. Különös figyelmet kell fordítani a helyes mintavétel igen súlyos kérdésére, a minták homogenitásának kérdésére, különös tekintettel az alkal-

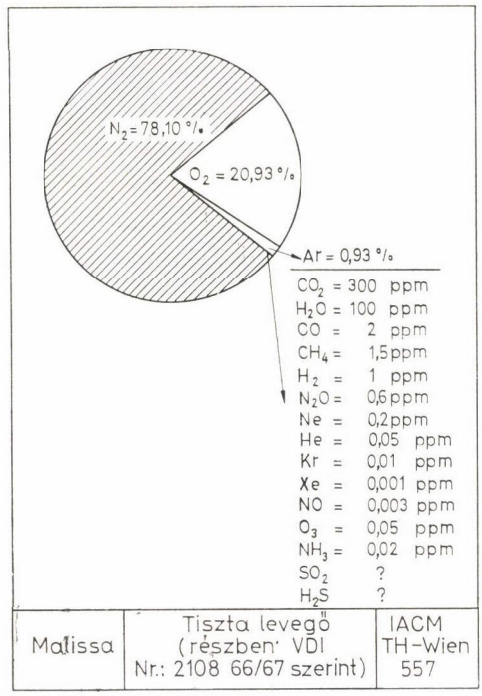
mazott eljárás felbontóképességére, az ún. automaták szelektivitására, az analitikai adatok korrelációjára, a rendszer- és információanalízisre stb.

Már ez a rövid felsorolás is mutatja hogy a környezetanalitika nem tekinthető egy másik osztály oldalágának vagy alcsoportjának. Ezenkívül ma már óriási mennyiségű irodalom áll rendelkezésünkre, amely nehezen tekinthető át, és gondos kritikai vizsgálatot igényelne.

A levegőminőség és minőségellenőrzés példáján keresztül szeretnénk bemutatni az analitikai kémia szerepét.

Az analitikai kémia és a „levegő" mint életelem

1783, Cavendish óta ismeretes a levegő alapösszetétele — átmenetileg az $N_{79}O_{21}$ „képlettel" írták le —, és 1937-ben többek között az osztrák Paneth a „mi" levegőnk összetételét, azaz a földet kb. 10 km magasságig körülvevő, általában jól keveredett atmoszférát vizsgálta. Ha áttekintjük ezt az alapösszetételt — amely az eltérő gázszerűségek következtében a magasság függvényében lényegesen eltolódhat —, akkor a 6. ábrán láthatjuk azt a hatalmas analitikai munkát, amelyik előttünk áll. Három alkotórész teszi ki a majdnem állandó mátrixot (99,96%), és közönséges körülmények között a gázhalmaz-



6. ábra

állapotú nyomelemek koncentrációja nem haladhatja meg a 400 ppm-t. Ez a 400 ppm körülbelül 15 állandóan előforduló alkotórészből tevődik össze, és a fő kísérőanyag a CO_2. Arra a kérdésre, hogy *mit* kell védeni, ill. javítani, akkor lehetne némileg válaszolni, ha a „tiszta" levegőre, ill. a standardlevegőre létezne kötelező nemzetközi konvenció. A *levegőanalízis* környezetvédelmi szempontból *mindig nyomelemzést* jelent, és ennek megfelelő kezelési módot kíván.

Környezetanalitikai szempontból a levegő egy keverék, amely gázhalmazállapotú, folyékony és szilárd alkotórészekből áll. Ennek megfelelően kell analizálnunk, értelmeznünk és informálnunk. Ez pl. azt jelenti, hogy a mintavevést jól meg kell fontolnunk, hasonlóképpen figyelnünk kell az alkotórészek veszteségének nyomonkövetése érdekében az analízis során bevitt reagensek és segédanyagok által okozott vakértékre, stb.

Már a különböző munkahelyek és pontok „levegőjében" előforduló *gázok és gőzök* fajsúlya (g/l, 0 °C, 760 Hgmm) is ingadozik, 20 °C-on a H_2O 0,089-es értékétől az arzénfluorid (AsF_5) 7,71-es, a radon 9,73-as vagy akár a wolframfluorid (WF_6) 12,9-es értékéig. Emellett természetesen nem elég a víztartalmat mint olyat figyelembe venni, hanem tekintettel kell lenni a sűrűségére is, ami 4 °C-on pontosan 1 abban az esetben, ha tiszta vízzel van dolgunk. A nedves levegő fajsúlyát a $D = 1{,}2929\ (273{,}13/T) \cdot [(B - 0{,}3783e)/760]$ képlettel lehet számítani. T = az abszolút hőmérséklet, B = a barométerállás mm-ben, és e = a víz gőznyomása a levegőben mm-ben. Ez pl. 5 °C és 700 Hgmm esetén 1,169, azonos hőmérsékleten, de 770 Hgmm-nél viszont 1,286. 10%-os nyomásemelkedés a fajsúly ugyancsak 10%-os emelkedéséhez vezet. Nem ismeretes részletesen, hogy a levegő mikroaerosoljában oldódó gázok, gőzök és szilárd anyagok milyen mértékben változtatják meg a fajsúly értékét, hatásuk azonban bizonyos körülmények között jelentős lehet. A levegő összfajsúlyát a stedimentáció sebessége is megváltoztatja, ami viszont a szilárd anyagok fajsúlyától és részecskeméretétől is függ. Itt már láthatjuk azokat az óriási nehézségeket, amelyeket egy levegőszabvány felállítása esetén le kell küzdeni. Előbb vagy utóbb azonban ezt a kérdést is meg kell oldani.

A (kémiai) összetétel minden változását észlelni kell, *és* számításba kell venni, függetlenül attól, hogy ez a változás „természetes" szennyezőanyagoktól, pl. virágpor, vulkanikus gázok, légmozgás által felkavart-por- vagy homokrészecskék), származnak, vagy pedig „mesterséges", az emberi tevékenység során keletkezett idegen anyagok okozzák a változást. A millió és millió tonna szennyező anyag közül pl. az USA-ban jelenleg 42-t rendszeresen ellenőriznek, és kb 60 vegyületre már vannak többé-kevésbé kötelező MIK, MEK, ill. több mint 400-ra MAK-értékek. A szennyező anyagok világszerte elismert határértékeinek kidolgozása főként analitikai tevékenység, mivel ezzel teremtjük meg az ellenőrzés *első kritériumát.*

Az USA-ban Los Angelesre a törvény a következő értékek átlépésekor vészjelzést adnak le (1. táblázat):

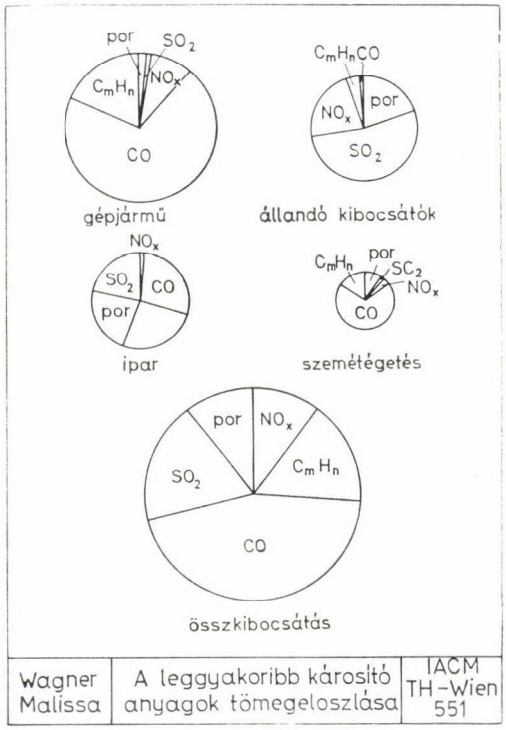
I. táblázat

Vegyület	Riasztási fokozatok I. fokozat	II. fokozat	III. fokozat
CO	100 ppm	200 ppm	300 ppm
SO_2	3 ppm	5 ppm	10 ppm
NO_x	3 ppm	5 ppm	10 ppm
O_3	0,5 ppm	1,0 ppm	1,5 ppm

Ausztriában jelenleg nincsenek törvényes vészjelzési határértékek. Ezért igen fontosak a helyi hatóságok és a kibocsátók közötti megegyezések. Ebből a szempontból példamutató az ÖSW-Linz magatartása, amely önként kötelezte magát arra, hogy megfelelő intézkedéseket hoz abban az esetben, ha pl. a levegő SO_2-tartalma a 4 mg/m³-t (kb. 2 ppm) több mint 15 percen keresztül meghaladja.

Nézzük meg a 7. ábrát, ahol az 5 leggyakoribb levegőszennyező-anyag össz-kibocsátását, és a fő-kibocsátókra való felosztását láthatjuk. Ezek után már rögtön van elképzelésünk arról, hogy mi ellen kell védekeznünk.

Ma már tudjuk azonban, hogy az SO_2 káros hatása nagymértékben függ az egyidejűleg jelenlevő víz mennyiségétől, a fénysugárzástól és a katalizátor-



7. ábra

ként ható szilárdanyag koncentrációjától. Sürgős igény hogy kidolgozzuk a megfelelő *modelleket* és jellemző értékeket, valamint a szimultán több komponenst elemző automatákat.

A bioszférát terhelő 10—15 szennyező anyag egyidejű egzakt analitikai mérése alapfeltétele annak, hogy eredetüket érzelmektől mentesen, tárgyilagosan megszüntessük. Ezenkívül sürgető és fontos feltétel ezen eredmények regisztrálása és egy közös kiértékelőhöz való vezetése. Ez nagyon költséges, és ezért megfontolandó, hogy első lépcsőként a meteorológiai adatok mellett legalább 3—4 fontos szennyező anyagot (pl. SO_2, CO, CO_2, és szénhidrogének) — melyek automatikus berendezésekkel szimultán módon meghatározhatók — mint vezetőkomponenst és mint modellt egy mérőhálózatban meghatározzunk és a meteorológiai feltételekkel egyeztessük. Baden-Württemberg például kidolgoztatott és a Siemens-szel felállíttatott egy mérőhálózatot, amely a 14 automatikus mérőhelyről származó, óránként 5000 mérési eredményt számítógép segítségével dolgozza fel. Segítségével ki lehet dolgozni egy vészjelzőrendszert a Heidelberg—Mannheim—Ludwigshafen—Frankenthal iparvidékre. Ennél a rendszernél a következő paramétereket mérik folyamatosan:

a) 6 meteorológiai paraméter: napsugárzás, szélsebesség, szélirány, levegőhőmérséklet, légnyomás és légnedvesség,

b) 6 gázkomponens: C_mH_n, CO, CO_2, SO_2, NO_x és O_3,

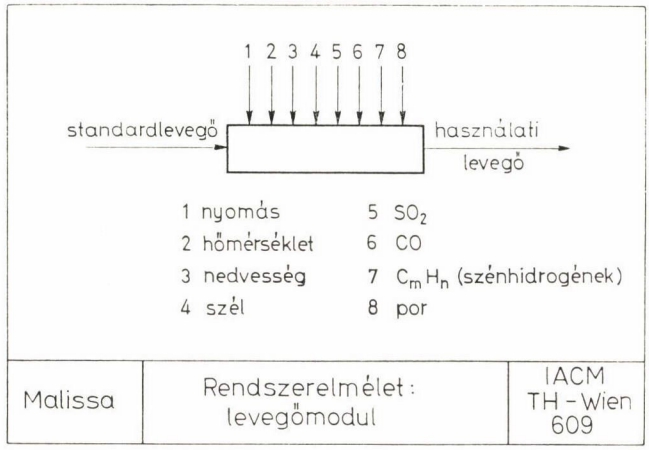
c) a porrészecskék összege.

Más országok, pl. Hollandia, Belgium, Svájc és Lengyelország is megkezdték az integrált mérőhálózatok kiépítését.

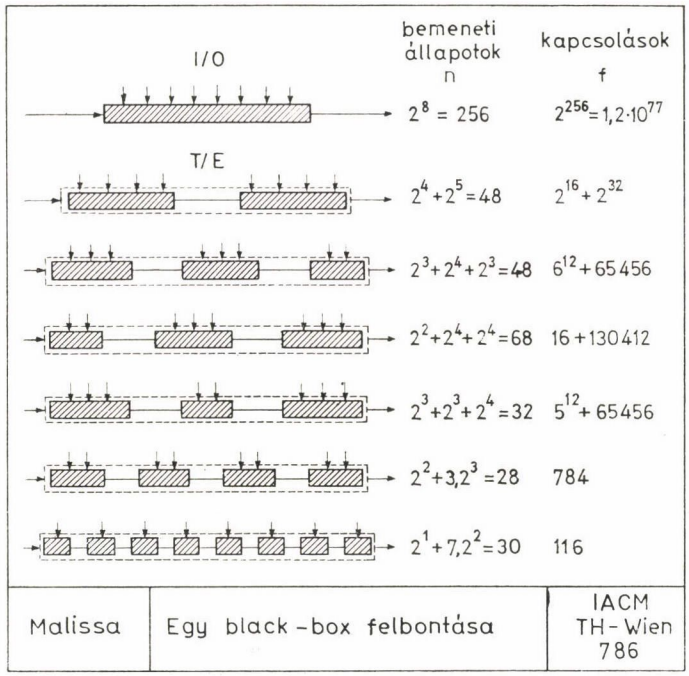
A levegőmodul

Ha a modellben (8. ábra) a standardlevegőt egy black box bemeneti értékének tekintjük, melynek outputján a „zavart" standardlevegő „használati" levegőként lép ki, akkor rögtön megállapíthatjuk, hogy — még ha csak pl. a nyomást, hőmérsékletet, szelet, nedvességtartalmat, SO_2-t, CO-t, C_nH -t és a port vesszük figyelembe — egy input/output analízis gyakorlatilag nem vezethet eredményre, mivel eszerint minden 2 állapothoz további 8 input tartozik, ami azt jelenti, hogy a lehetséges további input állapotokra $n = 2^8 = 256$-ot kapunk, ami $f = 2^{256} = 1{,}2 \cdot 10_{77}$ függvényt jelent. Más szóval tehát a trial and error módszert kell választanunk, és a feladatot több kis black-boxra kell osztanunk.

Egy ilyen black-box felbontási lehetőségeit mutatja a 9. ábra, és egyben bizonyítja, hogy nem mindegy, hogy miképpen bontunk fel egy ilyen rendszert. Ugyanakkor útmutatásokat ad a gyakorlati kivitelezéshez, ill. meghatározhatósághoz. Fontos szempont az is, hogy a trial-error módszernél előzetes információkra van szükség, annak érdekében, hogy a sub-black boxokat helyesen használjuk, hiszen ezek outputjai mindig a következő box inputjai



8. ábra



9. ábra

lesznek. Input-oldalról nézve pl. nem mindegy, hogy a nagy boxot $1 + 7$, ill. $7 + 1$ kis boxra osztjuk; az előbbi esetben 258 bemeneti állapotot kapunk, a második esetben „csak" 132-t a $2^1 + 2^8$, ill. $2^7 + 2^2$ alapján.

A modell és a korlátozások közötti ezen első visszacsatolás már arra kényszerít, hogy a standard levegő → használati levegő modellt felbontsuk.

Evvel egyáltalán nem akarjuk azt állítani, hogy a szimuláció, azaz a jellemző számok modell szerinti kiszámolása során nem kerül sor további visszacsatolásokra, újabb korlátozásokra és a modell módosítására. A korlátozásokra történő újabb visszacsatolás adódik már abból a tényből, hogy még nem rendelkezünk megnyugtató aerosol meghatározó módszerrel, azaz az aerosolokat egyelőre ki kell zárnunk a vizsgálatból. Tekintsük pl. a DIN 2104 szabványban szereplő megfelelő adatokat a standardlevegő jellemzőinek. Így az analitikai adatok alapján a mért komponensekkel „súlyozott" kvóciensek alapján egy modult kapunk, és az automatikus adatfeldolgozás számára jól alkalmazható operátort, a *levegőmodult* (LM) nyerjük. Első közelítésben ez a standardlevegő alkotórészeiből és a használati levegő megfelelő alkotórészeiből számított hányados, amelynek értéke ideális esetben 1.

$$\text{Azaz } LM = \frac{\text{Standardlevegő (DIN 2144 szerint)}}{\text{használati levegő}} = 1.$$

A LM kidolgozásának *első lépcsőjeként*, amely az *éppen vizsgált levegőtérfogatra vonatkozik*, és semmilyen kapcsolatban nincs azokkal az eloszlási és kiterjedési modellekkel, amelyeket az USA-ban az EPA dolgoz ki, szükség van a levegő modult alkotó részmodulok behatárolására és mennyiségi meghatározására. Mindenek előtt empirikus módon — ami a talaj egyenetlenségeit is figyelembe veszi — kell mérési adatok alapján a kiindulási értékeket meghatározni. De az amerikai levegőminőség számító modell is teljesen empirikus úton készült, és ezenkívül feltételezi, hogy a szennyező anyagok inertek, és azok is maradnak. Ez egy olyan feltételezés, ami biztosan nem teljesül.

A „levegő modul" modellt tehát a 2. korlátozás szerint az alábbiakra bontjuk fel:

1. kémiai összetétel	= kémiai modul	= CM
2. nedvesség	= nedvesség modul	= FM
3. nyomás	= nyomás modul	= DM
4. hőmérséklet	= hőmérséklet modul	= TM
5. szilárdanyag	= szilárdanyag modul	= SM

Minden egyes részmodul az aktuális és a kívánt értékek hányadosa, melyek értéke ideális esetben 1, úgyhogy ideális esetben a 6 átmeneti modul szorzata is 1.

$$LM = CM \times FM \times DM \times TM \times SM$$

Ilymódon akarjuk több komponens szinergetikai faktorát figyelembe venni.

Ha az így nyert levegőmodult egy mérésmátrixszal korreláltatjuk, akkor megkapjuk a rendszernek megfelelő információs sémát. Egy későbbi, 3. korlátozás során figyelembe vehetjük a napsugárzás hatását stb. is.

5.1 *A „kémiai" modul*

Felhasználva azt a konvenciót, hogy minden olyan idegen anyag, melynek koncentrációja meghaladja a 400 ppm-t, „rontja" a standard levegőt, a hányadosképzés során az összes levegőalkotó összege helyett csak a nyomokban jelenlevő alkotórészek összegét használjuk fel. Mindenesetre fontos, hogy az idegen anyagok károsító hatását *súlyozva* vesszük figyelembe. Ez legegyszerűbben a MIK_D-értékek alapján történhet, és az 1. munkafokozatra a 2. táblázatban látható csoportbeosztást tervezzük.

2. táblázat

MIK_D (megengedett) ppm	Szorzófaktor f	Érvényes pl.
0,01-ig	10	dietilamin, dinitrobenzol
0,3 -ig	5	fenol, ClF_3, SO_2, NO_X, Cl_2
1,0 -ig	3	benzol
10 -ig	2	CO, ciklohexán, HCl
100 -ig	1,5	dietiléter

A megfelelő MIK-tartósértékek figyelembevételét az is indokolja, hogy a kutatások jelenlegi állása szerint nemcsak 8 órára, hanem állandó tartózkodásra vonatkozik, minden emberi csoportra alkalmazható, és figyelembe veszi a szagártalmakat és részben a növénykárosodásokat is.

Evvel figyelembe vettük az egyes káros anyagok mérgező hatását. Ez azt jelenti, hogy a specifikus szint felett levő koncentrációt (ppm) megfelelően megtöbbszörözzük. Egy bécsi mérőhelyre például az óvatosan becsült szint 0,120 mg SO_2/m^3 = 0,04 ppm. Az 1971 októberétől 1972 áprilisáig tartó fűtési periódusban az átlag 0,230 mg SO_2 volt; a túllépés tehát 0,110 mg SO_2/m^3 = = 0,04 ppm. Ezt az értéket 5-tel megszorozva (lásd fent) = 0,20 ppm.

$$CM = \frac{400}{400 + SO_2[(\text{koncentrációtullépés})] \cdot f} = \frac{400{,}00}{400{,}20} = 0{,}9995\ldots$$

Ez azt jelenti, hogy SO_2-re vonatkoztatva a legutóbbi fűtési periódusban a „bécsi levegő" nem romlott' jelentősen, ami természetesen nem jelenti azt, hogy egyes napokon nem volt nagyon rossz a helyzet. Így pl. 1972 III. 9-én 6-tól 10 óráig a SO_2-tartalom 1,52 mg/m^3 = 0,584 ppm volt, azaz a CM nevezőjében 402,72 szerepel, és így CM értéke 0,993, tehát a standard levegő nem romlott jelentősen, csak az eredeti értékének 99,3%-ra. Ez viszont azt is mutatja, hogy csak egy komponens figyelembevétele esetén a modul nem teljesíti a funkcióját. Ha pl. még 20 ppm CO-t is mértünk, míg az EPA szerint csak 9 a megengedett, akkor 11 ppm túllépés adódik, ami a 3. táblázatban

szereplő 2-es szorzófaktor figyelembevételével a nevezőben egy 22-es additív tagot jelent, aminek következtében az előbbi SO_2-értéket felhasználva

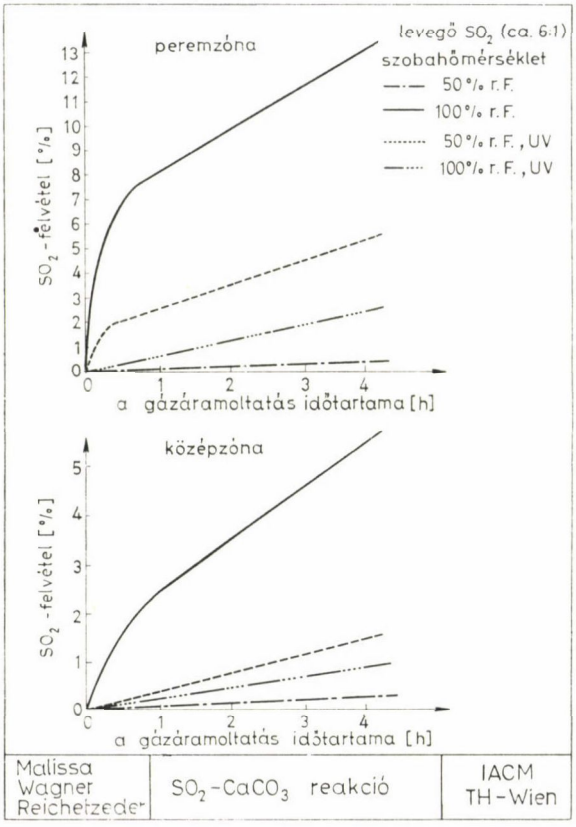
$$CM = \frac{400}{400 + (2{,}72 + 22)} - 0{,}94$$

adódik, ami 0,94-es levegőmodult jelent.

5.2 *Nedvességmodul*

A levegő nedvességtartalma a reakcióképes káros anyagokkal, a hőmérséklettel és az energiabesugárzással kapcsolatban különösen nagyjelentőségű.

A 10. ábra igen szemléletesen mutatja, hogy pl. a levegő nedvességtartalmának milyen erős a hatása az SO_2 és a $CaCO_3$ reakciójára [20]. A levegőnedvesség szinergetikai hatásának figyelmen kívül hagyása minden levegőminőség-meghatározásnál hibás következtetésekre vezet. Számoljunk pl. Bécs térségére a következő határérékekkel:



10. ábra

levegőhőmérséklet	−20 — +35 °C	TM = 1,15—0,94
légnyomás	730—760 Hgmm	DM = 1,04—1,00
rel. légnedvesség	29%—98%	FM = 1,80—0,60
	5 mg—15 mg H_2O/l	

Tehát míg a hőmérséklet- és nyomásmodul nem befolyásolja lényegesen az összmodult, addig a nedvességmodul hatása döntő jelentőségű. Evvel még bizonyára nem találtuk meg a legalkalmasabb modul-modellt, mert ha pl. −10 °C-on és 760 Hgmm-en a relatív nedvességtartalon ≈0%-ra csökken, akkor az abszolút vízmennyiség <1 mg/l, azaz FM ≈ 9. Lehetséges, hogy pl. a

$$\frac{\text{standardnedvesség}}{\text{standardnedvesség} + \text{mért nedvesség}} \cdot 1{,}5 \text{ vagy}$$

$$\frac{\text{standardnedvesség}}{\text{standardnedvesség} + (\text{standardnedvesség} \pm \Delta)}$$

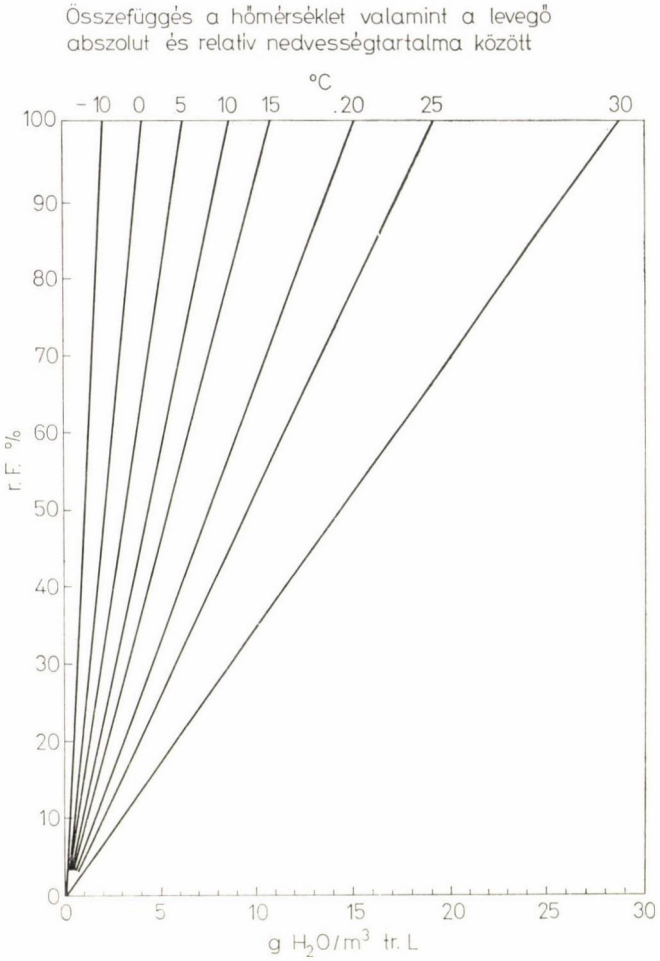
összefüggések még extrém körülmények között is használható FM értékeket szolgáltatnak.

Ha a nitrogén-oxidokon kívül szénhidrogének és szénhidrogén-gyökök is jelen vannak, akkor napfénynél bekövetkezik a veszélyes szmogképződés. Ez egy olyan folyamat, amely csak szimultán multikomponens-analízissel követhető. Tehát a reakcióba mindig be kell vonnunk a H_2O abszolút mennyiségét vagy a relatív nedvességtartalmat. „Standardnedvességnek" vegyük pl. a 60%-ot = 9,2 mg H_2O/l 18 °C-nál és 760 Hgmm-nél és osszuk el a mért értékkel, ilymódon megkapjuk a nedvességmodult. Evvel nemcsak jól megközelítjük a valóságos viszonyokat, hanem a gyengítő- (1-nél nagyobb hányadosoknál) és erősítőfaktorokat (ha <1) is figyelembe vettük. Közvetlenül eső előtt pl. 18 °C-on és 730 Hgmm mellett 14,1 mg H_2O/l a levegő nedvességtartalma. A hozzátartozó modul $= \frac{9{,}2}{14{,}1} = 0{,}66$, vagyis kereken 66%-a a megkívánt értéknek. Ez a modul a valóságnak is megfelel, mert zivatar előtt általában *rosszul érezzük* magunkat, és a káros anyagok reakcióképessége is valószínűleg igen magas. Ha a kedvezőtlen modulokat összevonjuk, akkor pl.

$$\text{CM} \times \text{FM} = 0{,}94 \times 0{,}66 = 0{,}62$$

lesz az eredmény. Megállapíthatjuk, hogy a „levegőminőség" jelentősen csökkent, és ez megegyezik a megfigyelt viszonyokkal. Ha esetleg a nedvesség visszatér a normális értékre, akkor FM = 1 lesz, és ugrásszerűen javul a levegő minősége.

Egy további, mérések alapján finomított modellben a nedvességmodulnak még nagyobb figyelmet kell szentelni, mert ez az a közeg, amelyben pl. csak SO_2-re 3—5 egyensúlyi reakció megy végbe. Tapasztalatszerzés céljából-



11. ábra

az első modellnél megfelelnek a hőmérséklet és az abszolút, ill. relatív nedvességtartalom azon összefüggései, amelyeket a 11. ábrán mutatunk be. A görbék alapján megbecsülhető —10 °C és 30 °C között az abszolút nedvességtartalom. Az összefüggések nem tartalmazzák a nyomásingadozások hatását az abszolút nedvességtartalomra.

5.3 *Szilárdanyag-, ill. pormodul*

Mivel a levegőben található szilárd részecskék — melyek szemcseméret-spektruma igen nagy — nemcsak kondenzációs gócok, hanem katalizátorként és közvetlenül reagáló káros anyagként is felléphetnek, figyelembevételük szintén nagy jelentőségű. Sajnos éppen a porról — összetételéről, mikroszerkezetéről — viszonylag keveset tudunk. Éppen itt kínálkozik egy széles műkö-

dési terület az analitika számára, mivel igyekeznünk kell a lehető legrövidebb idő alatt túljutni az egyszerű összeganalízisen, hogy meghatározhassuk a specifikus komponenseket. Itt döntő jelenségűek lesznek a fizikai analízis modern módszerei, pl. az elektronsugár-analízis.

Az 1. modellnek mint standard irányértéknek pormoduljaként *indifferens* por esetén 0,15 mg/m^3 levegőterhelés a megengedett. Természetesen a pormodul számításánál a jelenlegi és a kívánt érték hányadosának tartalmaznia kell és figyelembe kell vennie a toxicitás és az esetleges radioaktivitás (fall-out) faktorait is.

Az extrém toxicitású plutóniumról a következőket állapították meg [9]. A tüdőben — az oldhatatlan plutónium szempontjából ez a kritikus szerv — a maximális sugárterheléshez tartozó plutóniummennyiség 0,016 μCi (ami megfelel $4 \cdot 10^{-11}$ μCi/cm^3 levegőnek, 40 órás hétre számítva). Azonban éppen ezt az értéket erősen vitatják az ún. „forró részecskékkel" kapcsolatban. Az oldható formában a szervezetbe került és a vérkeringésbe jutott plutónium elsősorban a májban és a csontokban rakódik le, mégpedig a csontok felületére, ahol érzékeny sejtekre gyakorolt sugárzásával rákot idézhet elő.

Az oldható plutónium-vegyületektől teljesen eltérő módon viselkedik az „oldhatatlan" plutónium, azaz a PuO_2, amely porrészecskékhez kötődve vagy aerosol formájában fordul elő. Ez a plutónium felhalmozódik a tüdőben, és csak igen lassan választódik ki, mivel a vérben gyakorlatilag nem oldódik. A plutónium szervezetbe kerülésének legveszélyesebb formája éppen ezért ilyen oldhatatlan részecskék belélegzése. A nemzetközi szabályok és a nemzeti törvények a plutónium megengedett határértékét nagyon alacsonyan tartják. Ennek ellenére 1974 elején az amerikai A. R. Tamplin és T. B. Cochran követelte, hogy a megengedett értékeket egy 115 000-es faktorral csökkentsék mivel a tüdőrák stb. veszélye az ún. „forró részecskék" azaz PuO_2-ből álló aerosolrészecskék jelenléte esetén lényegesen nagyobb, mint „atomi" eloszlású plutónium belélegzésénél. Ahhoz, hogy a szabadon előforduló plutónium által okozott jelenlegi veszélyt megtárgyalhassuk, meg kell vizsgálnunk a szabadon előforduló plutónium mennyiségét és elterjedésének módját. Nagyobb mennyiségű plutónium először a New Mexico és a Nagasaki felett felrobbantott atombombák (1945. július 16., ill. 1945. augusztus 9.) által került a légkörbe. A földfeletti atomkísérletek beszüntetéséig a szabadba került plutónium-239 mennyiségét 300—600 kCi (= 5—10 t)-re becsülik. Fall-out következtében ennek kb. 95%-a rakódott le a földre, és ez jelenti világszerte a plutónium-239 (240) kontaminációs szintet. A mi szélességi körünkre ezek az értékek kb. a következők:

10^{-22} Ci/cm^3	a levegőben
$(3{,}5-30) \cdot 10^{-19}$ Ci/cm^3	a tengervízben
$(1-10) \cdot 10^{-14}$ Ci/g	a legfelső talajrétegben
10^{-3} Ci/km^2	a 20 cm-nél kezdődő felső talajrétegben.

Az atombomba robbantások helyszínének közelében azonban ez az utóbbi adat lényegesen magasabb. Így a nevadai kísérleti területen 130 mCi/km²-es mennyiségeket mértek, Nishiyamában (a nagasaki robbanáscentrumtól 2,8 km-re) 38 mCi/km² értéket találtak, bár a minták többsége lényegesen alacsonyabb értéket mutatott (a talaj csupán fall-outból származó kontaminációja 1—3 mCi/km²). A nevadai kísérleti terület szinte valamennyi mintájában csak a legfelső, 3 cm-es rétegben találtak plutóniumot, ami azt jelenti, hogy a vulkanikus eredetű, száraz, köves területen a vándorlás mértéke csekély. Számos további fall-out-plutónium mélységeloszlás-vizsgálat igazolta, hogy a 30 cm-rel a felszín alatt elhelyezkedő réteg plutónium tartalma mindig kevesebb mint a talaj plutónium tartalmának 5%-a.

A plutónium extrém toxicitásával kapcsolatban meggondolandó, hogy a világon előállított mennyisége évről-évre növekszik — még a plutóniummal hajtott gyors erőművek nélkül is, hiszen egy 1000 MW teljesítményű könnyűvízreaktor évente kb. 200—250 kg-t állít elő ebből a drága hasadóanyagból. Az NSZK-ban az 1980-as és 2000-es évre 8, ill. 156 t plutónium termeléssel számolnak, a Föld nem-katonai plutónium készlete 2000-ben kb. 10^4 t lesz.

A toxicitási faktorral kapcsolatban a gázalakú káros anyagokhoz hasonló meggondolások érvényesek, azaz itt is szorzófaktorokat kell figyelembe venni. A pormodul tehát a következő:

$$SM = \frac{0{,}15}{0{,}15 + xf_x + yf_y + \ldots} .$$

Ezen a területén még bizonyára további megfontolásokra lesz szükség, mivel pormentes vidékeken pl. a szilárdanyagtartalom gyakran sokkal kevesebb mint 0,10 mg/m³ levegő.

A környezetanalitika szempontjából éppen a poranalízis egy nem megnyugtatóan megoldott probléma. A por, ill. a por egyes alkotórészei különböző irányba hatnak. 1. az LM részeként, 2. gázok, víz, gócok stb. hordozója és 3. gázhalmazállapotú levegőalkotórészek kémiai átalakulásának katalizátora. Jelenleg a pornak „csak" átlagos analízisét végzik el, de ez sosem felel meg a tényleges viszonyoknak. Természetesen az átlagos analízis az anyagmérleg felállításához elengedhetetlen, de nem ad kielégítő eredményt, ha egy alkotójának meghatározására és nyomonkövetésére szorítkozunk (vagy kénytelenek vagyunk arra szorítkozni). Tekintettel arra, hogy a porok általában inhomogének (anizotropok), elkezdtünk egy olyan munkacsoportot kialakítani, amelyik csak egy integrált poranalízis-rendszer kidolgozásán munkálkodik. Feladatuk az analízis és a poroknak megfelelő vegyületek közötti összefüggések megállapítása. Ehhez elsősorban az szükséges, hogy új szempontok szerint ítéljük meg a porokat. A jövőben egy port analitikai vizsgálatok alapján:

kemotop (vagy izomer, polimer, polimorf)
kemotrop, fiziotrop, morfotrop és toxikotrop

tulajdonságai alapján kell elbírálni, annak érdekében, hogy a környezetszennyezésben betöltött szerepét felismerhessük és ennek segítségével megszüntethessük. *Kemotópián azonos kémiai* összetételt értünk *eltérő szerkezet és külalak mellett.* A kemotópia itt három területet foglal magába: az izomériát, a polimériát és a polimorfiát. Mindhárom esetben azonos a kémiai összetétel (tapasztalati képlet), de vagy a molekulasúly tér el, vagy pedig az atomok, ill. molekulák elrendeződése olyan, hogy eltérő fizikai (op., törés, abszorpció, stb.) vagy/és kémiai viselkedést (reakciósebesség) mutatnak. Emlékeztetni szeretnénk itt a xilolok infravörös fényben tanúsított viselkedésére. A szokásos kémiai poranalízisek, amelyek feltárási módszerrel dolgoznak, megváltoztatják mindazokat a tulajdonságokat, amelyek a fent említett 3 jelenségen alapulnak. Ezáltal nemcsak fontos tulajdonságok vesznek el, de teljesen hibás következtetésekre is juthatunk. Pl. az alumíniumkohókból származó por fluoranalízise semmit sem mond arról, hogy a fluortartalom vízben, savakban és lúgokban alig oldható AlF_3-ként, szintén kevéssé vízoldható (de savakban és lúgokban jól oldódó) kriolitként, vízben jól oldódó alumíniumfluoroszilikátként vagy akár valamilyen fluortartalmú műanyag törmelékeként fordul-e elő. A felsorolt anyagok toxikus hatása merőben eltérő, ami viszont a fluormeghatározásból, ill. a fluorid ionok mennyiségéből nem tűnik ki. Különösen a manapság igen elterjedt műanyagok — tág értelemben vett polimerek — igen gyakran fordulnak elő porokban, és az elem analízis önmagában nem teszi lehetővé azt, hogy az analizált részecske veszélyességére következtessünk. Szinte klasszikus példát szolgáltatott ehhez a problémakörhöz O. E. Radezewski, aki fluortartalmú porokat vizsgált elektronmikroszkóppal, különös tekintettel a K_2SiF_6-ra. Bebizonyította, hogy Westerlandban (Sylt) a köbös módosulat hieratit formájában, míg Mannheim—Ludwigshafen környezetében a hexagonális módosulat camermanit alakjában fordul elő.

A *kemotrópia* fogalmán olyan anyagokat — itt porokat — értünk, amelyek *kémiai viselkedése különböző kémiai összetétel* és/vagy *szerkezet* esetén is azonos. Ismert példa erre a karbidsor: Be_2C, Al_4C_3, vízzel metánt adnak; Na_2C_2, K_2C_2, CaC_2, SiC_2, BaC_2, Cu_2C_2 és Ag_2C_2 vízzel acetilén keletkezése közben reagál; UC_2 és LaC_2 viszont metán-acetilén elegyet ad. Sokkal ismertebbek a szulfid-, karbonát- és karbamidleválasztások, melynek során bizonyos körülmények (pl. pH) között ugyanavval az anyaggal a legkülönbözőbb elemek választhatók le. A kemotrópia nagyon jelentős szerepet játszik a kőzetek átalakulásában, és ennek következtében az eróziós eredetű porokban, de modern munkaanyagok (csiszolópor) szintézisében is.

Vizsgálódásunk szempontjából pl. érdekes és fontos tudni, hogy az ún. tiszta finompor (0,5—10 μm ∅) 25 °C-on, 55% rel. nedvességtartalom esetén

UV sugárzásban egy órás gázáramoltatás mellett SO_2-vel szemben egyformán viselkedik kemiszorpció szempontjából, függetlenül attól, hogy Al_2O_3-ból vagy $MgCO_3$-ból áll. Ezzel szemben azonos körülmények között a $CaCO_3$ kétszer aktívabb, míg a MgO fele aktivitású.

Nagyon fontos a homogén és a heterogén katalízis. Az előbbi a szennyvízben, az utóbbi pedig gázhalmazállapotú levegő-alkotórészek porfelületen történő átalakulásában játszik fontos szerepet. Itt elsősorban az oxidációs-, redukciós-, hidráló és halogenizáló-reakciókra utalunk, de a legfinomabb porszemcsék a polimerizációs és kondenzációs reakciókban is szerepet játszanak. Pl. a kén-dioxid Pt, V, V_2O_5, káliumvanadát stb. segítségével egyaránt kéntrioxiddá oxidálható.

Példaként megemlíthetjük a CO oxidációját CO_2-vé „hopcalit" jelenlétében; itt a hopcalitok összetétele egészen különböző lehet, pl. 60% MnO_2 + + 40% CuO, vagy 95% MnO_2 + 5% CuO, de lehet 50% MnO_2 + 303 CuO + + 15% Co_2O_3 + 5% Ag_2O.

Ezeknek a katalizátoroknak, melyek szobahőmérsékleten hatásosak, jelenleg igen nagy szerepük van a légzésvédő készülékekben. Haber eredetileg a H_2-ből és N_2-ből kiinduló ammóniaszintézisre ozmium- és urániumvegyületeket használt, ma finomeloszlású vaskristályokat alkalmaznak, melyek csekély mennyiségben K-, Ca- és Al-oxidot tartalmaznak.

Ezekre a dolgokra is gondolnunk kell a poranalízisek kiértékelésekor. A legkülönfélébb porrészecskékről feltételezhetjük, hogy a levegő alkotórészeinek azonos kémiai átalakulását idézték elő.

További szempont a poranalízisnél a *fizikotróp* viselkedés. Ezen *azonos fizikai viselkedést értünk, különböző összetétel esetén.* Pl. a különböző kémiai összetételű, ill. szemcsenagyságú porrészecskék azonos ülepedési sebességet mutatnak. De ide sorolható a lágyulás- és olvadáspontok azonossága is. Szabályozott atmoszférában végzett precíziós méréseken kívül szinte lehetetlen a Tl_2S—PbS; Tl_2S—As_2S_3, KCl—NaF—K_2CrO_4, és KCl—$KBrO_2$—K_2WO_4, ill. KCl—Na_2CO_3—Na_2SO_4 és KCl—K_2SO_4—Na_2CO_3; vagy MnO—Al_2O_3 és FeO—Al_2O_3—SiO_2 stb. lágyuláspontjának megkülönböztetése.

A porok fizikotróp tulajdonságaihoz tartozik az is, hogy különböző összetételű részecskéken azonos a gázok adszorpciós képessége. Pl. Salzburg, államban az utcapor adszorbeált SO_2 tartalma állandóan kb. 30% volt, annak ellenére, hogy a fő alkotórészek összetétele ingadozott [10].

Gyakran előfordul fény- vagy rasztermikroszkóppal végzett vizsgálatnál, hogy különböző összetételű anyagokat azonos külsejűnek találunk. Ezt nemcsak a mikrokémiai identifikációs reakciók Geilmann-atlasza bizonyítja, a poranalízissel kapcsolatban nyomatékkal szeretnénk Mac Crone Particle Atlas-ára [11] utalni.

Morfotróp anyagokon definíciószerűen olyan anyagokat akarunk itt érteni, amelyek ***eltérő kémiai összetétel mellett azonos alakúak és/vagy szerkezetűek.***

Ide tartoznak azok az anyagok, amelyek merőben különböző összetétel ellenére azonos rácsszerkezetűek, mint pl. MgF_2, TiO_2 és PbO_2, melyek egyaránt rutilrácsot alkotnak.

Igen fontos a porok toxicotróp viselkedésének vizsgálata, amin *azonos mérgező, ill. károsító hatást értünk eltérő összetétel és/vagy szerkezet esetén.*

„A levegő tisztántartása" VDI-bizottság már annyiban figyelembe veszi ezt a tényt, hogy megadja a porok toxicitás szerinti csoportosítást, ami szerint 4 csoport létezik:

Különleges csoport Ia:	akut méregként ható anyagok,pl. azbeszt, arzén, berillium, kadmium, 6-értékű krómvegyületek	20 mg/Nm³
I. csoport	veszélyes porok pl. oldható Ba-vegyületek, jód és jódvegyületek, kvarc, WC	50 mg/Nm³
II. csoport	káros anyagok pl. Mn-vegyületek, AlC_3, Mo, CaO, bazalt	100 mg/Nm³
III. csoport	inert porok pl. gipsz, Fe_2O_3, K-vegyületek, dolomit, titán	150 mg/Nm³

Azt, hogy egy ilyen felosztás mennyire lesz minden esetben használható, csak a jövő dönti el. Valamennyi esetre különösen vonatkoznak Paracelsus szavai: „A dózison múlik!"

A helyzet akkor lesz különösen súlyos, amikor a por „radioaktivitását" is figyelembe vesszük. Ezek a munkák még folynak, de már látszik, hogy:

1. a poranalízishez és -minősítéshez nem elég egy módszer (még ha az nagyon pontos és érzékeny is),

2. az 5 szempont alapján végzett jellemzés eredményeit szinoptikailag és szinergetikailag kell vizsgálni.

Éppen a poranalízisben kell még rengeteg analitikai munkát végezni. Igen hatásos módszert kínál az elektronmikroanalízis. Jó és korszerű berendezések pl. egy munkamenet alatt a következő eredményeket adják:

1. Kvalitatív analízis az energiadiszperz rendszerről, és az $OZ > 11$ elemek félkvantitatív (relatív) becslését,

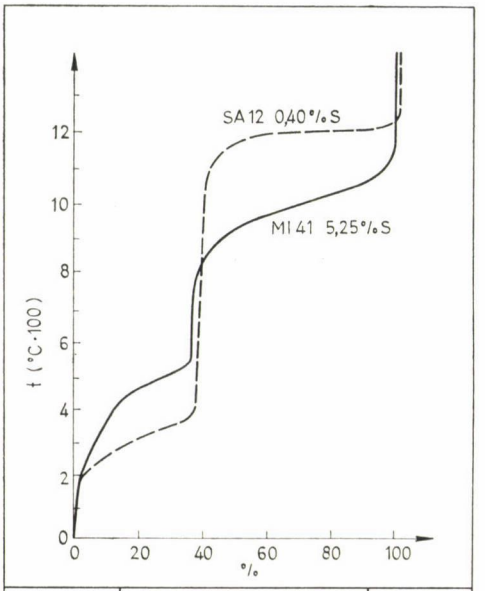
2. az elektronvisszaverődés képéből jó támpontotkat nyújt a por morfológiájára vonatkozóan,

3. az elemspecifikus röntgenkép alapján az elemek felület szerinti eloszlását a porban,

4. a mennyiségi pontelemzés segítségével meghatározhatók kb. 5 μm méretű porrészecskékben az OZ5-ös és ennél nagyobb elemek,

5. a vegyértékspektrometria alapján, elsősorban a hullámhossz-eltolódás (wavelength shift) segítségével megállapíthatók a porszemekben levő elemek egymáshoz való kapcsolódásának viszonyai.

Ha az elektronelhajlásos technikákat is felhasználjuk, akkor lehetőségünk van arra, hogy vékony felszíni rétegekről, ill. kis kristályagregátumokról is ítéletet alkothassunk. Ezen a területen azonban — ellentétben a korábban említett lehetőségekkel — még kevés tapasztalattal rendelkezünk.



12. ábra

A pormorfológia számára óriási információmennyiséget szolgáltat a szekunderemissziós mikroszkópia. A korszerű mikroszondák már állandóan beépített megfelelő detektorral rendelkeznek. A szinte fokozat nélküli nagyítási lépések 30-tól 10 000-szeresig olyan részeket mutatnak meg a porban, melyek fénymikroszkóppal, de még a használatos (transzmissziós) elektronmikroszkóppal sohasem lennének megfigyelhetők.

Ha a hordozógáz-módszert relatív-konduktometriás végpont-megállapítással szimultán C-, H-, és S-meghatározásra használjuk, miközben a hőmérséklet alkalmas változtatásával az adszorpcióval, ill. kémiailag kötött szén és kén között is különbséget tudunk tenni (12. ábra), akkor jól látható, hogy milyen lehetőségei vannak az analitikai kémiának a porminősítés területén.

A nagy teljesítőképességet az is mutatja, hogy mindezek a módszerek, beleértve az AAS módszert is, 50—250 mg porból $X \cdot 10^{1}\%$—$X \cdot 10^{3}\%$ elemkoncentrációkat határozhatnak meg. Ez csak azáltal lehetséges, hogy itt egymásba folyik a mikrokémia és a nyomelemzés.

Lehetőleg sokféle poralkotórész szimultán meghatározását, mindenekelőtt azonban valamennyi poranalízishez használt módszer szinoptikus vizsgálatát, összekapcsolva a porképződésre — átalakulásra és hatásra — vonatkozó fizikai-kémiai és technológiai ismeretekkel — foglalja magában az integrált poranalízis fogalma.

5.4 *A hőmérsékletmodul*

A hőmérsékletnek — a nedvességhez hasonlóan — nagy jelentősége van a reakcióképességgel és -sebességgel kapcsolatban; jelentős hatása van az emberi közérzetre is. Ismeretes, hogy 10 °C hőmérsékletemelkedés általában a reakciósebesség megduplázódását eredményezi. Ez nyilván nem érvényes minden hőmérsékleti tartományra és minden elemkombinációra egyenlő mértékben, de nem feledkezhetünk meg arról, hogy 80 fokos hőmérsékletkülönbség is előfordulhat.

A hőmérsékletmodul alapértékének a számítás leegyszerűsítése érdekében az emberi közérzetnek legjobban megfelelő hőmérsékletet, azaz 18 °C = = 291 K-t választották, amelyet elosztunk az aktuális abszolút hőmérséklettel:

$$TM = \frac{291}{291 \pm X\ ^{\circ}C}$$

Pl. —40 °C hőmérséklet (szibériai hideg) a hőmérsékletmodult 1,2-re, +50 °C (sivatagi forróság) 0,86-ra tolja el a hőmérsékletmodult.

5.5 *A nyomásmodul*

Általában a megadott nyomás 720 és 760 Hgmm között mozog, azaz az eddigi megegyezésünk szerint számított modul 1,06 és 0,98 között ingadozhat, ha standard-nyomásnak normál feltételek mellett a 760 Hgmm-t tekintjük. A modell szempontjából vizsgálva megállapíthatjuk, hogy a nyomásmodul — a hőmérsékletmodulhoz hasonlóan — nem befolyásolja jelentős mértékben az össz-levegőmodult.

$$DM = \frac{760}{760 \pm \Delta\ \text{Hgmm}}$$

5.6 *Az aerosolmodul*

Az „Aerosolok a levegőben" fejezet igen nehéz téma, és még sok munkára van szükség ahhoz, hogy biztos támpontot kapjunk arra vonatkozólag, hogy milyen hatást gyakorolnak az aerosolok a levegőminőségre. Jelenleg még nem lehet erre vonatkozólag modult megadni.

5.6 *Elméleti példa a levegőmodulra*

Léteznek egészen jelentős anomáliák, így pl. 1971 decemberének közepén hét óra alatt a hőmérséklet 12 fokot emelkedett, és a relatív nedvességtartalom 88%-ról 29%-ra csökkent.

Ezért a levegő meteorológiai és kémiai viszonyait a lehető leghamarabb korrelációba kell hozni egymással, mert különben a vészjelző szolgálat illuzórikussá válik, azaz órás vagy még inkább félórás átlagokkal kell dolgozni. A tárgyalás első szakaszában éppen ehhez a korreláltatáshoz nyújthat szignifikáns jellemző adatokat a levegőmodul. A jelenlegi apparatív segédeszközök lehetővé teszik, hogy — a pormérés kivételével — az egyes modulokat a legrövidebb időn belül kiszámítsuk.

Tekintsük az alábbi elméleti példát:
Röviddel zivatar előtt az alábbi mérési eredményeket észlelték:

$T = 20\ °C = 293\ K$
$P = 745$ Hgmm
$F = 14$ mg $H_2O/l = 95\%$ nedvességtartalom
$S = 0{,}25$ mg/m³ (mérgező alkotórészeket nem tartalmaz, a megengedett érték 0,15 mg/m³)

A gázhalmazállapotú káros anyagokra a 3. táblázatban szereplő értékeket találták.
Ebben az esetben a rosszabb levegőminőséget a por és a magas nedvességtartalom okozza elsősorban: ha a levegő nedvességtartalma normális lenne, akkor a modul 0,6-ra javulna, és ha a portartalom a megengedett értékre csökkenne, akkor a modul 0,98 lenne, ami már majdnem standardminőség. A nedvesség- és pormodul még bizonyára át fog néhányszor alakulni.

Ezeknek a moduloknak igen fontos szerepük lesz az integrált levegőminőségvizsgálatban. Minden eddigi matematikai modell egy többé-kevésbé elnyújtott térbeli Gauss-féle normál eloszlásból indul ki, és nem veszi figyelembe a terepviszonyokat, a szélsebességet pedig gyakran konstansnak tekinti. Az egyelőre egyszerűbb megoldás az lesz, hogy lehetőleg sok helyen (mérőhálózat) szimultán lehetőleg sok komponenst meghatározunk, és az objektív modulok alapján a szubjektív adottságokat figyelembe vevő korrelációt

3. táblázat

	Gázok ppm-ben			
	mért	„megengedett"	különbség	modultényező*
SO_2	1	0,2	0,8	4,0
CO	10	9,0	1,0	2,0
KW	0,3	0,06	0,24	1,2
				7,2

*Kémiaimodul: $\frac{400}{407,2} = 0,9$

Pormodul: $\frac{0,15}{0,25} = 0,60$

Nedvességmodul: $\frac{9,2}{14} = 0,66$

Nyomásmodul: $\frac{760}{745} = 1,02$

Hőmérsékletmodul: $\frac{291}{293} = 0,99$

Levegőmodul: $0,97 \times 0,60 \times 0,66 \times 1,02 \times 0,99 = 0,40$ vagy 40% standard-minőség.

keresünk. Mérési adatok híján azonban minden modell értéktelen lesz. Ezért a modellt sok szimulált, és amennyire lehetséges, valódi (mért) modullal tanulmányozni kell, és esetleg változtatásokat kell végrehajtani.

5.7 *Gyakorlati példa a levegőmodulra*

Mint ahogy azt a 4. táblázat mutatja, 1973. III. 16-án egy csapadékmentes borús napon 7,35 és 15,17 között felvettük a félórás átlagértékeket. A mérés Wien VI. Getreidemarkt 9. alatt folyt. Ezekhez a mérési eredményekhez az utolsó oszlopban megadott levegőmodul tartozik, ami világosan mu-

4. táblázat

Nr.	Mérési idő	Félórás átlagértékek						
		SO_2 ppm	„NO_2" ppm	CO ppm	b mm Hg	t °C	rel. nedvesség %	LM
1	7,35— 8,05	0,100	0,0714	15,9	755	3	82	0,70
2	8,08— 8,39	0,093	0,0669	15,9	755	4	83	0,71
3	8,43— 9,13	0,073	0,0523	15,1	755	3,5	83	0,71
4	9,17— 9,47	0,081	0,0756	14,3	755	3,5	83	0,72
5	13,05—13,35	0,048	0,0565	11,1	755	6	62	0,98
6	13,39—14,09	0,050	0,0820	10,3	754,5	7	58	1,03
7	14,13—14,43	0,049	0,101	11,9	754,5	7,5	57	1,02
8	14,47—15,17	0,048	0,096	15,1	754	8	54	1,07

tatja, hogy hogyan „javult" a levegő minősége a nap folyamán. Természetesen ez a minősítés csak az egyelőre hat egyidejűleg mérhető paraméterre vonatkozik, de egy olyan utat mutat, amelyen esetleg a „levegőminőség" objektivvé tehető.

Az a tény, hogy a modul értéke 1-nél nagyobb lehet, azt mutatja, hogy erre az esetre nem helyesen választottuk meg a „standard minőséget", vagy pedig az egyesmodulok még nem értek meg teljesen.

Összefoglalás

Szerző részletes áttekintést ad a környezetvédelmi problémák mai helyzetéről és kimutatja az analitikai kémia döntő szerepét a környezetvédelemben.

Summary

A detailed survey is given of the present state of problems of environmental protection and the decisive role of analytical chemistry in the protection of environment is emphasized.

IRODALOM

1. Nachr. Chem. Techn. **22,** 370 (1974).
2. Bericht des Club of Rome.
3. Umweltgutachten 1974, Verlag W. Kohlhammer G. m. b. H., Stuttgart und Mainz, 1974.
4. Z. analyt. Chemie, **256,** 257 (1971).
5. Nachr. Chem. Techn. **22,** 370 (1974).
6. Nachr. Chem. Techn. **22,** 395 (1974).
7. Nachr. Chem. Techn. **22,** 365 (1974).
8. P. Reichetzeder, Dissertation T. H. Wien, 1974.
9. Nachr. Chem. Techn. **22,** 411 (1974).
10. E. Pell, magánközlés.
11. Mac Crone, Particle Atlas, Verlag Ann Arbor.

Fordította: Gratzl Miklós

Kémiai Közlemények 45. kötet 1976 p. 137—144

VÁJTKATÓD, SZIKRAGERJESZTÉS ÉS GLIMMKISÜLÉS SUGÁRFORRÁSOK ÖSSZEHASONLÍTÁSA*

S. Caroli és G. Milazzo

(Istituto Superiore di Sanita, Róma, Olaszország)

Érkezett: 1975. január 15-én

Bevezetés

A vájtkatód színképe igen előnyös tulajdonságokkal rendelkezik. Alkalmazási lehetőségét fémelemzés céljára, azonos fémből készült katóddal, eddig még nem vizsgálták olyan mélységben, amint azt előnyös színképi tulajdonságai indokolnák.

A vájtkatód sugárforrás emissziós színképelemzési tulajdonságait korábban már ismertettük [1, 2]. Az eddigi eredményeket röviden a következőkben foglaljuk össze:

1. Az emissziós színképben a vonalak száma lényegesen kevesebb, mint ív- vagy szikraszínképekben.

2. A Doppler- és Stark-hatás nem lép fel, így a színképekben igen éles, keskeny és szinte háttérsugárzás mentes vonalak jelennek meg. A Doppler-hatás hiányának az az oka, hogy a munkahőmérséklet alacsony. A Stark-hatás hiányát pedig abban kell keresnünk, hogy a vizsgálati próba atomjai elpárolgásuk után nem tudják elhagyni az üreg belsejében a gerjesztési tartományt, és így gyakorlatilag semmilyen elektromos erőtér hatása alá nem kerülnek.

3. A kisülés sokkal nagyobb felületet érint, mint bármely más hagyományos sugárforrás esetében.

4. Az üreg belső felületén gerjesztett atomok az üregen kívül alig sugároznak, így kisülésük előtt ismételten gerjeszthetők.

5. A kisüléshez gázt (általában nemesgázt) kell alkalmaznunk.

A fenti tulajdonságokból láthatjuk, hogy a vájtkatód sugárforrás különösen nyomelemzéshez alkalmas [3—7], valamint olyan elemek színképének előállításához, mely elemek legérzékenyebb vonalai a vákuum-ultraibolya tartományban jelennek meg [8, 9].

Azt a feltételt, hogy a színképvonalak intenzitásviszonya vájtkatódos gerjesztésnél reprodukálhatóbb és állandóbb, kísérletileg igazoltuk és az eredményeket közzétettük. Összehasonlításul egy hagyományos fényforrást, a

* Elhangzott az MTA Spektrokémiai Munkabizottság háromnapos ankétján, Pécsett, 1974. május 24-én.

szikrakisülést választottuk. Egy tiszta fém, a réz és két ötvözet, a sárgaréz és az acél színképét állítottuk elő és elemeztük. A sok mérésen alapuló eredmények igazolták fenti feltevésünket.

További vizsgálataink célja az volt, hogy egyrészt alátámasszuk eddigi eredményeinket, másrészt összehasonlítsuk a vájtkatódos gerjesztést egy harmadik sugárforrással, a glimmkisüléssel.

Ennek érdekében megvizsgáltuk a réz, a sárgaréz és az acél emissziós színképét. Mindenegyes próbát vájtkatódként és szikrakisüléssel is gerjesztettünk. Glimmkisüléssel a réz és sárgaréz próbákat vizsgáltuk. Előre nem látott nehézségek lehetetlenné tették az acélminták glimmkisüléses gerjesztését. Ezeket a vizsgálatokat a közeljövőre tervezzük.

Munkakörülmények

A készüléket, valamint a konkávrácsos spektrográfot korábban már ismertettük [10]. Vájtkatódos gerjesztéssel kb. 8 Å/mm lineáris diszperziójú emissziós színképeket nyertünk.

A kisülést hélium vivőgázban állítottuk elő, amelyet zárt rendszerben kb. 12 torr nyomáson cirkuláltattunk. Folyékony nitrogén hőmérsékletére hűtött aktív szenet használtunk a hélium tisztítására, a vájtkatód bemeneteténél és kimenetelénél egyaránt.

A szikraszínképeket szokványos Q 24 spektrográffal készítettük.

A glimmkisülés színképeit az RSV cég SPV lm/800 típusú, konkáv rácsos spektrográfjával állítottuk elő, melyhez HKG lámpa és HVG gerjesztő tartozik. Folyamatosan áramló, UPP minőségű, 6 torr nyomású argongázt használtunk. Ugyanolyan Kodak Spectrum Analysis No. 1 típusú emulziót használtunk, üveglemezen a szikraszínképekhez, filmet a többi esetben.

Az alábbi anyagokat vizsgáltuk:

1. színképtiszta rezet (Johnson and Matthey, London);
2. kereskedelmi minőségű sárgarezet;
3. N. B. S. gyártmányú acélt (S. S. sorozat No. 1), melynek összetétele: 94,5% Fe, 0,013% Si, 0,165% Mn, 5,15% Ni, 0,044% Cr, 0,18% Mo, 0,034% V, 0,090% Cu.

Minden filmre, ill. lemezre tíz színképet készítettünk. Minden film, ill. lemez felvételét háromszor megismételtük, így harminc azonos körülmények között készült, egyenértékű színképhez jutottunk. Az előhívást, rögzítést, mosást és szárítást a legnagyobb gonddal végeztük, hogy biztosítsuk a lehető legnagyobb mértékű reprodukálhatóságot. Az előhívó oldat összetétele megfelelt a nagy kontrasztú negatívokhoz ajánlott Kodak ED-19 előírásának. A folyamat egyes lépéseit $20 \pm 0{,}1$ °C-on 4 percig végeztük. Az emulzió meredeksége lemezeknél $\gamma = 1{,}22$, filmeknél $\gamma = 1{,}18$ volt. Az alkalmazott sugárforrások különböző tulajdonságai miatt nem sikerült alkalmas színképvonala-

kat találnunk, azaz olyan vonalakat, melyek S feketedésértékei lehetőleg a megfelelő fényképészeti emulzió feketedési görbéjének egyenes szakaszára estek volna mindhárom sugárforrással nyert színképek esetében.

Az 1. táblázatban megadtuk azoknak a színképvonalaknak hullámhossz-értékét, amely vonalakat mindegyik vizsgálati anyag és mindhárom sugárforrás esetében mértünk.

Az intenzitásviszonyok mérését a már ismertetett módon végeztük [2]. Zeiss G II színképvonal-fotométer (Jena) és G-1, B-1 kompenzációs regisztrátor segítségével értékeltük a választott vonalak S feketedését. A ΔS-értékeknek a fényképészeti emulziótól eredő szórását minden anyag valamennyi eleménél azonos eredetű színképvonalak párosításával számoltuk ki. Ezért kijelöltünk I—I (atom—atom) és II—II (ion—ion) eredetű vonalpárokat. Az intenzitásviszonyok reprodukálhatóságát és állandóságát I—II (atom—ion) színképvonal-párokkal értékeltük. A 2. táblázatban összefoglaltuk az adatokat.

A mérések reprodukálhatóságának jellemzésére ΔS szórását:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i (\Delta S_i - \Delta \bar{S})^2}{n(n-1)}}$$

választottuk.

A korábbi munkákban ismertetett módszerrel 30 ΔS-értékből számolhattunk a fenti vizsgálati anyagok és sugárforrások esetében. Meghatároztuk a megfelelő σ értékeket. Azonos módon értékeltük az összes színképvonalpárt. Így a három sugárforrás és a három vizsgálati anyag minden színképvonalpárjához mindig 30 mérés alapján adódott egy σ-érték. Diagramot készítettünk, melynek abszcisszáján a σ-értékeket, ordinátáján az adott σ-értékhez tartozó vonalpárok százalékos értékét tüntettük fel.

A különböző diagramok világos összehasonlítása érdekében az adott σ-értékhez tartozó vonalpárok számát az összes vizsgált vonalpár számához viszonyítottuk. Az egyes ΔS mérések száma ismét igen nagy volt, kb. 16 000 mérést végeztünk. A feldolgozott adatok száma így kétségkívül megbízható statisztikai következtetésekhez vezetett.

A diagramok alapján meghatározhattuk a σ-értékek statisztikai eloszlását. Megállapítottuk, hogy Gauss-eloszlást követnek. A vizsgált fényforrások reprodukálhatósága és állandósága ilyen módon tisztázódott.

Eredmények

Tekintettel arra, hogy az I—I, II—II és I—II vonalpárok megfelelő görbéi minden vizsgált esetben teljesen fedték egymást, az összes adatot valamennyi gerjesztési módra fémenként egy-egy diagramban ábrázoltuk.

1. táblázat

	Vájtkatód (λ, Å)				Szikra (λ, Å)				Glimmkisülés (λ, Å)			
	Cu(I)	Cu(II)			Cu(I)	Cu(II)			Cu(I)	Cu(II)		
Réz	3208,23 3194,09 3093,99 3073,80 3063,41 3036,10 3031,43 3010,84 2766,37 2618,37 2492,15 2303,12 2244.26	2769,67 2544,80 2506,27 2294,36 2246,99 2242,61			3243,16 3194,09 3108,60 2961,16 2824,37 2618,37	2703,18 2700,96 2600,27 2529,30 2485,79 2356,55			3243,16 3194,09 3036,10 3010,84 2997,36 2858,22 2544,80 2303,12 2244,26	2884,38 2356,55 2276,25 2242,61		
	Cu(I)	Cu(II)	Zn(I)	Zn(II)	Cu(I)	Cu(II)	Zn(I)	Zn(II)	Cu(I)	Cu(II)	Zn(I)	Zn(II)
Sárgaréz	3279.81 2824,37 2618,37	2544,80 2506,27	3282,33 3072,06 2608,60	2804,69 2557,96 2502,00	2824,37 2618,37	2600,27 2529,30 2506,27 2489,65 2369,88	2756,45 2374,91	2801,06 2738,43 2502,00	3010,84 2544,80 2303,12	2884,38 2837,55 2600,27 2489,65 2356,55	3018,35 2832,95 2608,60 2569,87	2801,79 2614,30 2557,96 2502,00
	Fe(I)	Fe(II)	Ni(I)	Ni(II)	Fe(I)	Fe(II)	Ni(I)	Ni(II)				
Acél	3406,80 3193,23 3191,66 3100,30 3047,60 3000,95 2823,28	2763,91 2562,53 2493,26	3414,76 3134,11 3101,88 3050,82 3002,49	2825,24 2545,90 2473,15	2947,88 2606,82	2779,30 2666,65	3134,11 3050,82	3073,91 2473,15				

2. táblázat

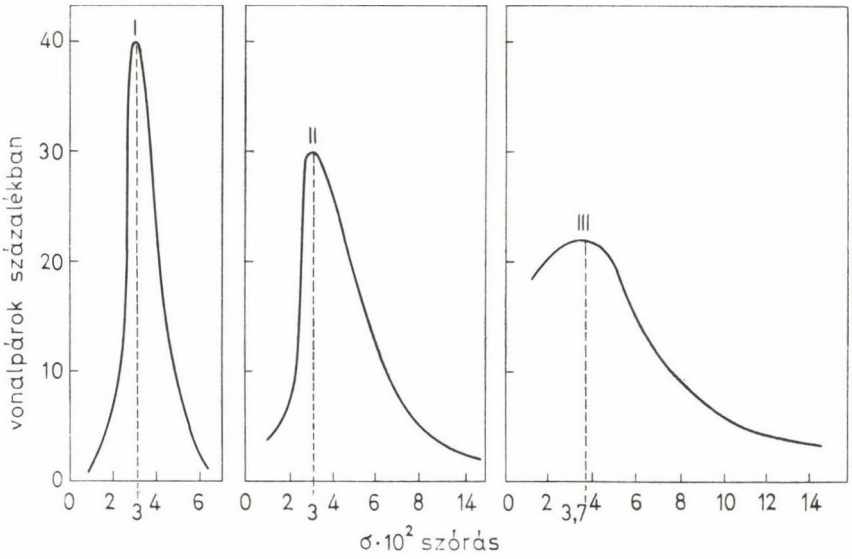
	Vájtkatód			Szikra			Glimmkisülés		
Réz	Cu (I) – (I)	Cu (II) – (II)	Cu (I) – (II)	Cu (I) – (I)	Cu (II) – (II)	Cu (I) – (II)	Cu (I) – (I)	Cu (II) – (II)	Cu (I) – (II)
	78	15	78	15	15	36	36	6	36
Sárgaréz	Zn(I) – Cu(I)	Zn(II) – Cu(II)	Zn(I) – Cu(II); Zn(II) – Cu(I)	Zn(I) – Cu(I)	Zn(II) – Cu(II)	Zn(I) – Cu(II); Zn(II) – Cu(I)	Zn(I) – Cu(I)	Zn(II) – Cu(I)	Zn(I) – Cu(II); Zn(II); Cu(I)
	9	6	15	4	15	19	12	20	32
Acél	Fe(I) – Ni(I)	Fe(II) – Ni(II)	Fe(I) – Ni(II); Fe(II) – Ni(I)	Fe(I) – Ni(I)	Fe(II) – Ni(II)	Fe(I) – Ni(II); Fe(II) – Ni(I)			
	35	9	44	4	4	8			

Réz

A három sugárforrás összehasonlításából (1. ábra) a következőket állapíthatjuk meg:

a) A vájtkatódos és glimmkisüléses gerjesztés valószínűleg sokkal stabilabb és reprodukálhatóbb eredményeket szolgáltat, mint a szikrakisülés;

b) A vájtkatódos kisülés tulajdonságai előnyösebbek, mint a glimmkisülésé. A Gauss-görbe az utóbbinál — mint látható — laposabb, mint a vájtkatódnál. A görbék maximális értéküket a három sugárforrás esetén $\sigma = 0{,}03$, 0,03, ill. 0,04 értéknél vették fel.



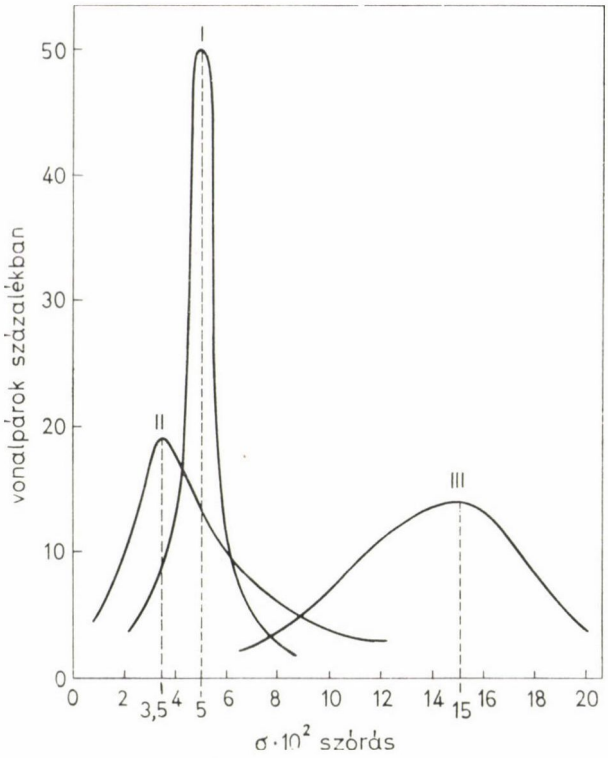
1. ábra. Meghatározott szórású vonalpárok száma százalékban. Rézminták: I. vájtkatód; II. glimmkisülés; III. szikra

Sárgaréz

Sárgaréz próbáknál (2. ábra) még nagyobb a különbség a maximumokhoz tartozó σ-értékek között, mint a tiszta rézpróbáknál.

Vájtkatód esetében a maximum $\sigma = 0{,}05$, szikrakisülésnél $\sigma = 0{,}15$ értéknél adódott.

Közbenső esetet jelent a glimmkisülés, amelynél a görbe maximumát $\sigma = 0{,}03$ [5] értéknél éri el. Ez kisebb, mint a vájtkatódos görbénél adódott érték. A görbe viszont sokkal laposabb. Ezt a tényt a sárgaréz Zn és Cu komponensének eltérő párolgásával magyaráztuk [2]. Feltevésünket, melyet a három sugárforrás eltérő hőmérsékletére alapoztuk, a mostani eredmények meg-



2. ábra. Meghatározott szórású vonalpárok száma százalékban. Sárgarézminták: I. vájtkatód; II. glimmkisülés; III. szikra

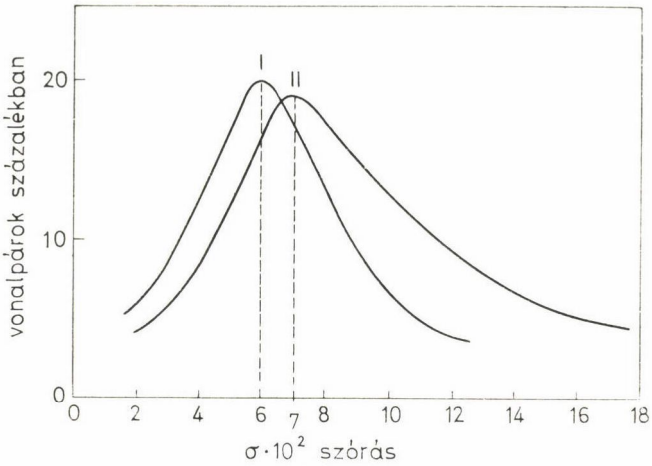
erősítették. A munkahőmérséklet valóban jelentősen emelkedik a szikragerjesztés esetében a vájtkatódhoz képest. A mérések rosszabb reprodukálhatóságát a sárgaréz-felületek fokozottabb mértékű párolgására vezethetjük vissza.

Acél

Méréseinket ebben az esetben csak a vájtkatódra és a szikragerjesztésre korlátozhattuk (3. ábra), a glimmkisülést nem tudtuk figyelembe venni. A két maximum $\sigma = 0{,}06$, ill. 0,07 értékeknél adódott. A vájtkatódos gerjesztés állandóbb jellege itt is bebizonyosodott, annak ellenére, hogy a különbség kisebb, mint réz és sárgaréz esetében.

Végkövetkeztetések

A vájtkatódos gerjesztés jobb reprodukálhatósága és állandósága a szokásos sugárforrásokkal szemben az újabb méréssorozat alapján ismét igazolódott. A vájtkatódos gerjesztés, mint az emissziós színképelemzés sugárforrása,



3. ábra. Meghatározott szórású vonalpárok száma százalékban. Ac minták: I. vájtkatód; II. szikra

kétségkívül nemcsak a szikrakisülésnél jobb, hanem a glimmkisülésnél is, amely szintén érdekes tulajdonságokkal rendelkezik. A különbség a harmadik esetben azonban nem olyan szembetűnő.

Vizsgálatainkat továbbra is folytatjuk. Több fémet és ötvözetet elemzünk, hogy még több kísérleti adatot nyerjünk, melyek lehetővé teszik megfigyeléseink értelmezését és pontosabb magyarázatát.

F. Bonifati úrnak technikai segítségéért köszönetet mondunk.

Összefoglalás

Szerző kimutatja, hogy a vájtkatódos gerjesztés mint az emissziós színképelemzés sugárforrása reprodukálhatóság és állandóság szempontjából igen előnyös.

Summary

Excitation by means of a hollow cathode as radiation source in emission spectral analysis proved to be very favourable from the aspect of reproducibility and constance of data obtained.

IRODALOM

1. Milazzo G.: Appl. Spectr. **21,** 185 (1967).
2. Milazzo G. és Caroli S.: Chem. Analityczna **17,** 891 (1972).
3. Milazzo G.: Proc. XIV. Coll. Spectr. Inter., Debrecen, 1967, 2, 667.
4. Moroskina T. M. és Vanajeva L. V.: Zs. anal. him. **25,** 2374 (1970).
5. Mandelstam Sz. L. és Nedler V. V.: Optika i Szpektr. **10,** 790 (1961).
6. Pevcov G. A., Kraszilscsik V. Z. és Jakovleva A. F.: Zs. anal. ghim. **23,** 1785 (1968).
7. Zaharov E. A., Mjaszojedov B. F. és Karjakin A. V.: Zs. anal. him. **28,** 879 (1973).
8. Milazzo G.: Proc. XV. Coll. Spectr. Inter., Madrid, 1969, 157.
9. Milazzo G. és Sopranzi N.: Appl. Spectr. **21,** 172 (1967); ibid **21,** 256 (1967).
10. Milazzo G.: Spectrochim. Acta **11,** 474 (1957).

Fordította: Kerekes Istvánné

Kémiai Közlemények 45. kötet 1976 p. 145—157

HÁTTÉRSUGÁRZÁS-KORREKCIÓ AZ EMISSZIÓS SPEKTROKÉMIÁBAN*

MATHERNY MIKLÓS

(Kassai Műszaki Egyetem Kohászati Karának Kémiai Tanszéke, Kassa ČSSR)

Érkezett: 1975. január 15-én

Bevezetés

A színképvonalak intenzitásának háttérsugárzáskorrekciójának szükségességét az a körülmény indokolja, hogy az emissziós színképvonalak, minden ismert gerjesztési mód esetében, egy folytonos intenzitású színképre szuperponálódnak. A háttérsugárzás elhanyagolása az emissziós spektrokémia analitikai alkalmazásában többnyire rendszeres hibához vezet, mivel a színképvonalak intenzitásának törvényszerű változása az analitikai elem koncentrációjától függ, nem pedig a háttérsugárzástól [1].

Ideális esetben a háttérsugárzás a színképvonal mindkét oldalán azonosan homogén, egységesen folytonos jellegű és regressziómentes. Az ideális eset azonban többnyire csak szűkebb színképtartományban valósul meg. Ezt a kontinuumot azonban gyakran különböző bonyolult hatások zavarják. A színképvonalakat elsősorban idegen elemek zavarhatják, amelyek végül is vonalkoincidenciához vezethetnek. A gerjesztett elemek színképvonalai mellett a gerjesztés folyamán sávszínképek is keletkeznek. Ezek az alkalmazott spektrográf reciprok diszperziójától függően, vagy nem felbontott állapotúak (pl. a CN-sávok közepes diszperziójú spektrográf esetén), vagy többé-kevésbé felbontott szerkezetűek. Ezek a színképek képezik ilyenkor a háttér szerkezetét. A szisztematikus szerkezettel rendelkező háttérrel szemben a „tiszta" hátteret jelentős mértékben a használt emulzió „fátyolértéke" és „szemcsézettsége" okozza.

Elméleti rész

A tárgyalt háttérsugárzáskorrekció matematikai szempontból az alábbi műveletsorozatokból áll. Először a színképvonal S_{L+U} feketedésértékeket, amelyek a háttérfeketedéseket is tartalmazzák, és a tulajdonképpeni S_U háttérfeketedésértékeket mérjük. A továbbiakban ezeket a feketedésértékeket

* Az MTA Spektrokémiai Munkabizottságának háromnapos ankétján, 1974. május 23-án Pécsett elhangzott előadás.

alkalmas módszerrel Y-értékekre ($Y = \log I$) kell transzformálnunk. Végül az Y-értékekből a megfelelő I_{L+U} és I_U intenzitásértékeket határozzuk meg. A tulajdonképpeni háttérsugárzáskorrekciót az (1) és (2) egyenletek szemléltetik:

$$I_L = (I_{L+U} - I_U) \tag{1}$$

$$Y_L = \log I_L \tag{2}$$

Ezekhez a műveletekhez [2] már régen kidolgoztak speciális táblázatokat [3], analóg számológépeket [4] és számolóléceket [5, 6], valamint algoritmusos számítógép programokat [7] is.

A háttérsugárzáskorrekció teljes műveletének leglényegesebb és mind a mai napig kielégítően meg nem válaszolt kérdése az, hogy hol mérjük az S_U-értéket. Az irodalomban csak homályos ajánlásokat találhatunk erre vonatkozólag, hogy az S_U-értékét lehetőleg a korrigálandó színképvonal „közvetlen környékén" mérjük. Ezért tárgyaljuk elsősorban ezt a kérdést, saját kísérleti eredményeink alapján.

Kísérleti rész

Kísérleteinket főleg — kb. 85% MgO-tartalmú — MgO-alapanyagú mintákkal végeztük. Szaggatott ívgerjesztést alkalmaztunk [8], amely elektronikusan vezérelt gerjesztőjével a legnagyobb gerjesztési precizitást biztosította. Az analitika hitelesítő egyenesek felállításához és a kimutatási határok megállapításához használt további alapanyagok szintén MgO-jellegűek voltak [9]. A nyomelemeket, a palládium vonatkoztató elemet, valamint a hőmérőelemként használt vanádiumot oxid alakban adagoltuk az alapanyaghoz [10]. A nyomelemek koncentrációtartománya $5 \cdot 10^{-1}$—10^{-4}% volt. A vonatkoztató elem koncentrációja 0,03%, a V_2O_5-é pedig az alapanyag hatások vizsgálatánál 0,08% volt.

Az általános optikai és gerjesztési körülményeket az 1. táblázatban állítottuk össze. A 2. táblázat az alkalmazott színképvonlak legfontosabb paramétereit tartalmazza irodalmi adatok [11] alapján. Végül a 3. és 4. táblázatokban megadtuk kísérleteink és a megfelelő statisztikai vizsgálatok eredményeit.

A kiértékeléshez a már korábban kidolgozott számítógépes programot [7] alkalmaztuk. A ΔY_V hőmérsékletindex számításához, valamint ezen értékek statisztikai vizsgálatához új, ME-FL-71 jelzésű programot állítottunk össze és alkalmaztunk [12]. Természetesen a mért S-értékeket 1-transzformációval, az ST/1-FLM-73 programmal számítottuk át Y-értékekre; a transzformációs paraméterek értékét a GAMA/KA-LM-70 program szolgáltatta [7].

1. táblázat

Kísérleti körülmények

A. Általános és optikai adatok		
Spektográf	PGS-2 rácsspektográf, m = 1—3, egyszeres fényút	
Diszperzió	7,37; 3,69; 2,46 Å mm^{-1}	
Hullámhossztartomány	250—350 nm	
Leképzési mód	háromlencsés, közbenső	
Közbenső fényrekesz nyílása	3,2 mm	
Résszélesség	0,04—0,06 mm	
Elektródanyag	grafit, VEB Elektrokarbon, Topoľčany	
Hígító anyag	grafitpor SU-602	
Elemzési módszer	porelemzés	oldatos elemzés
Hordozó elektród	SU-304	SU-404
Ellenelektród	SU-201	SU-202
Színképlemez	ORWO WU-3	
Előhívó (idő, hőmérséklet)	ORWO F-43 (10 perc, 20 °C)	
B. Gerjesztési feltételek		
Gerjesztés módja	váltóáramú szaggatott ív	
Ívgerjesztő	BIG-100	
Primér feszültség	220 V	
Primér intenzitás	7,2 A	
Polaritás	±	
Gyújtáspont	$\lambda/4$	
Gyújtásszám	100 s^{-1}	
Megvilágítási idő	45—90 mp	

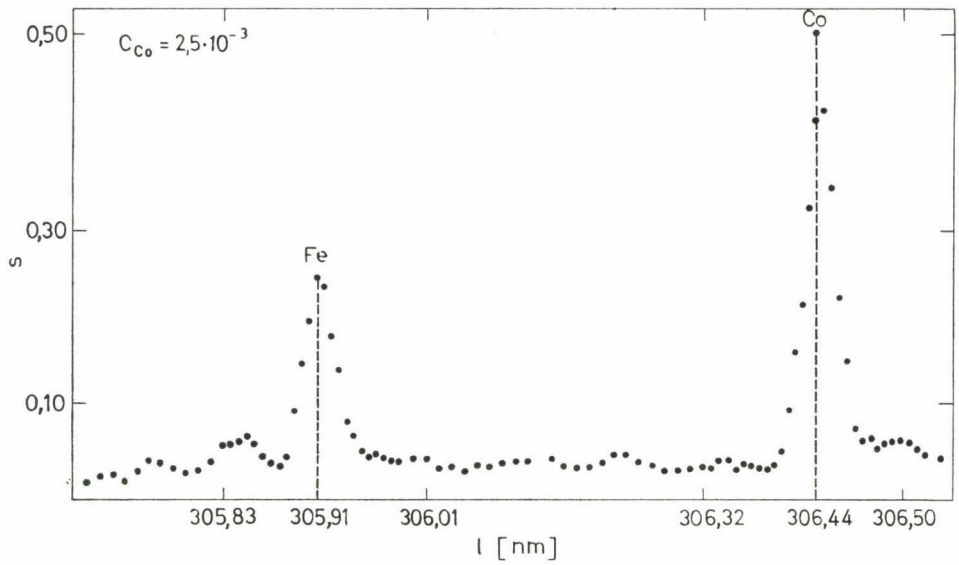
2. táblázat

Az alkalmazott színképvonalak és paramétereik

Elem	Hullámhossz [nm]	Intenzitás Cu-ívben	Gerjesztési feszültség [eV]
Ag I	328,07	5500	3,78
Co I	306,44	35	4,15
Co I	345,35	1300	4,02
Cr I	298,08	360	5,13
Fe I	305,91	100	4,11
In I	325,61	300	4,10
Ni I	301,20	300	4,59
Ni I	305,08	280	4,09
V I	318,54	500	3,96
V II	311,84	260	4,31
Pd I	302,79	130	5,05

Az eredmények értékelése

Az analitikai színképvonal és a háttérsugárzás mérési helye közötti optimális távolságot statisztikai vizsgálatokkal tanulmányoztuk. Vizsgáltuk továbbá a háttérsugárzás-korrekció hatásának a szórásdiagramok kiértékelésére és az alapanyag-hatások követésére vonatkozó problémát. Végül tanulmányoztuk a háttérsugárzás-korrekció szerepét a hitelesítő egyenesek szerkesztésére és a kimutatási határok számítására.

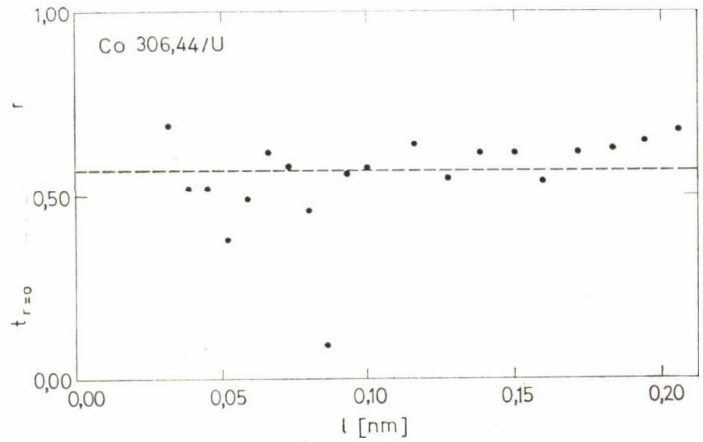


1. ábra. A feketedésértékek lefutása a Co- és Fe-vonalak környezetében

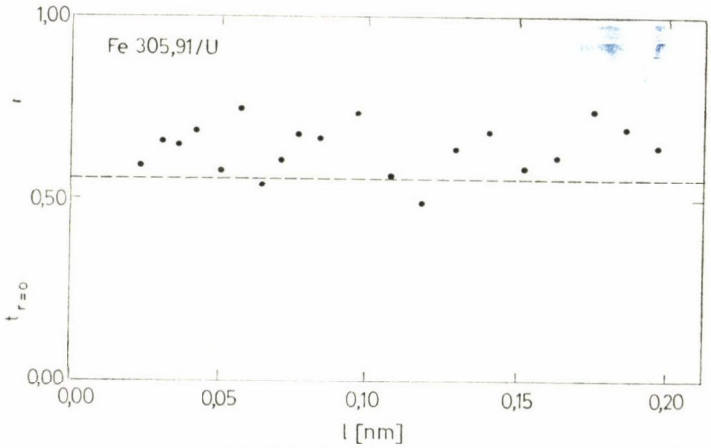
A) *A háttérsugárzás-korrekció elvégzésére optimális távolság megállapítása*

A háttérsugárzás mérési helyének a színképvonal intenzitásmaximumától való optimális távolságának megállapítása elméleti szempontból még nem tisztázott. A probléma megoldását statisztikai módszerrel, azaz szórásdiagramokkal közelítettük meg. E célra $3 \cdot 10^{-3}\%$ Co_3O_4- és Fe_2O_3-tartalmú MgO alapanyagot váltóáramú szaggatott ívvel 30-szor leégettünk. Minden egyes színképen mértük a Co 306,44 és Fe 305,91 nm színképvonalakon kívül egyidejűleg a háttérfeketedést is, mégpedig a Fe-vonaltól jobbra <305,99; 306,17 nm> és a Co-vonaltól balra <306,23; 306, 41nm> tartományban (1. ábra), 20 helyen. Az $S_{XL+U,i}$ és $S_{X,U,i}$ feketedésértékeket átszámoltuk Y-értékekre. Kiszámítottuk továbbá az alapanyagok $\{Y_{X,L+U,i};\ Y_{X,U,i}\}$ szórásdiagramjait külön a Co és külön a Fe esetében. A korrelációs együtthatók értékeit a

távolság függvényében a 2. és 3. ábrán szemléltettük. Az $\{Y_{Co}; Y_U\}$ kombináció korrelációs együtthatóinak számított értékei meggyőzően bizonyítják, hogy a Co-vonal és az egyes háttérsugárzás-értékek közti korreláció vagy csak igen gyenge, vagy szignifikánsan nullával egyenlő. Az $\{Y_{Fe}; Y_U\}$ kom-



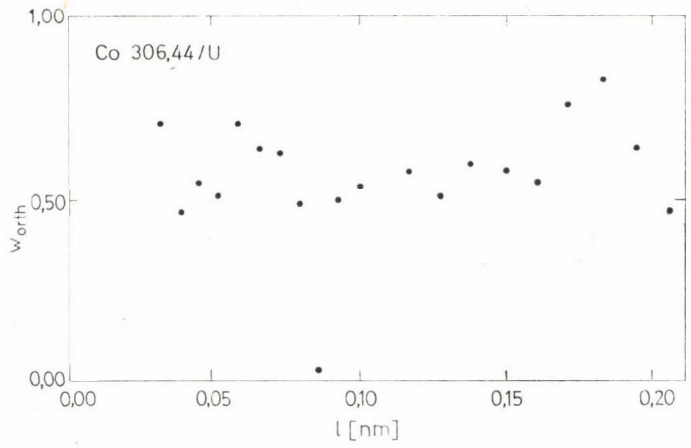
2. ábra. A korrelációs együttható értékének alakulása a Co-vonal és a háttérfeketedés mérési pontja közötti távolság függvényében



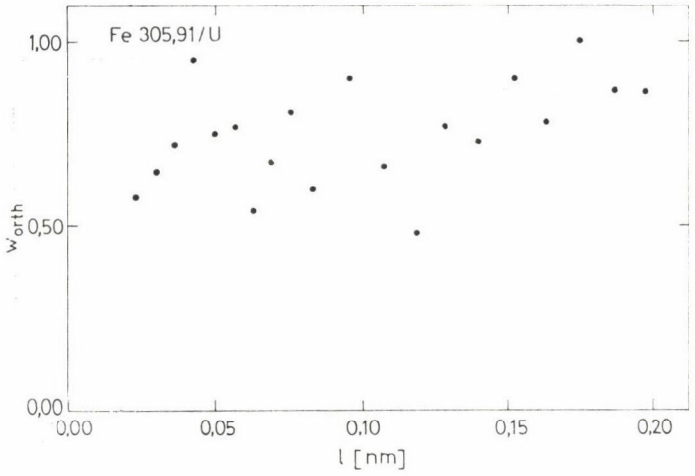
3. ábra. A korrelációs együttható értékének alakulása a Fe-vonal és a háttérfeketedés mérési pontja közötti távolság függvényében

bináció értékei hasonlóan változnak, mint az $\{Y_{Co}; Y_U\}$ alapanyag kombinációnál, csak az *r*-értékek átlagosan valamivel nagyobbak (3. ábra). Azonban ezek az értékek sem bizonyítják a korreláció szabályos változását az analitikai vonaltól mért távolság függvényében. Az ortogonális regressziós együtt-

hatók értékeinek lefutásában sem állapítható meg szabályszerű változás (4. és 5. ábra). Az $s_{Y_X} = s_{Y_U}$ és $w_X = w_U$ hipotézisek statisztikai vizsgálata ugyan hasonló szignifikáns szóráskaraktert mutatott az $Y_{X,L+U}$- és Y_U-értékekre, de az $s_{Y_X} = s_{\Delta Y}$ hipotézis további vizsgálata — ahol $\Delta Y = Y_{X,L+U} - Y_U$ —



4. ábra. Az ortogonális regressziós együttható értékének alakulása a Co-vonal és a háttérfeketedés mérési pontja közötti távolság függvényében

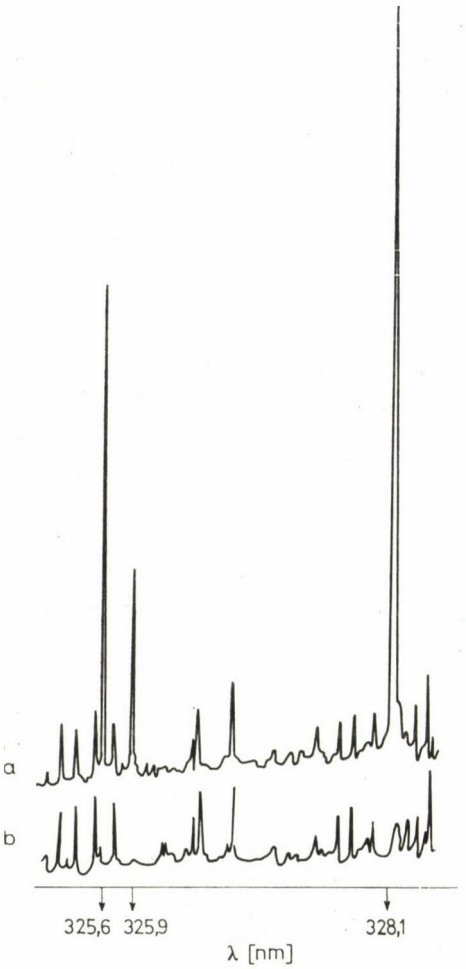


5. ábra. Az ortogonális regressziós együttható értékének alakulása a Fe-vonal és a háttérfeketedés mérési pontja közötti távolság függvényében

egyetlen esetben sem szolgáltatta a várt $s_{\Delta Y} < s_{Y_X}$ eredményt. Ezen végeredmények alapján arra a következtetésre juthatunk, hogy egyenletes, szisztematikus szerkezettől és regressziótól mentes háttér esetében nincs jelentősége a háttér méréspontjának az analitikai vonaltól való távolságának. Sőt kívánatos a háttérsugárzást a vonaltól olyan távolságban mérni, hogy az esetleges

vonalkiszélesedés egyetlen analitikai vonalnál se befolyásolhassa a mérési eredményt (6. ábra).

Abban az esetben, ha a színképvonalak homogén, de lineáris regressziójú kontinuumban fekszenek, akkor célszerű a háttérkorrekció valódi értékét ma-



6. ábra. A feketedésértékek lefutása: *a)* az In- és az Ag-vonal környezetében, *b)* ugyanott, de In- és Ag-mentes vakoldatban

tematikai számítás alapján megállapítani, hasonlóan ahhoz, mint ahogy Plško és Rišová [14] azt a kimutatási határ meghatározásánál bevezette. A feketedésértékeket természetesen abban az esetben is át kell számítanunk intenzitásértékekre, és csak ezután végezhetjük el a regressziós analízist.

Olyan színképeknél, melyek szisztematikus szerkezetű háttérrel rendelkeznek, a helyzet már bonyolultabb. Ilyenkor először meg kell határoznunk

ezt a szerkezetet. Ezt kizárólag kísérleti úton végezhetjük el. Ehhez különösen Plško módszere [15], amely szerint a kimutatási képesség több színkép összegezésével növelhető. A háttér mérési pontjának az analitikai vonaltól való távolságának megválasztásakor csak olyan helyzetek kerülhetnek szóba, ahol sem színképvonal, sem sávszerkezet nem található, azaz ahol a háttér intenzitása csak a folytonos sugárzásból és az emulzió szemcsézettségétől származik. Különösen fontos ez a megállapítás az oldatos elemzésnél, ahol az OH-sávok is szisztematikus háttérszerkezetet okoznak. Ilyen esetekben a háttérfeketedés meghatározásának hibásan választott méréspontja jelentősen csökkenti a koncentrációmeghatározás relatív precizitását [16].

B) *A háttérsugárzás-korrekció hatása a szórásdiagram paramétereinek értékeire*

A szórásdiagram paramétereinek összehasonlításakor, mely paraméterek egyrészt a háttérrel korrigált $\{Y_X; Y_R\}$, másrészt az eredeti $\{Y_{X,L+U}; Y_{R,L+U}\}$ alapanyag adataiból származnak, azonnal kitűnik, hogy a háttérkorrekciót hibásan végeztük-e el. Amennyiben a korrigált $\{Y_X; Y_R\}$ a részben korrigált $\{Y_X; Y_{R,L+U}\}$ vagy $\{Y_{X,L+U}; Y_R\}$ alapanyagok esetén a szórásdiagramok valamennyi paramétere általánosan kedvezőtlenebb értékű, úgy ez azt jelenti, hogy a háttérsugárzáskorrekció szisztematikus hibát tartalmaz (3. tábl.). Ilyen hiba leggyakrabban olyan színképeknél lép fel, amelyek szisztematikus szerkezetű háttérrel rendelkeznek, pl. oldatos elemzésnél az OH-sávok zavarólag hathatnak (2. ábra). A 3. táblázatból kitűnik, hogy különösen az indium elemzővonal háttérkorrekcióját végeztük hibásan, mivel az s_{Y_X} értéke a korrigált esetben rosszabb, ami a többi paraméter értékét is kedvezőtlenül befolyásolja. Ilyen esetben vagy alkalmasabb helyen kell elvégezni a háttérsugárzás mérését, vagy ha ez nem lehetséges, úgy teljesen tekintsünk el a háttérkorrekciós művelettől [16].

Általában a helyesen végzett háttérsugárzáskorrekció nem javítja jelentősen s_{Y_X} és s_{Y_R} értékeit. Ezzel szemben az $s_{\Delta Y}$, valamint az r korrelációs és a w_{ort} ortogonális regressziós együttható értéke többnyire változatlan marad, vagy kedvezőbb értéket vesz fel (4. tábl.). Az értékek javulása azzal magyarázható, hogy az Y_X és Y_R értékek kölcsönös kovarianciája a háttérkorrekció révén ugyancsak javul.

C) *A háttérsugárzás-korrekció hatása a ΔY_V értékekre az alapanyaghatás tanulmányozásánál*

A háttérsugárzáskorrekció hatása ΔY_V értékeire (melyet HOLDT [17] javaslatára gyakran alkalmaznak a spektrokémiai alapanyaghatások felderítésére) különösen abban az esetben jelentős, amikor a vanádiumvonalak intenzívebb háttéren fekszenek. A háttér intenzitása a különböző minták színké-

3. táblázat

A háttérsugárzáskorrekció hatása a szórásdiagramok paramétereire szisztematikus háttérszerkezetű színképek esetében

Szórásdiagramok paraméterei	Ag/In vonalpár ΔY-értékeinek kiértékelési módja			
	$\Delta Y = Y_{X,L+U} - Y_{R,L+U}$	$\Delta Y = Y_X - Y_{R,L+U}$	$\Delta Y = Y_X - Y_R$	$\Delta Y = Y_{X,L+U} - Y_R$
r	0,85	0,78	0,65	0,72
$t_r = 0$	⊖	⊖	⊖	⊖
s_{Y_X}	0,121	0,152	0,152	0,121
s_{Y_R}	0,087	0,087	0,075	0,075
$t_{s_{X_Y}=s_{Y_R}}$	⊕	⊕	⊖	⊕
$s_{\Delta Y}$	0,066	0,100	0,116	0,084
$t_{s_{\Delta Y}=s_{Y_X}}$	⊖ $s_{\Delta Y} < s_{Y_X}$	⊕	⊕	⊕
w_{ort}	1,48	2,01	2,25	1,58
w_X	0,61	0,45	0,37	0,51
w_R	1,19	1,37	1,14	1,00
$t_{w_X=w_R}$	⊖	⊖	⊖	⊖

4. táblázat

A háttérsugárzáskorrekció hatása a szórásdiagram paramétereire szisztematikus háttérszerkezettől mentes színképeknél

Szórásdiagramok paraméterei	Ni/Co vonalpár ΔY-értékeinek kiértékelési módja	
	$Y = Y_{X,L+U} - Y_{R,L+U}$	$\Delta Y = Y_X - Y_R$
r	0,910	0,996
$t_r = 0$	⊖	⊖
s_{Y_X}	0,313	0,097
s_{Y_R}	0,304	0,092
$t_{s_{Y_X}=s_{Y_R}}$	⊕	⊕
$s_{\Delta Y}$	0,042	0,029
$t_{s_{\Delta Y}=s_{Y_X}}$	⊖ $s_{\Delta Y} < s_{Y_X}$	⊖ $s_{\Delta Y} < s_{Y_X}$
w_{ort}	0,964	1,028
w_X	0,820	0,970
w_R	1,091	1,020
$t_{w_X=w_R}$	⊕	⊕

pében erősen ingadozik. A zavaró hatásnak ezt a forrását a V II és V I vonalak háttérsugárzáskorrekciójával kell kiküszöbölnünk. Ennek a lépésnek az elhagyása hibás eredményekhez vezethet, amelyek a továbbiakban az egész elemzési eljárást bizonytalanná tehetik. Mivel az alapanyaghatásokat a különféle mintákban, a puffereknek az alapanyaghoz különböző arányú hozzáadása mellett számítógépes programmal [7, 12] kísérjük figyelemmel, ezért ebbe a programba a háttérkorrekció lehetőségét is beépítettük az l-transzformációval [13] egyetemben.

D) *A háttérsugárzás-korrekció szerepe az analitikai hitelesítő egyenesek szerkesztésénél*

Az emissziós spektrokémiában az analitikai hitelesítő egyeneseket mindig két ($c_{X,\min}$; $c_{X,\max}$) koncentráció-határérték által körülhatárolt tartományra szerkesztjük meg és ellenőrizzük azok linearitását [18]. A háttérkorrekció nélküli eseten kívül még három további esetet kell vizsgálnunk, mégpedig ha csak az elemző vonalon, ha csak a vonatkoztató vonalon, végül ha mindkét vonalon végzünk háttérkorrekciót. Elfogadható hitelesítő egyenes esetében megköveteljük, hogy korrelációs együttható a nullától szignifikánsan különbözzék, továbbá a megbízhatóság mértéke ($R = r^2 \cdot 100$) legalább 80% legyen és végül a B_X paraméter értéke — a módszer relatív érzékenysége — vagy szignifikánsan az egységgel legyen egyenlő, vagy ha ennél ugyan kisebb, de lehetőleg magas értékű legyen. Szignifikánsan egynél nagyobb B_X-értékek spektrokémiai szempontból nem kívánatosak. Ezeknek a követelményeknek teljesülése mellett az egyeneseknek szignifikánsan lineárisnak kell lenniök. A háttérsugárzáskorrekció alkalmazása teljes mértékben teljesítheti a fenti követelményeket.

Az 5. és 6. táblázatban a háttérkorrekció alkalmazása határának néhány tipikus példáját láthatjuk az analitikai hitelesítő függvény alakjára.

5. táblázat

A hitelesítő egyenesek paramétereinek összehasonlítása a Cr 298,08/Pd 302,79 elemzővonalpár esetében

A ΔY-értékek kiértékelési módja	r	B_X	$t_{B_X}=1$	$s_{c,r}$	t_{LIN}
$\Delta Y = Y_{X,L+U} - Y_{R,L+U}$	0,994	0,82	⊖	0,12	⊕
$\Delta Y = Y_X - Y_{R,L+U}$	0,994	0,97	⊕	0,12	⊕
$\Delta Y = Y_X - Y_R$	0,994	0,96	⊕	0,13	⊕
$\Delta Y = Y_{X,L+U} - Y_R$	0,993	0,82	⊖	0,13	⊕
$\Delta Y = Y_{X,L+U} - Y_{X,U}$	0,984	0,68	⊖	0,21	⊕

6. táblázat

A hitelesítő egyenesek paramétereinek összehasonlítása a V 318,54/Pd 328,73 elemzővonalpár esetében

A ΔY-értékek kiértékelési módja	r	B_X	$t_{B_X=1}$	$s_{c,r}$	t_{LIN}
$\Delta Y = Y_{X,L+U} - Y_{R,L+U}$	0,995	0,74	⊖	0,12	⊖
$\Delta Y = Y_X - Y_{R,L+U}$	0,993	0,79	⊖	0,13	⊕
$\Delta Y = Y_X - Y_R$	0,993	0,87	⊕	0,13	⊕
$\Delta Y = Y_{X,L+U} - Y_R$	0,992	0,75	⊖	0,15	⊖

Vizsgálataink végeredményeképpen [19] megállapíthatjuk, hogy azok az analitikai hitelesítő egyenesek, melyeket háttérkorrigált Y_X- és Y_R-értékpárokkal szerkesztettünk, teljesítik a fent említett alapfeltételeket és majdnem mindig lineárisak. A koncentrációmeghatározás relatív szórása ($s_{c,r}$) mindig 0,15 határérték alatt marad. Meg kell itt még említenünk, hogy majdnem azonos eredmények adódnak abban az esetben is, ha csak az elemző vonalat háttérkorrigáljuk, de csak azokban az esetekben, ha a vonatkoztató vonal gyenge és nem jelentősen ingadozó háttéren fekszik. Kizárólag a vonatkoztató vonal korrekcióját csak akkor ajánlatos elvégeznünk, ha a háttér intenzitása annak környezetében erősen ingadozik és az elemző vonal háttere homogén. Az így szerkesztett analitikai hitelesítő egyenesek értékelő paraméterei csökkenő tendenciát mutatnak. A háttérsugárzás alkalmazása vonatkoztató intenzitásként valamely színképvonal helyett az esetek többségében rontja az analitikai hitelesítő egyenes valamennyi értékelő paraméterének értékét. Utóbbit csak abban az esetben ajánlhatjuk, ha tájékoztató elemzésről van szó, vagy ha valamely színképvonal alkalmazása vonatkoztató volanként lehetetlen.

Mivel a háttérkorrekció módjának kiválasztása néha problematikus, ezért számítógépes programot [7] állítottunk össze erre a célra. Az OKAFU, LM-72 program összehasonlítja a négy említett kiértékelési módon nyert analitikai hitelesítő egyenesek paramétereit, és így optimalizálja a háttérkorrekció legalkalmasabb módjának kiválasztását.

A háttérsugárzáskorrekciónak még egy további alkalmazása [7] is van az analitikai hitelesítő egyenesek szerkesztésénél, mégpedig a $\{\Delta Y_{i,j};\ c_{X,j}\}$ bemenő matrix ΔY-értékpárok számértékeinek körülhatárolásában az alapparaméterek kiszámításához. Ez az alkalmazás azonban teljesen hasonló a háttérkorrekció szerepe hatásával a kimutatási határértékek számítása esetében [7, 20—22].

E) *A háttérsugárzás-korrekció hatása a kimutatási határ értékére*

A háttérkorrekció szerepe a kimutatási határ számításánál [20—22] formailag azonos az analitikai hitelesítő egyenesek szerkesztésénél alkalmazott háttérkorrekcióval. A háttérkorrekció nélküli eseten kívül a már előbb

tárgyalt három esetet kell figyelembe vennünk. Azokban az esetekben, amikor az analitikai elem elemző vonalának Y-értékét korrigáljuk a háttérintenzitással, akkor az I_0-értéket, melynek korlátozó értelme van, a háttérintenzitás háromszoros szórásából számoljuk:

$$I_0 = 3 \cdot s_{I_{X,U}}, \tag{3}$$

mivel a háttérsugárzáskorrekció miatt az elemző vonal minden Y-értékét $\bar{I}_{X,U}$-értékkel csökkentettük. A kimutatási határ értékét az alábbi egyenletből számoljuk:

$$c = 10^{(Y_N - A_{X,R}) \cdot 1/B_X}. \tag{4}$$

Ha a vonatkoztató vonalat is háttérkorrigáljuk, akkor ΔY_N értékét az (5a) egyenletből

$$\Delta Y_N = \log I_0 - Y_R = Y_0 - Y_R, \tag{5a}$$

ha háttérkorrekciót nem alkalmazunk a vonatkoztató vonalon, akkor az (5b) módosított egyenletből számoljuk:

$$\Delta Y_N = \log I_0 - Y_{R,L+U} = Y_0 - Y_{R,L+U}. \tag{5b}$$

Abban az esetben, ha az elemző vonalat nem háttérkorrigáljuk, akkor a limitáló I_0-értéket a (6) egyenletből számítjuk:

$$I_0 = \bar{I}_{X,U} + 3 \cdot s_{I_{X,U}} \tag{6}$$

és ezt helyettesítjük az (5a), ill. (5b) egyenletbe.

Végkövetkeztetések

Végső következtetésképpen az alábbi eredményeket említhetjük. Az elemző vonal és a háttérfeketedés mérési pontja közötti optimális távolság megállapítása statisztikai módszerekkel nem lehetséges. A vonal- és háttérintenzitás között vagy nincs, vagy csak kismértékű korreláció áll fenn. Ezért a háttérfeketedés mérési helyének kiválasztását kísérletileg kell megállapítanunk, mely az egyedi esetektől függ. Szisztematikus szerkezetű háttérrel rendelkező színképek esetén ez a kérdés különösen fontos, mivel a helytelenül megválasztott mérési hely meghamisíthatja a további kiértékelést.

A háttérsugárzáskorrekció alkalmazását az analitikai hitelesítő egyenes megszerkesztésekor kísérletileg és az analitikai hitelesítő egyenesek paramétereinek statisztikai vizsgálatával kell megítélnünk. Kísérletekkel és statisztikai

vizsgálattal igazoltuk ugyanis, hogy nemcsak a háttérkorrigált *Y*-értékekkel szerkesztett hitelesítő függvények teljesítik a linearitási követelményt, hanem némelykor azok is, melyeket nem háttérkorrigált *Y*-értékekkel szerkesztettünk.

A kimutatási határ számításához következetesen ugyanazt a háttérsugárzás-korrekciós módot kell alkalmazni, mint a hitelesítő egyenesek *Y*-értékeinél, ellenkező esetben hamis eredményekhez jutunk.

Összefoglalás

Szerző megállapítja, hogy a háttérsugárzás-korrekció alkalmazását statisztikai vizsgálatnak kell megelőznie és hogy a kimutatási határ meghatározásánál az alkalmazott korrekció módja döntő jelentőségű.

Summary

The application of a correction for background radiation must be preceded by a statistical investigation. The way of the applied correction is of decisive importance at the determination of the limit of detection.

IRODALOM

1. Price W. C. és Nachtrieb N. H., Török T. és Mika J.: Analytical Emission Spectroscopy, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1973 alapján.
2. Kaiser H.: Spectrochim. Acta **3**, 297 (1947).
3. Honerjäger-Sohm H. és Kaiser H.: Spectrochim. Acta **2**, 393 (1944).
4. Török T.: VI. Coll. Spectr. Intern., Amsterdam, 1956, 420.
5. Török T.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **10**, 357 (1957).
6. Kaisher H.: Spectrochim. Acta **4**, 351 (1950).
7. Matherny M.: Acta Geol.-Geograph. Univ. Comenianae, Geologica, megjelenés alatt.
8. Matherny M. és Poláček J.: Chem. Zvesti **24**, 265 (1970).
9. Flórián K., Juričková V. és Matherny M.: Chem. Zvesti **25**, 421 (1971).
10. Flórián K., Lavrin A., Petričková-Flóriánová K. és Matherny M.: Sammelschrift des Symposiums über Methoden der Bestimmung niedriger Konzentrationen von Elementen in mineralischen Rohstoffen, Universita Komenského, Bratislava, 1969.
11. Zajdel A. N., Prokofjev V. K., Szlavnij V. N. és Srejder J.: Tablici szpektralnih linij, Izd. Nauka, Moszkva, 1969.
12. Flórián K., Lavrin A.: Program ME-FL-71, nem közölt adatok.
13. Török T. és Zimmer K.: Quantitative Evaluation of Spectrograms by Means of l-Transformation, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1972.
14. Plško E. és Rišová J.: Chem. Zvesti **27**, 775 (1973).
15. Plško E.: Z. anal. Chem. **225**, 107 (1967).
16. Koller L. és Matherny M.: Chem. Zvesti **20**, 561 (1966).
17. Holdt G.: Appl. Spectry. **16**, 96 (1962).
18. Flórián K., Lavrin A. és Matherny M.: Chem. Zvesti **27**, 623 (1973).
19. Flórián K., Lavrin A. és Matherny M.: Chem. Zvesti **28**, megjelenés alatt (1974).
20. Matherny M.: Chem. Zvesti **24**, 121 (1970).
21. Matherny M.: Proc. XVII. Coll. Spectr. Intern, Heidelberg, 1971, II. 19.
22. Matherny M.: Z. anal. Chem.: megjelenés alatt (1974).

Fordította: Kerekes Istvánné

Kémiai Közlemények 45. kötet 1976 p. 159—166

MIKROÜREGKATÓD ALKALMAZÁSA A SPEKTROGRÁFIÁS NYOMELEMZÉSBEN*

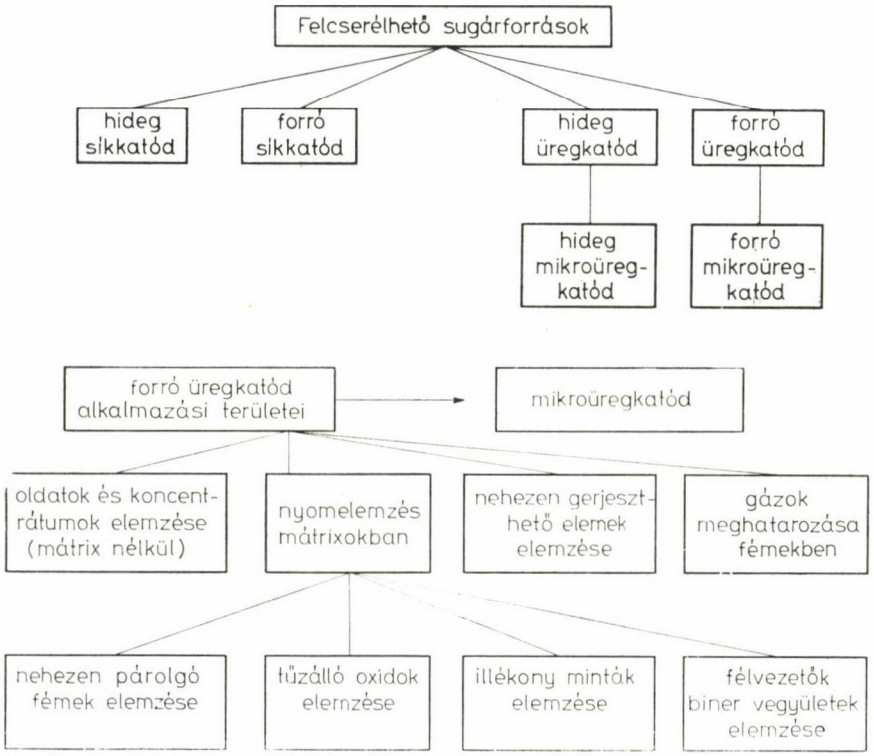
J. Czakow

(Instytut Badan Jadrowych, Warszawa)

Érkezett: 1975. május 17-én

Bevezetés

Intézetünkben kifejlesztettünk több, egymással kicserélhető színképelemzési sugárforrást, amelyek egy közös tápegységről és gázcirkulációs rendszerrel üzemeltethetők. Az alábbiakban a forró mikroüregkatóddal foglalkozunk. Ezzel a sugárforrással a szokásos, forró üregkatódhoz hasonlóan több, különböző típusú analitikai kémiai feladat oldható meg.



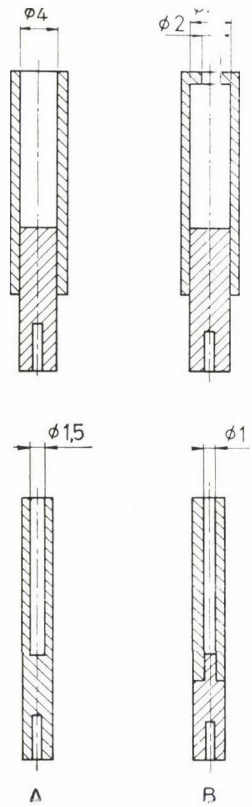
* Elhangzott az MTA Spektrokémiai Munkabizottságának Pécsett, 1974 májusában megrendezett háromnapos ankétján.

Irodalom

A glimmkisülést az utóbbi években különböző anyagok emissziós színképelemzésében széles körben alkalmazzák [1]. Az üregkatódot főként mikroelemzéshez használják, tekintettel nagy kimutatási képességére, amely átlagban egy nagyságrenddel jobb, mint az egyenáramú ívé. Intézetünkben üregkatód segítségével mennyiségi módszert dolgoztunk ki nyomelemek meghatározására. Fluor és klór nyomokat 10 mg U_3O_8-ban 10^{-2}—10^{-4}% koncentrációtartományban ±10%, szelén nyomokat 4 mg uránércben 10^{-2}—10^{-3}% koncentráció tartományban ±7% relatív szórással határoztunk meg [2].

A forró mikroüregkatód: új színképanalitikai sugárforrás

A vizsgálatokat 1,0, 1,5 és 2,0 mm átmérőjű furattal rendelkező grafit üregkatódokkal, ún. „mikroüregkatódokkal" végeztük (1. ábra).

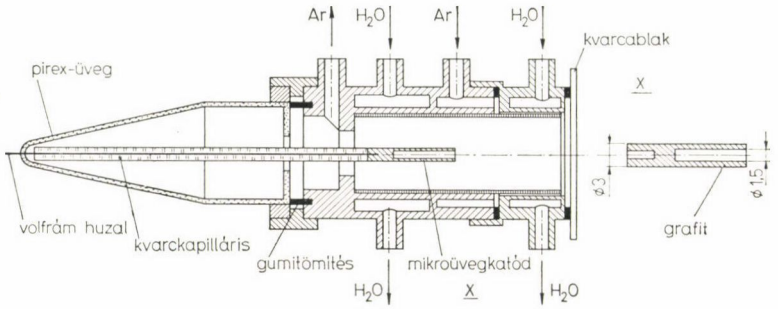


1. ábra. Különböző felépítésű grafit-üregkatódok

A mikroüregkatód alkalmazásának jelentősége a Nowosiełow-Znamienski-féle empirikus összefüggésen alapul [3]:

$$I_{opt} \cdot d \approx \text{konstans},$$

ahol I_{opt} — a színképvonal optimális intenzitása; d — a katódüreg átmérője. Ebből következik, hogy a vonalintenzitásnak az üregátmérő csökkentésével növekednie kell. Ezt a tényt a fent említett szerzők kísérletileg is igazolták. Vizsgálataik szerint 4 mm átmérőjű üregkatód alkalmazásakor Sb_3In_5-ben a kadmium, cink és ólom kimutatási határa $10^{-5}\%$, míg 2 mm átmérőjű üreg-



2. ábra. Mikroüregkatódos kisülési cső

katód használatakor ez az érték $10^{-7}\%$-ra csökkent. Az intenzitásnövekedés oka valószínűleg az, hogy a katódüregben megnövekszik a gőzkoncentráció, ami viszont a munkagáz nyomásának növelésével (mivel $p \cdot d = \text{konstans}$) és a katódüreg hőmérsékletének emelkedésével magyarázható. Ezen jelenség mechanizmusa még nem tisztázott, ugyanis a nyomás növekedését feszültségcsökkenés (tehát teljesítmény- és ezáltal hőmérsékletcsökkenés is) kíséri. Másrészt a minta kisebb tömege miatt kisebb mennyiségű mintagőz keletkezik a mintából. Kisebb üregátmérőnél az átlag elektronenergia is kisebb, mert az elektronok szabad úthosszát az üregátmérő korlátozza.

Érdekes kísérletet végeztünk, ugyanazon katódüreg esetén a kilépő-átmérő változtatásával (4 és 2 mm) vizsgálva a vonalintenzitás alakulását (1/b. ábra). Beigazolódott, hogy a vonalintenzitás 2 mm kilépő-átmérő esetén sokkal nagyobb. Ez a jelenség többféleképpen magyarázható.

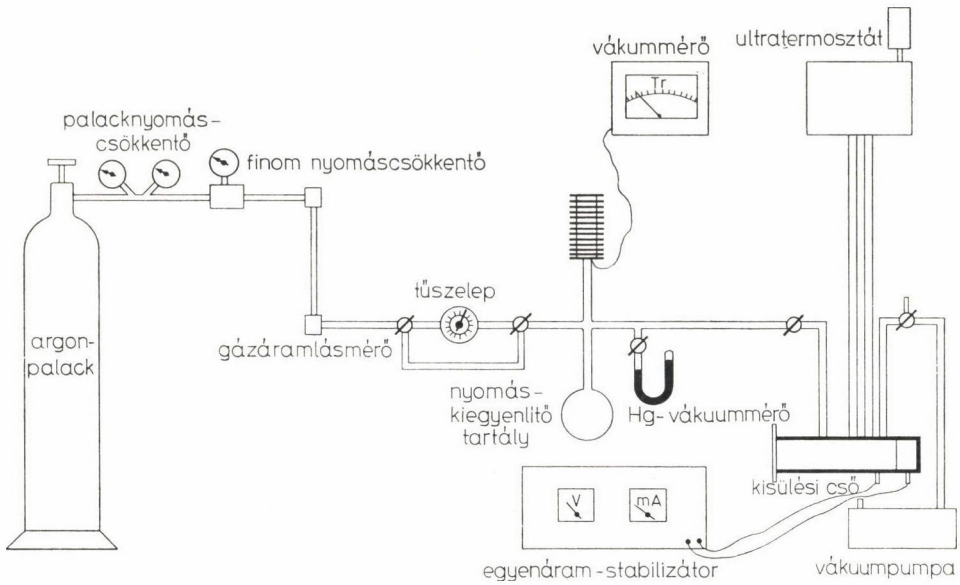
Készülék

Az elemzéseket a 2. ábrán látható mikroüregkatódú kisülési csőben végeztük. A Varsói Atommagkutató Intézetben kifejlesztett kísérleti berendezésünk felépítésének vázlatát a 3. ábra szemlélteti. A mikroüregkatódú kisülési

cső tápegységeként vagy egyenáramú csőstabilizátor (800 V, 500 mA) vagy egyenáram-impulzusú teljesítménystabilizátor (1300 V, 1 A) szolgál.

A forró mikroüregkatód tulajdonságai és munkafeltételei

A forró mikroüregkatód az elektromos ívhez hasonlóan előnyösen használható sugárforrás. Ezt az alkalmazásakor elérhető magas katódhőmérséklet biztosítja, amely a forró üregkatód egyik legfontosabb jellemzője. A katód-



3. ábra. A mikroüregkatódos gerjesztőberendezés felépítésének vázlata

hőmérséklet jóval meghaladja a 2000 °C-t, ami különösen a fizikai-kémiai és a termikus folyamatok szempontjából jelentős. A katódüregben uralkodó redukáló atmoszféra és az erős felmelegedés hatására a minta frakcionált deszt illációja következik be.

Ez a jelenség a különböző illékonyságú elemek meghatározására hasznosítható. A megfelelő katódhőmérséklet beállítása az áramerősség helyes megválasztásával érhető el. A katódhőmérséklet többek között a katódanyag elektronkilépési munkájától függ (legnagyobb a grafité). Ezért a mikrokatódba helyezett minta magasabb hőmérsékletű is lehet, mint a katódfal. A valóságban a mintahőmérséklet mindig alacsonyabb az üres mikroüregkatód maximális hőmérsékleténél. Az összes szennyező elpárolgásához szükséges idő egyenesen arányos a minta rétegvastagságának négyzetével és fordítva arányos a

szennyezőknek a mintára vonatkoztatott diffúziós állandójával. Ez természetesen korlátozza a minta bemérését a katódüregbe. Nem szükséges a mintát a katódüregben nagy felületre felvinni és az üregtérfogatot nem kell nagyra választani. Ha a mikroüregkatódba nagyobb mennyiségű mintát mérünk be, úgy a gerjesztés folyamán annak jelentős része kifúvódik. Ez a jelenség nem csupán a gőznyomás hatásán alapul, hanem még más tényezők is szerepet játszanak, melyek további vizsgálatot igényelnek.

A mikroüregkatód oldatok és szilárd minták elemzésére egyaránt alkalmazható. Az elemzés előtt az üregkatódot lehetőleg magas hőmérsékleten ki kell izzítani, hogy a zavaró CO, NO, OH, ill. CN sávok megjelenését elkerüljük. C_2 sávok mindig jelentkeznek a színképben, ezzel szemben CO sávok csupán oxigéntartalmú mintáknál. Oldatok elemzésénél a mikroüregkatódot apiezon petroléteres oldatával vagy műanyagoldattal impregnálni kell. A μg nagyságrendű kis mintamennyiség a kétrészes mikroüregkatód aljára mérendő (1/B. ábra).

Szerves minták a katódüregben pirolízis révén elbomlanak és így a nyomszennyezők kimutatási határa elég kicsi. Nehezen párolgó elemek gerjesztéséhez legalább 800 mA áramerősség szükséges a megfelelő katódhőmérséklet elérése következtében. Ezt állapítottuk meg pl. 99,999%-os tisztaságú platina palládiumszennyezésének meghatározásakor. Kiderült, hogy a különböző hőmérsékleteken felvett színképek a lemez ugyanazon helyén, egy sorban detektálhatók a csekély háttér következtében. A színképvonalak önabszorpciója ezen gerjesztési mód esetén általában jelentéktelen.

Külön figyelmet kell szentelni a mikroüregkatód glimmrétegének. Általában argon munkagázt használunk. A mikroüregkatódot vagy stabilizált, folytonos egyenárammal, vagy impulzusárammal működtetjük. A stabilizált egyenáram alkalmazásakor a kisülési cső 0,5; 1,0; 1,5 és 2,0 mm katódüreg átmérővel 500 mA-ig minden nehézség nélkül üzemeltethető. Ellenben egyenfeszültségű impulzusáram alkalmazásakor nehézségek lépnek fel; ugyanis a kisülési cső csak 1,5 és 2 mm átmérőjű katódüreg esetén üzemel jól, míg 0,5 és 1,0 mm átmérők esetén ehhez speciális feltételek szükségesek (gáznyomás, gázáramlási sebesség, elektródgeometria, anódanyag, feszültség).

A stabilis glimmkisülés fenntartása a mikroüregkatódnál nagyon nehéz. A katódot pontosan a hengeres anód középpontjába kell helyezni. Az anód anyagát úgy kell megválasztani, hogy ne képezzen nehezen párolgó karbidot. Ezért az anódot alumínium helyett molibdénből készítik. Az első kísérletek szerint feltételezhető, hogy a hideg mikroüregkatóddal végzendő elemzések esetén is nehézségek lépnek fel. Megjegyzendő még, hogy az elemek kimutatási határa szempontjából az elemzővonalak önabszorpciója és a katód anyagával történő kötésképzés lehetősége nagyon fontos tényező. Ezen meggondolások alapján fluor meghatározásához vas- és szelén meghatározásához alumíniumkatódot használnak.

Oldatok elemzése

Oldatok elemzése mikroüregkatóddal hasonlóan történik, mint a szokásos üregkatóddal. Ezzel a módszerrel még akkor is igen kedvező kimutatási képesség érhető el, ha a nyomelemek nagyobb mátrixelem-koncentráció mellett vannak jelen.

Laboratóriumunkban a következő oldatok elemzését végeztük el:

a) talajszűrlet,
b) 99,99%-os platina oldata,
c) 99,999%-os arany oldata.

A minták előkészítése mikroszkóp alatt történt és az oldatok bemérését a katódüregbe kvarc-mikropipettával oldottuk meg. A platina és az arany oldatában a szennyezőket a következő kísérleti feltételekkel határoztuk meg:
Minta: 20 μl oldatot (1 mg aranyat vagy platinát tartalmaz) mértünk be a mikroüregkatódba, és infravörös lámpa alatt beszárítottuk.
Sugárforrás: forró mikroüregkatód, üregátmérő: 1,5 mm; üregmélység: 20 mm.
Munkagáz: technikai argon, nyomása: 13 torr.
Gerjesztő: egyenáramú stabilizált áramforrás $U = 300$ V, $I = 500$ mA.
Spektrográf: ISzP 28; résszélesség 15 μm, külső leképzés.
Színképlemez: ORWO blau rapid.
Megvilágítási idő: 1 perc.
Az eredményeket az 1. táblázat tartalmazza.

1. táblázat

*99,999%-os arany szennyezőinek dúsítás utáni elemzéséhez felhasznált színképvonalak és koncentrációértékek**

Elem	Színképvonal (nm)		Koncentráció (ppm)
Ag	328,0		0,4
Al	308,2		0,4
Bi	306,7		0,1
Cu	327,4		0,2
Fe	302,0		4,0
Mg	279,5;	280,2	1,0
Pb	280,2;	283,3	0,1
Si	251,6;	288,1	—

* Vakpróba: gyenge Mg-, Si- és Cu-vonalak.

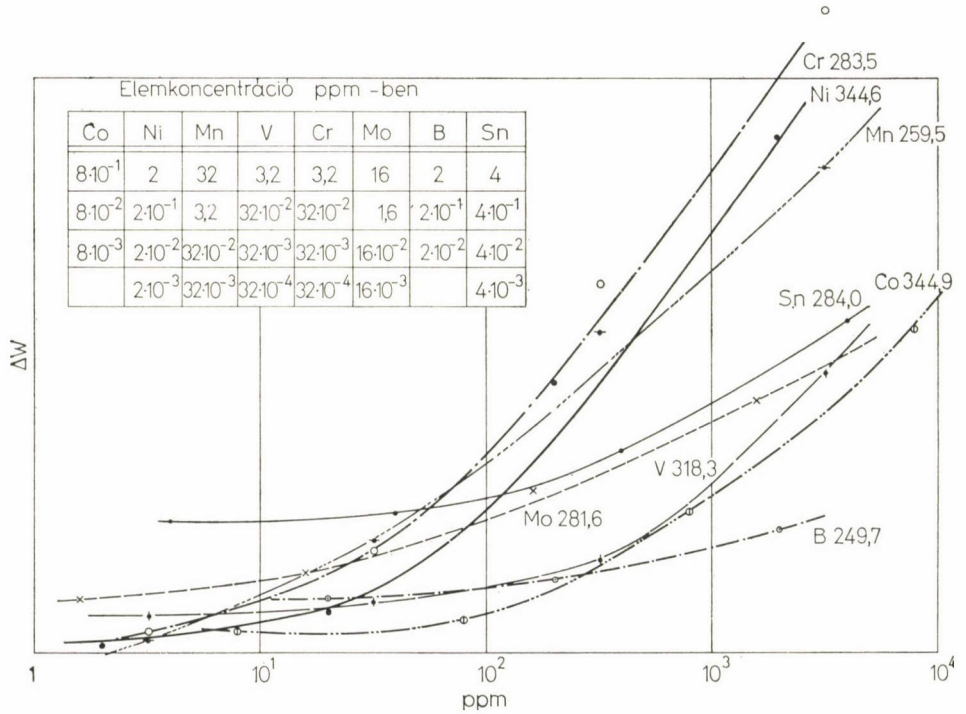
A talajszűrlet elemzésére a következő munkaelőírást dolgoztuk ki:
Minta: 25 μl oldat infravörös lámpa alatt beszárítva a mikroüregkatódba.

Sugárforrás: forró mikroüregkatód (grafit, RWO) üregátmérő 1,5 mm; üregmélység 20 mm.
Munkagáz: technikai argon, nyomása: 12 torr.
Gerjesztő: egyenáramú stabilizált áramforrás.
Spektrográf: ISzP 28; résszélesség 15 μm; közbenső leképzés.
Színképlemez: ORWO blau hart.
Megvilágítási idő: 1 perc.

Elemzővonalak:					
	Ni 344,6	Cr 283,5	Mn 259,5
	Sn 284,0	V 318,3	Mo 281,6
	Co 344,9	B 249,7	Cu 327,4
	Zn 328,2		

Vonatkoztató intenzitásként a vonalak mellett mért háttérsugárzás intenzitását vettük figyelembe.

Ezzel a módszerrel ppb nagyságrendű kimutatási határt értünk el, és az abszolút kimutatási határ néhányszor tíz pikogramm nagyságrendű. Az elemző görbék a 4. ábrán láthatók.



4. ábra. Mikroüregkatóddal végzett oldatos színképelemzés hitelesítő görbéi

Összefoglalás

Szerző bemutatja, hogy a mikroüregkatód nagy kimutatási képességű, stabil sugárforrás, mely kiválóan alkalmas mikroelemzések elvégzésére.

Summary

Experimental evidences proved that the micro-hollows cathode is a stable radiation source of high capability of detection, particularly suitable for carrying out microanalyses.

IRODALOM

1. Grimm, W.: Spectrochim. Acta **23B**, 443 (1968).
2. Czakow, J.: Chem. Anal. **18**, 891 (1973).
3. Nowosiełow, W. B., Znamienski, W. B.: Szpektroskopija, Izdat. Nauka, Moszkva (1969).

Fordította: Záray Gyula

Kémiai Közlemények 45. kötet 1976 p. 167—180

A SZILIL-AMIDOK REAKTIVITÁSA A SZILILEZÉSI REAKCIÓKBAN*

Z. Lasocki, B. Dejak
L. Golebiowski és P. Kowalski
(Instytut Polimerow Politechniki Lódzkiej, Lodz)

Érkezett: 1975. május 18-án

Bevezetés

A szilelezés egy molekula aktív hidrogénjének szilil-csoporttal történő cseréje. Az $-SiH_3$ csoport beépítése nehezen oldható meg, mivel a szilícium—hidrogén kötés már a levegő nedvességének hatására is könnyen hidrolizál. Általában trialkilszilil-csoporttal végezzük a szililezést, leggyakrabban trimetil-szilillel, mely a *tercier*-butil-csoporttal analóg szilíciumtartalmú-csoport.

Annak ellenére, hogy a trimetil-szilil nagyobb méretű a *tercier*-butilnál, az előbbiben nagyobb a belső mozgékonyság, mivel nagyobb szilíciumatom körül a három metilcsoport távolabb kerül egymástól. Ezért kisebb a vártnál a sztérikus gátlás a trimetilszililes helyettesítés esetén, úgymint a szilícium-heteroatom kötés felhasadásakor is.

A szililezés legfontosabb hatása a szililezett vegyület illékonyságának növekedése, ami a nem-szililezett anyagban levő hidrogénhídkötések felhasadásának következménye.

Szililezett víz a hexametildisziloxán:

$$HOH \xrightarrow{\text{szililezés}} Me_3SiOSiMe_3$$

fp.: 100 °C	fp.: 100 °C
Molekulasúly: 18	Molekulasúly: 162

A forráspont nem változott, noha a molekulasúly a kiindulási vegyület molekulasúlyának kilencszeresére nőtt. Hasonlóan metanolra:

$$MeOH \xrightarrow{\text{szililezés}} MeOSiMe_3$$

fp.: 65 °C	fp.: 55 °C
Molekulasúly: 32	Molekulasúly: 104

Glikoloknál a forráspont 40 °C-kal csökken, a hatás még jelentősebb polioloknál például a glicerol forráspontja 60 °C-kal csökken, a pentaeritritolé 112 °C-kal. Karboxilsavak és aminosavak illékonysága rendkívül megnő, a

* Az MTA Szervetlen Kémiai Kutatólaboratóriumában elhangzott előadás (1974. november 21.) nyomán.

cukrok szililezés után desztillálhatók és gázkromatográfiás oszlopon szétválaszthatók. Ez érvényes bonyolultabb molekulák, mint például a peptidek, szteroidok és más biológiai szempontból érdekes vegyületekre is.

Így erősen asszociált nem illékony folyadékok és szilárd anyagok analízise és szétválasztása megoldható szililezés után. A szililezés technikája általában nagyon egyszerű, könnyű, továbbá a szililcsoportok könnyen eltávolíthatók és egyszerű hidrolízissel a kiindulási vegyületek visszanyerhetők.

A szililezés alkalmazásának egy másik fontos területe a szerves szintézisben jelentkezik, ahol szilil szubsztitúcióval blokkolják az aktív részeket olyan többlépcsős reakciókban, amelyekben a kiindulási vegyület valamely meghatározott funkciós csoportját meg akarjuk védeni más funciós csoportokkal végzendő reakciók közben.

A legáltalánosabban használt szililező szerek a következők: trimetil-klór-szilán (Me_3SiCl) sósav-akceptor jelenlétében, hexametil-diszilazán ($Me_3SiNHSiMe_3$) savkatalízissel, bis-trimetilszilil-etilamin ($Me_3Si)_2'NEt$, bis-trimetilszilil-acetamid ($MeCON(SiMe_3)_2$).

Az első két vegyület egyéb sziloxán és szilazán monomerekkel együtt ipari készítmény. Az utóbbiak bár a kereskedelemben kaphatók, drágák ezért ezeket csak gázkromatográfiás, ill. tömegspektrometriás analitikai célból alkalmazzák.

A szililezéssel járó retenciós időcsökkenés nem gátolja a gázkromatográfiás alkalmazást. Említettük, hogy olyan vegyületek is szétválaszthatók gázkromatográfiásan, amelyek eredeti, nem-szililezett formájukban szétesnének az oszlopon. Tehát a szililezés a vegyületek termikus stabilitását növeli, továbbá a szililezett származékok általában jól elkülönülnek élesebb csúcsaikkal.

Pierce [1] könyvében amely 900 cikk alapján készült (1968-ig megjelentekből) sok példa található a szililezés gázkromatográfiás felhasználásáról; ez a könyv a téma átfogó feldolgozása. Tömegspektrometriában a szililezés gyakran a molekulák fragmentációját irányítja, ezáltal megkönnyíti a vegyület azonosítását.

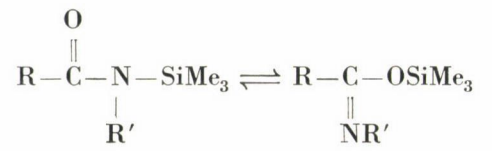
A kémiai szintézisekben széleskörben alkalmazzák szilil szubsztitúcióval történő aktiválásra, funkciós csoportok védésére és más esetekben. E tárgyról a közelmúltban írtak egy összefoglalót [2]. A szililezés ipari alkalmazásáról, különösen az antibiotikumok előállításáról szintén írtak már [3].

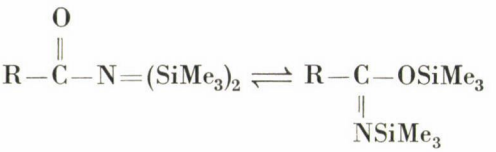
Ipari vonalon olcsó szililező szereket pl. trimetil-klór-szilánt használnak leggyakrabban. Az analitikai módszereknél általában olyan ágens szükséges, amely gyors és kvantitatív szililezést tesz lehetővé. Ilyenek az amidok szililszármazékai, pl. bis-trimetil-szilil-acetamid (BSA), ez a leghasználatosabb. Kivételesen hatásos szililezőszer olyan esetekben is, ahol a szokásos szililezők pl. a hexametil-diszilazán több órás refluxolás után is csak néhány százalék szililezett terméket eredményeznek. A BSA szobahőmérsékleten pár perces reakcióval biztosítja a teljes szililezést.

Mi okozza a sziliamidok erős szililezési készségét? Meg kell tudnunk, hogy néhány sziliamid miért hatásosabb az analóg sziliaminoknál annak ellenére, hogy mindkét esetben ugyanazon atomok (szilícium és nitrogén) közötti kötés hasad fel. A legkézenfekvőbb magyarázat az, hogy a sziliamidok távozó csoportja jobb az alacsonyabb bázicitása miatt és könnyebb a negatív töltés elhelyezése, mint a szililaminoknál.

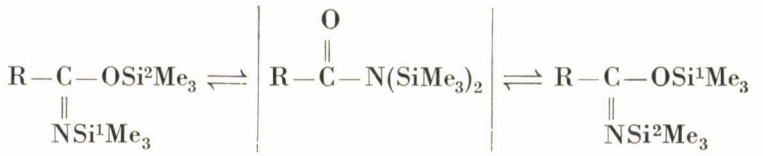
Savas közegben azonban az N-protonált molekula hasad, és akkor a távozó csoport mindkét eseben hasonló, hiszen ezek semleges amid vagy amin molekulák.

A szililamidok tautomériáját is figyelembe kell venni. Ismeretes, hogy az amidok két tautomer formában lehetnek, amid és iminosav alakban, de az amid a gyakoribb. Másrészt O-szilili-minoéter alakban van sok szililamid:



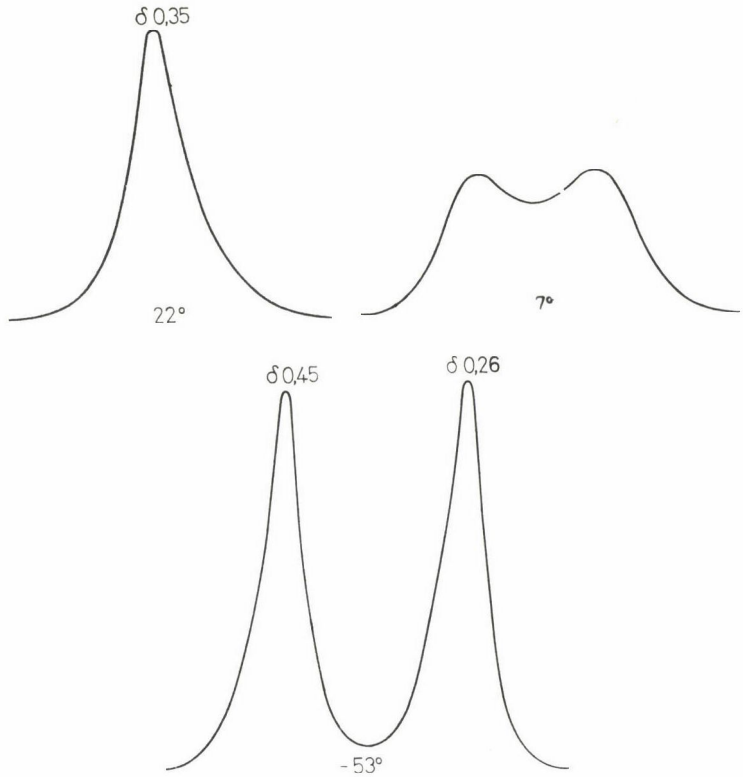


Pump és Rochow [4] akik bisz-szilil-amid származékokkal dolgoztak, ilyen vegyületek PMR spektrumaiban kétfajta trimetilszilil jelet találtak. A hőmérséklet növelésével ezek a jelek egy éles szinguletté alakultak, a folyamat reverzibilis és unimolekuláris. Bár e jelenség három lehetséges interpretációra ad alkalmat, ők a trimetilszilil csoporton belüli gyors intramolekuláris N- és O-cserével magyarázták. Később ez a feltevés bizonyítást nyert, és így az N,N-bisz-szililált alak instabil átmeneti terméke a molekula két identikus N,O-diszilimidát formája között [5]:



A PMR jelek egyesülése meghatározott hőmérsékletekben akkor következik be, amikor a kicserélődési sebesség olyan nagy, hogy a spektrométer nem tud különbséget észlelni a trimetilszilil protonok helyzete között. A reakció sebességi állandója és aktivitási energiája meghatározható, ha megmérjük a csúcsok egybeesésének hőmérsékletén a félértékszélességet és gátolt kicserélődésnél a kémiai eltolódás maximális különbségét [6].

Az 1. ábrán látható egy példa az általunk kinetikailag vizsgált reakció PMR spektrumában bekövetkező változásokra. A vizsgált vegyületek a benzolgyűrűn szubsztituált bisz-dimetil-fenil-szilil-acetamidok egy sorozata. Felmerül a kérdés, hogy a szililkicserélődés sebességét hogyan befolyásolják a különböző szubsztituensek. Úgy találtuk, hogy az NO-szilil tautoméria nem-

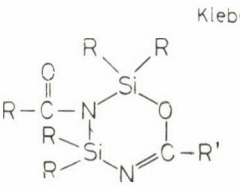


1. ábra

csak a trimetil-szilil szubsztituált amidoknál jelentkezik, és ezért a szililcsoport mozgékonysága nincs szoros összefüggésben a csoport tömegével és mennyiségével.

Általában ilyen típusú tautoméria található bisz-szilil-amidok, N-alkil- és N-aril-szililamidok, karbamidok, valamint triamidok szilil-származékainak esetében (1,3-N,N-szilil mozgás) [7].

Fontos előrelépést jelentettek a szililamidok PMR spektrumbeli viselkedésének magyarázatában KLEBE vizsgálatai, aki a szililamidok egy érdekes típusával, a disziloxadiazinok szerkezetével foglalkozott. Ezekben a vegyületekben az N,N-diszililamid és N,N-diszililiminoéter szerkezetek egyaránt előfordulnak (2. ábra).



2. ábra

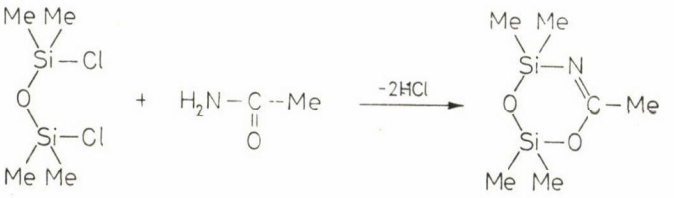
Kétféle izomer lehetséges, mindkét szilil-vándorlásban fellép a hasadás, és egy Si—N és egy Si—O kötés vesz részt benne. Ezért a reakciók aktivizációs energiái között nem várható nagy különbség. Ennek ellenére a PMR spektrumban a csúcsok egybeeséséhez tartozó hőmérsékletek jelentősen különböznek egymástól. A szerző szerint az alacsonyabb csúcsegybeesési hőmérséklet (és ennek megfelelően az alacsonyabb aktivizációs energia) arra a szilil-cserére jellemző, amelyben mindkét szilíciumatom közvetlen környezete változatlan marad. A második egyensúly a magasabb csúcsegybeesési hőmérséklettel a gyűrű átrendeződésével jár, ahol mindkét szilíciumatom koordinációs körülményei megváltoznak. A tetrakovalens szilícium magasabb, pentakovalens koordinációjú lesz, és fordítva.

KLEBE egy másik fontos következtetése [9] az, hogy a szililaminoknál azért magasabb a szililamidok reakciókészsége, mert az utóbbiakban a szilícium pentakovalens alapállapotú. A tetragonális piramisos pentakovalens szilícium oktaéderessé válása kis aktivációs energia szükséges mivel a folyamat a geometria kis mértékű változásával jár.

BOER és REMOORTERE nem találtak az egyik KLEBE által is vizsgált disziloxadiazin röntgendiffrakciós vizsgálatakor a N → Si-ra határozott koordinációs távolságot, és egy olyan tautomeriás mechanizmust tételeztek fel, amelyben a gyűrűn keresztül nincs támadás, hanem az átmeneti állapotban egy nyolctagú gyűrű jön létre [10].

A mi eredményeink ennek ellenére egész jó egyezést mutatnak a KLEBE által feltételezett mechanizmussal.

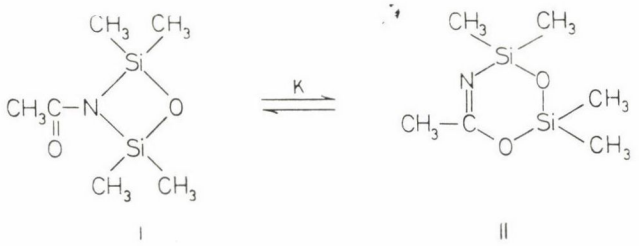
Acetamid és 1,3-diklorotetrametil-disziloxan reakciójában disziladioxarin képződik (3. ábra) [11]. Két azonos összetételű és molekulasúlyú vegyületet



3. ábra

kaptunk a diszila-dioxazin formulának megfelelően. A vegyületek forráspontja, oldékonysága és IR spektruma különböző. A magasabb forráspontú vegyület spektrumában megtalálható a diszila-dioxazin összes várható abszorpciós sávja, amíg az illékonyabb vegyület spektrumából hiányzik a C—O—Si csoportra jellemző 1100—1000 cm^{-1} sáv, és C=N 1230 cm^{-1}-nél 1130 cm^{-1} levő nyújtási abszorpciós sávja.

Ezek helyett azonban megjelenik egy erős abszorpció 955 cm^{-1}-nél a diszilazán négytagú gyűrűjében az Si—N—Si rezgési sávja [12]. Ezért feltételezzük, hogy az illékonyabb vegyület négytagú szilazoxán gyűrűs szerkezetű (4. ábra). Ilyen típusú gyűrűt eddig még nem feltételeztek.



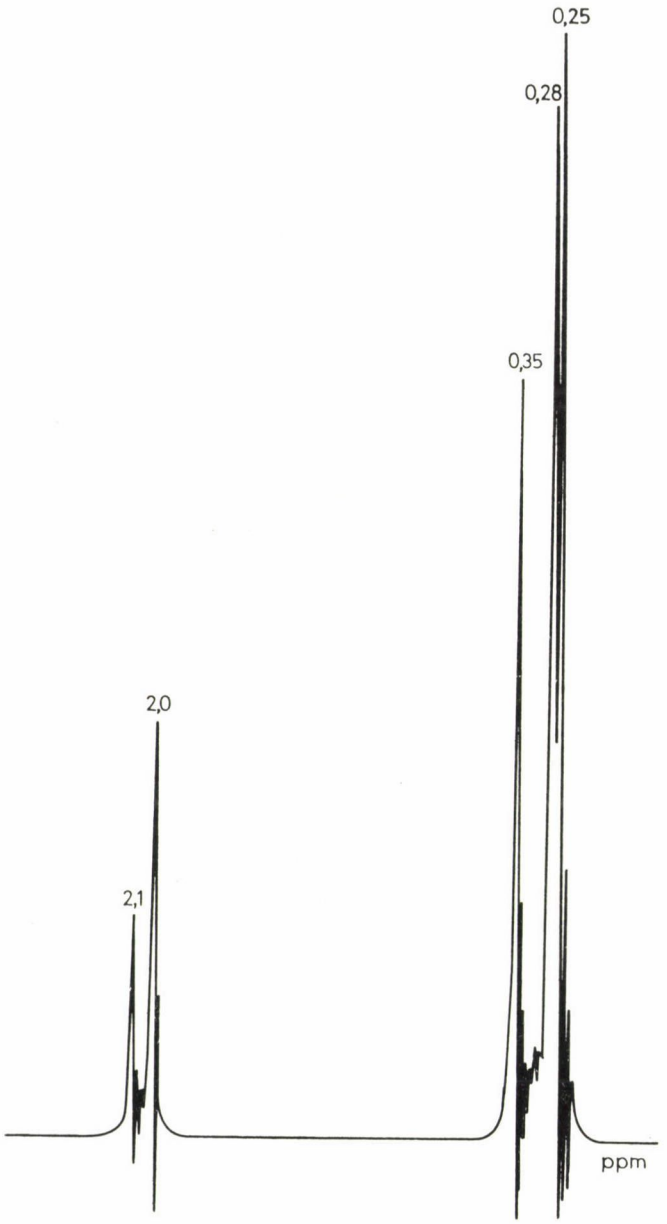
I II

4. ábra

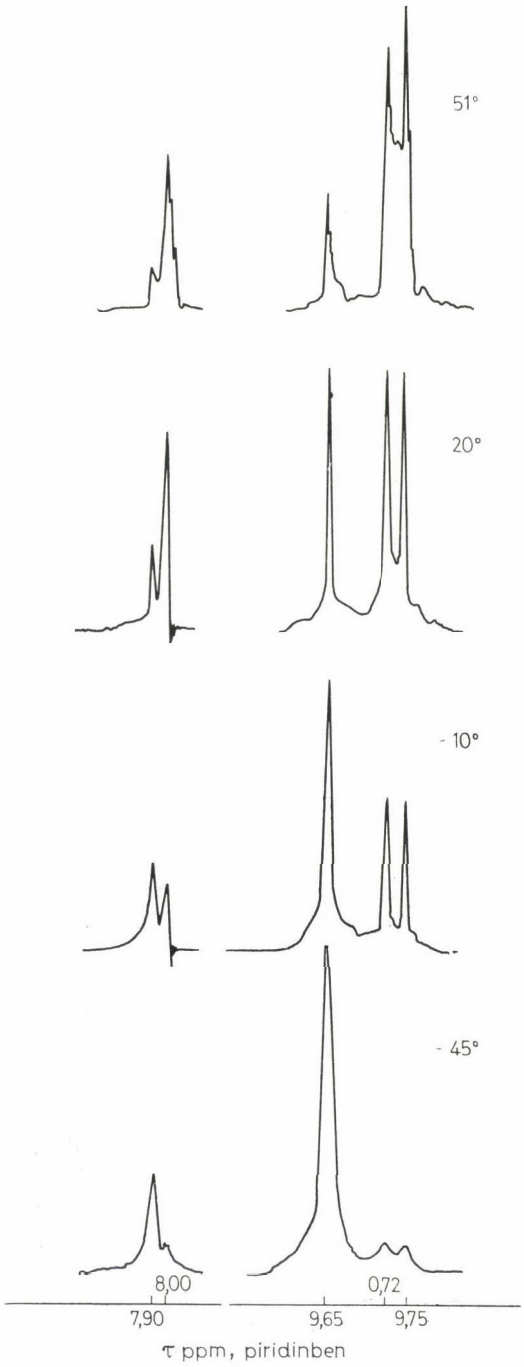
A PMR spektrumok alátámasztják ezt a feltevést. A spektrumokat piridines, benzo-nitriles és szén-tetrakloridos oldatokban készítettük, ezekben az oldószerekben a tautomerek egyensúlya elég gyorsan áll be. Így mindkét izomer egyensúlyi keverékének spektrumát vizsgáltuk. Benzo-nitrilben két szinglettet találtunk τ 7,90-nél és 8,00 ppm-nél ezek az acetilprotonoknak tulajdoníthatók, valamint három jelet τ 9,65-nél, 9,72-nél és 975 ppm-nél amelyek három nem ekvivalens trimetil-szilil csoport származnak (5. ábra). Integrálással az adódik, hogy τ 7,90-nél és 9,55 ppm-nél a jelek intenzitása 1/4, τ 8,00-nál 9,72-nél, valamint 9,75 ppm-nél 1/2/2. A hőmérséklet változásával a relatív intenzitások változhatnak, de a teljes intenzitások mindkét esetben jelentősen változnak (6. ábra). A spektrumváltozással jelzett transzformáció teljesen reverzibilis és a hőmérséklet csökkenésével a spektrum ellenkező irányban jelentkezik. Ez azt jelenti, hogy ebben az esetben valóban a négyes és hatos gyűrűs formák tautomer egyensúlyát vizsgáltuk. Az utóbbi alacsony hőmérsékleten stabilabb izomer, ezért gyors desztillációval izolálható.

A PMR jelek relatív intenzitása egyértelműen megadja az egyensúlyi állandó értékét. Ennek logaritmusát ábrázolva a hőmérséklet reciprokértékének függvényében, megkaptuk a tautomerizáció entalpiáját (7. ábra), és az oldószer-függést mutatott [13].

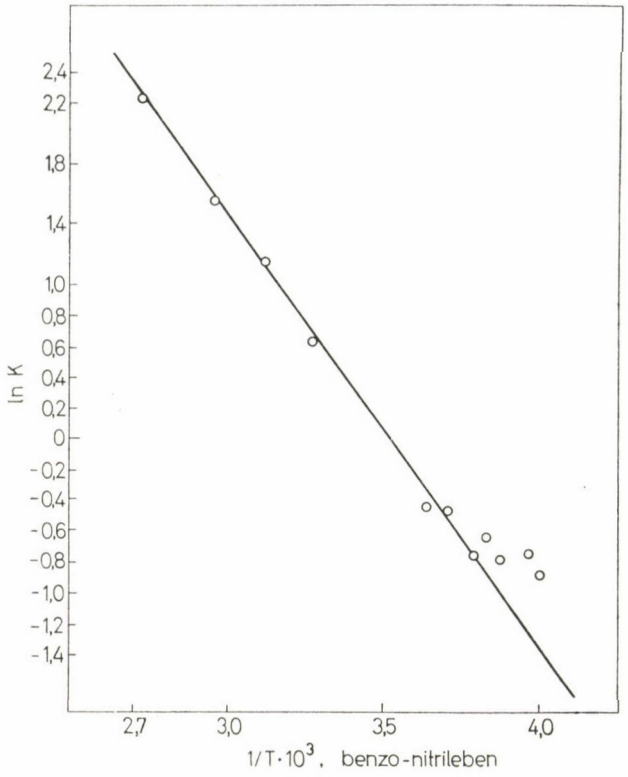
Az izomerizáció legvalószínűbb mechanizmusa a következő: A karbonil oxigénje belép a szilícium koordinációs szférájába, ezáltal nő a koordinációs



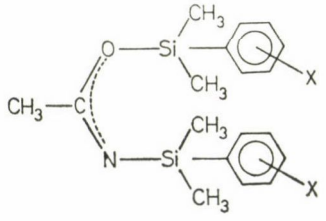
5. ábra



6. ábra



7. ábra



X = p-$N(CH_3)_2$, p-OCH_3, H, p-CH_3, p-Br, m-CF_3

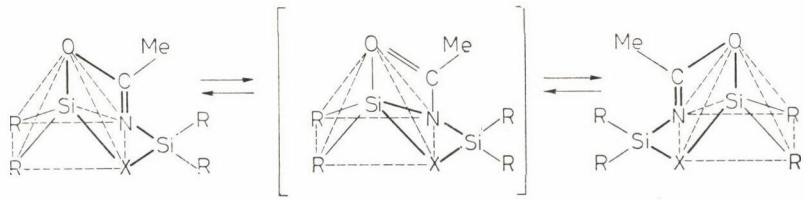
8. ábra

állapota. Egy kovalens szilícium-oxigén kötés jön létre, felszakad a szilícium-nitrogén kötés s ez a gyűrű kiterjedésével jár. Viszont a nitrogén transzanuláris támadása a hattagú gyűrűben a szilícium-oxigén kötés felhasadását eredményezi és csökkenti a gyűrű tagszámát. Magasabb hőmérsékleten, a kis tagszámú gyűrű jelenik meg, ez a forma az identikus hattagú gyűrűs formák közti átmeneti állapot (8. ábra). Elég magas hőmérsékleten a trimetilszilil jelek

egybeeshetnek, 160 °C-nál közelednek a jelek egymáshoz. Technikai okokból eddig még magasabb hőmérsékletet nem tudtunk elérni.

Az általunk vizsgált esetben a stabil négytagú gyűrűs alakok jelenléte a Klebe-féle izomerekre utal, olyan szerkezeti változások jönnek létre, mint amilyeneket ő feltételezett.

Következésképpen ezek a következtetések és eredmények igazolják a KLEBE által leírt mechanizmus érvényességét és a szililamido nagy reakciósebességét magyarázó következtetéseit.



R = Me, Ph
X = O, NH, CH_2

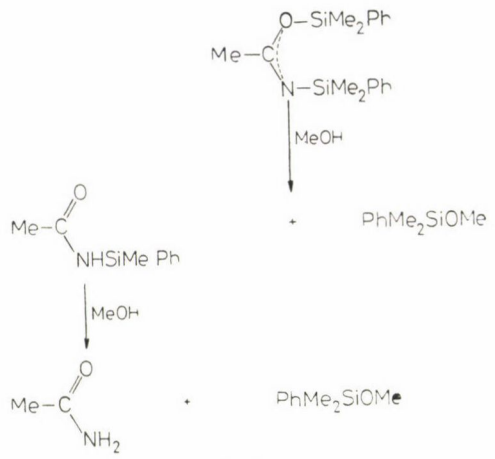
9. ábra

Az a kérdés, hogy a szilil-tautomeria új típusát korlátozza-e a disziladioxazin szerkezet? A különböző X és R csoportokat tartalmazó vegyületek legtöbbjét (8. ábra) már előállítottuk és NMR spektrumaikat vizsgáljuk.

Mint említettem, a benzolgyűrűben szubsztituált bisz-dimetil-fenil--szilil-acetamidok egy sorozatát is vizsgáljuk (9. ábra). Nemcsak a tautomer szilil-csere sebességét, hanem elsősorban ezen vegyületek reakciókészségét szililezési reakcióban, és egyúttal a gyűrűk X szubsztituenseinek szililezés sebességére gyakorolt hatását. A reakciót az UV spektrumokban bekövetkező változók alapján lehet legjobban vizsgálni.

A reakció két egymást követő lépcsőben zajlik, először az egyik, majd a másik szilil-csoport kerül át a szililakceptorra (10. ábra), ami ebben az esetben metanol. (Így tulajdonképpen a szililamidok metanolízisével foglalkoztunk.) Jellemző a folyamatra, hogy az első szilil-csoport hasadása körülbelül 10^3-szor gyorsabb a másodikénál. Ha az első lépés dioxánban tízszeres metanol feleslegben levő bisz-szilil-amidból történik (az oldási körülmények biztosítása érdekében), a második szilil-csoport gyakorlatilag hatástalan, a reakciók külön vizsgálhatók. A második lépés sebessége (semleges) metanolban határozható meg, ahol a folyamat sebessége elég nagy [14].

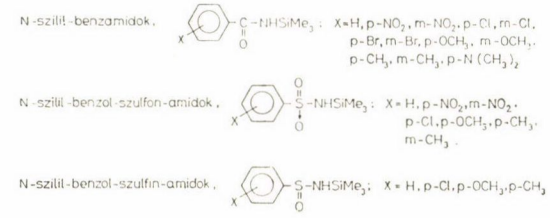
Ezért a mono-szilil-amid reakciósebessége jóval kisebb a megfelelő bisz--szilil-amidénál, és ez arra késztet bennünket, hogy szisztematikusan vizsgáljuk az aromás mono-szililamidok három sorozatának a szolvolízis kinetikáját,



10. ábra

mégpedig azt, hogy három különböző rendszerben hogyan adódik át a benzol gyűrű szubsztituensének hatása a reagáló csoportra.

Ezen rendszerek az alábbiak:



Ezekben a vegyületekben a nitrogénhez közvetlenül kapcsolódik egy szilil-csoport, és PMR spektrumuk nem mutat hőmérsékletfüggést, ami a szilil-csoportok oxigén és nitrogén közötti belső vándorlását jelezné [15].

Ezek a vegyületek könnyen szolvolizálnak metanolban, etanolban és víz—alkohol elegyekben, a reakció IR-spektrometriás úton jól követhető. Itt csak a metanolos reakció sebességét tárgyaljuk.

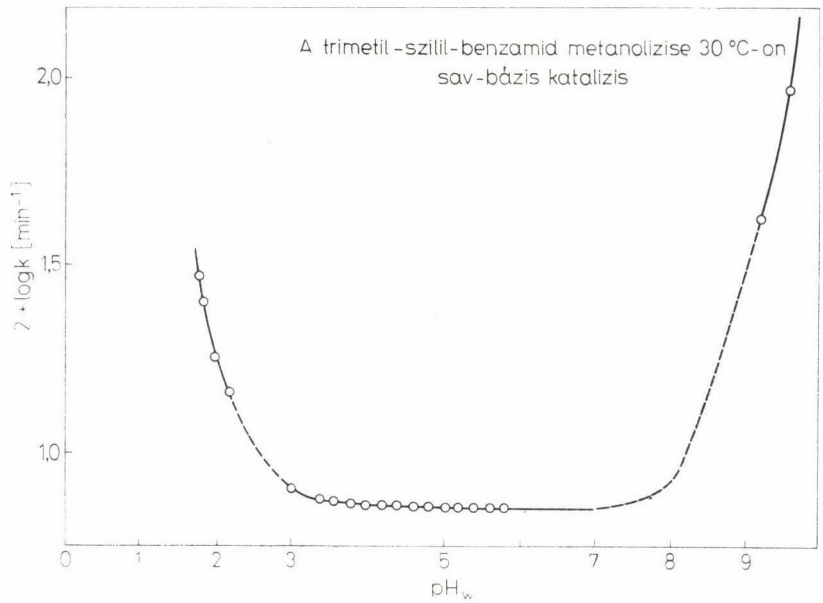
Az  $NHSiR_3$ monoszililanilinok metanolízis sebességének X

nagyon hasonló módon történt vizsgálatáról mostanában jelent meg egy tanulmány [16]. Így elsőként tudjuk összehasonlítani kvantitatív módon a szilil-aminok és szilil-amidok két ekvivalens sorozatának szililezési készségét.

Meglepő módon a szilil-amidok reaktivitása feltétlenül kisebb a szilil-aminokénál. A trimetil-szilil-arilinek metanolízise túl gyors ahhoz, hogy mérni lehessen, ezért a szerzők tri-izopropil-szilil-anilineket vizsgáltak, amelyek a

térgátlás miatt lassabban reagálnak. A trimetil-szilil-benzamidok metanolízise is elég lassú, könnyen mérhető.

A két sorozat kinetikájában más figyelemre méltó különbségek is vannak, pl. a sav—bázis katalízisben (11. ábra). Találtunk gyenge sav-katalízist egy elég erős bázis-katalízist és egy tekintélyes spontán (oldószer-katalízist) reakciót. A [16] hivatkozásban leírtak egy erős sav-katalízist szilil-anilin soro-



11. ábra

zat esetében kiterjesztve bázikus közegben is, bár később derítették ki, hogy magasabb bázicitásnál a reakció is báziskatalitikus, spontán reakció csak kis mértékben zajlott.

A benzolgyűrűn levő szubsztituensek hatása a két sorozatban hasonló. A Hammett ϱ negatív: a szilil-anilin sorozatban értéke: 2,7 [16], a szilil-amidoké semleges és savas közegben $-0{,}7$.

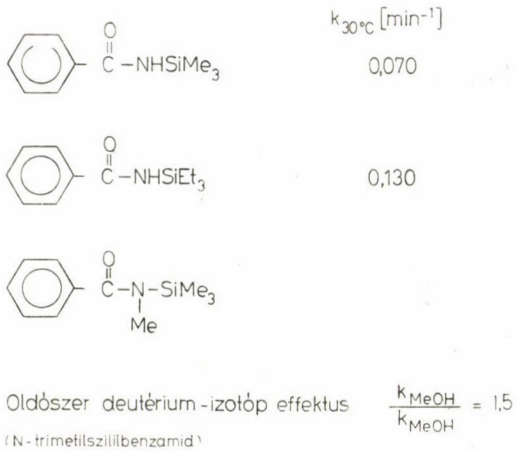
Mint már említettem, a szilíciumon levő szubsztituens méretének növekedése erősen csökkenti a szilil-anilinek metanolízisének sebességét. Másrészt ha a metil-csoportokat etil-csoportokkal helyettesítjük a szilil-anilidokban, savas és semleges közegben gyorsabb a metanolízis. Ez egy érdekes eset a szerves szilíciumvegyületek kémiájában, mivel a szilíciumon levő szubsztituensek sztérikus hatása általában jelentős mértékű.

A nitrogénen is annyira megnöveli az alkilszubsztitúció a reakció sebességét, hogy mérhetetlenné válik, amíg a szililanilidekét hasonló szubsztitúció lelassítja [16].

Végül az oldószer izotóp effektusa az előbbiekkel ellentétes irányú a két szilil-benzamidoknál negatív izotóp effektust találtunk (12. ábra).

A [16] hivatkozásban leírt mechanizmus szerint a szilil-anilinre történő gyors protonátmenet egy lassú, a sebességet meghatározó metanol protonált amin-támadás követi.

Ha a szilil-benzamidok metanolízisére hasonló mechanizmust tételezünk fel, a sebességhatározó folyamat a protonátadás. Ez az elképzelés összhangban van a tapasztalt tények többségével.



12. ábra

1. A ϱ negatív lesz, mivel az elektron donor szubsztituens megkönnyíti a protonátadást azáltal, hogy növeli a nitrogén az elektronsűrűséget. ϱ értéke kicsi, mert a szubsztituens határok a reakciócentrumhoz nagyobb távolságon keresztül adódnak át, mint a szilil-anilinekben.

2. Mint ismeretes, a sebességmeghatározó protonátadást általában savak vagy lúgok katalizálják. A sebesség pH-függése tipikus sav—bázis katalízist mutat. Szilil-anilinek esetében egy specifikus metaxoniumion-katalízis is fellép [16].

3. A negatív oldószer-izotópeffektus is a lassú protonátadásra jellemző, mivel deuterált oldószerben gyorsulás általában gyors proton-átmenetű előegyensúlyi lépéses reakcióban tapasztalható.

4. Azonos hatást érünk el a nitrogén alkil-szubsztúciójával vagy a benzolgyűrű elektrondonor szubsztituensével.

Ha az elektrondonor a reakció helyének közvetlen közelében van, sokkal erősebb ez a hatás. A nitrogén bázicitásának növekedése jelentős mértékben elősegíti a protonálást, következésképpen teljes reakciót. A szilíciumon levő alkil-csoportok sztérikus hatása a gyorsabb szubsztitúciós folyamatban érvényesül, és így nincs hatással a reakció sebességére.

Összefoglalás

Szerzők sokoldalú vizsgálatokkal támasztják alá a szilil-csoport tautomeriájának döntő szerepét a szililezési reakciók lefolyásában.

Summary

The decisive role of the tautomerism of the silyl group in the course of silylation reac tion is supported by manifold investigations.

IRODALOM

1. A. E. Pierce, Silylation of Organic Compounds, Pierce Chemical Company, Rockford, Ill., 1968.
2. J. F. Klebe, Adv. Org. Chem., 1972, 97.
3. C. A. Roth, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **11**, 134 (1972).
4. J. Pump, E. G. Rochow, Chem. Ber., **97**, 623 (1964).
5. K. Itoh, M. Katsuda, Y. Ishii, J. Chem. Soc. (B), 1970, 302.
6. A. Allerhand, H. S. Gutovsky, J. Jones, R. A. Meinzer, J. Am. Chem. Soc., **88**, 3187 (1966).
7. N. Wiberg, H. J. Pracht, Chem. Ber., **105**, 1388 (1972).
8. J. F. Klebe, J. Am. Chem. Soc., **90**, 5246 (1968).
9. J. F. Klebe, Accounts of Chemical Research, **3**, 299 (1970).
10. F. P. Boer, F. P. van Remoortere, J. Am. Chem. Soc., **92**, 801 (1970).
11. B. Dejak, Z. Lasocki, J. Organometallic Chem., **44**, C39 (1972).
12. W. Fink, Helv. Chim. Acta, **47**, 498 (1964); **45**, 1081 (1962).
13. B. Dejak, Z. Lasocki, Third International Spmposium on Organosilicon Chemistry, Madison, Wisc., Abstracts of Papers 40 (1972).
14. Z. Lasocki, L. Gołębiowski, P. Kowalski, Sixth International Conference on Organometallic Chemistry, Amherst, Mass., Abstracts of Papers, 194 (1973).
15. Z. Lasocki, L. Gołębiowski, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. sci. chim. (in press).
16. A. R. Bassindale, C. Eaborn, D. R. M. Walton, J. Organometal. Chem., 25, 57 (1970); 43, 265 (1972).

Fordította: Csákvári Éva

Kémiai Közlemények 45. kötet 1976 p. 181—197

A TÖBBSZÖRÖS ELEKTRONÁTMENETEK KÜLÖNBÖZŐ LEHETŐSÉGEI

G. P. HAIGHT Jr.

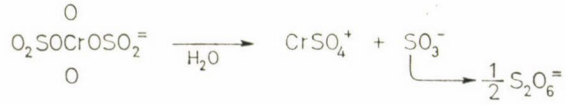
(University of Illinois, Urbana, Illinois, USA)

Érkezett: 1975. május 10-én

Bevezetés

Egy-, két- és három-elektronos folyamatokkal kapcsolatos megfigyelések

Az 1920-as évek eleje óta foglalkoztatja a kémikusokat a redoxi reakciók egy- és kételektronos lépéseinek megkülönböztetése, s az a kérdés, vajon több elektron átmenete egy lépésben is lejátszódhat-e. BROWNE és munkatársai [1], valamint HIGGINSON és munkatársai [2] azt vizsgálták, hogyan különbözteti meg a hidrazin, mint redukálószer az egyelektronos „donorokat" (pl. Cu^{2+}, Co^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{3+}, Ce^{4+}, MnO_4^-) és a kételektronos „donorokat" (pl. Tl^{3+}, H_2O_2, ClO_3^-, BrO_3^-, IO_3^-, AsO_4^{3+}, $MoO_4^=$, $AuCl_4^-$). Ugyancsak HIGGINSON és munkatársai tanulmányozták az $SO_3^=$ egy- és kételektronos oxidációját (tioszulfáttá és szulfáttá) [3]; valamint az Sn(II)-ét Cr(VI)-tal—Sn(III) elfogó anyagot alkalmazva (ahol elsődleges aktív köztitermékként Cr(V) és Cr(IV) keletkezik) [5]. ESPENSON nemrég megjelent összefoglalója [6] rendszerezi az egyelektronos króm(VI) oxidációk mechanizmusát, míg BEATTIE és HAIGHT [7] elsősorban a króm(VI) kételektronos redukciójával foglalkoznak. Az utóbbi években az egy lépéses, háromelektronos króm(VI) redukció két típusát fogalmazták meg. HAIGHT és munkatársai [8] a króm(VI) diészterben bekövetkező három-elektronos redukcióját írják le:



ROČEK és munkatársai [9] alkoholok és többfunkciós ligandumok pl. oxálsav együttes oxidációját vizsgálták, ahol az egyik reagens kételektronos, a másik egyelektronos lépésben oxidálódik, miközben a Cr(VI) egy lépésben redukálódik Cr(III)-má. Bizonyosnak látszik ma már, hogy ezek a háromelektronos változások egy lépésben és nem kettőben játszódnak le [9b].

Az egy- és kételektronos átmenetek általánosítását célzó legutóbbi kísérletek végül is olyan vizsgálatokra sarkalltak, melyek azt mutatták: ezek az elképzelések — legjobb esetben is — túlegyszerűsítései vagy puszta leírásai

* A Koordinációs Kémiai Munkabizottság ülésén (1975. március 4-én) elhangzott előadás.

azoknak a rendszereknek, amelyeket a javasolt általánosítások igazolására választottak ki.

Az 1930-as években HABER és WEISS [10] és MICHAELIS [11] kizárólag egyelektronos lépéseket javasoltak a redoxi reakciókban, többé-kevésbé azon az alapon, hogy egy adott időben csak egy esemény történhet. SCHAEFFER [12] másrészt azt vetette fel, hogy az egy- és kételektronos oxidáló- és redukálószerek közötti nem komplementer reakciók nehezen és lassan játszódnak le, míg azok a komplementer reakciók, amelyekben azonos számú elektront cserélő két redoxi rendszer vesz részt (Fe(II) + Mn(III); Sn(II) + Tl(III)) gyorsan végbemehetnek. Az egylépéses kételektronos reakciók sokasága, továbbá a N_2H_4 és SO_3 „diszkriminációja" az egy- és kételektronos „donorok" között — az egyelektronos lépések kizárólagosságának elvetéséhez vezettek, míg a lassú komplementer és a gyors nem-komplementer reakciók igen nagy száma a Schaeffer-féle elképzelést száműzték. Mindamellett sok nem-komplementer reakció nehezen és lassan megy végbe, mivel ezekben nagy energia-tartalmú gyök-köztitermékek képződése szükséges.

E cikkben megvizsgáljuk azokat a mechanizmusokat, melyek révén kételektronos átmenetek megvalósulnak, összehasonlítjuk ezeket egyelektronos folyamatok megalapozott mechanizmusával s röviden elemezzük az egylépéses több-elektronos átmenetek lehetőségét. A főfigyelmet a króm(VI) reakcióira fordítjuk, mert a Cr(VI) — vizes ásványi savas oldatokban — egy- [6], két- [7] vagy három- [8, 9] elektronos redukcióra is alkalmas. Bizonyítékokat tárunk fel, melyek szerint nemcsak hogy többelektronos folyamatok tehetségesek, hanem az aktivált komplexben az elektronok két külön donortól és kerülhetnek a közös akceptorra, és fordítva, egy közös forrásból két akceptorra is átmehetnek.

A króm(VI)-redukció mechanizmusával kapcsolatos vizsgálatok

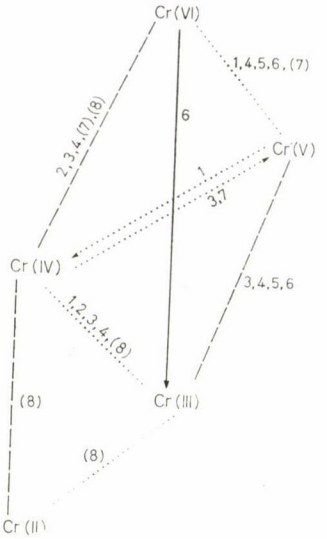
A) *Az ezideig megállapított reakcióutak*

A króm(VI) redukciójának lehetséges útjait — egy-, két- és háromelektronos redukálószerek különböző kombinációjával — az 1. ábra mutatja. A kísérletesen is igazolt reakcióutak következő példái ismertek (R_1 az egy-, R_2 a kételektronos redukálószert jelöli, R_2 a névlegesen kételektronos redukálószer valamilyen egyelektronos terméke):

$$I\ \mathrm{Cr(VI)} \xrightarrow{R_1} \mathrm{Cr(V)} \xrightarrow{R_1} \mathrm{Cr(IV)} \xrightarrow{R_1} \mathrm{Cr(III)}$$

Az egyelektronos redukálószerek mint pl. Fe^{2+}, VO^{2+}, NpO_2^+, $Fe(CN)_6^{4-}$ [6] és $Mo(CN)_8^{4-}$ a Cr(VI)-ot három szukcesszív lépésben redukálják Cr(III)-má.

$$II\ \mathrm{Cr(VI)} \xrightarrow{R_2} \mathrm{Cr(IV)} \xrightarrow{R_1} \mathrm{Cr(III)}$$



1. ábra. Reakcióutak a Cr(VI) → Cr(III) redukcióban: ——— három-elektronos lépés; — — — kételektronos lépés; ····· egyelektronos lépés

Ezt a lépéssort akkor figyelték meg, ha a Cr(IV)-et Mn^{2+}-vel, Ce^{3+}-mal stb. reagáltatták,

$$Cr(IV) + Mn^{2+} \rightarrow Cr(III) + Mn(III) \qquad (1)$$

miután a Cr(VI)-ot pl. R_2CHOH [14], H_3PO_3 [15], H_3AsO_3 [16], $N_2H_5^+$ [17] révén redukálták.

$$III\ 2Cr(VI) \xrightarrow{R_2} 2\ Cr(IV) \begin{cases} \nearrow Cr(V) \xrightarrow{R_2} Cr(III) \\ \searrow Cr(III) \end{cases}$$

Mn^{2+}, és hasonló befogók távollétében a Cr(IV) diszproporcionálódik.

$$IV\ Cr(VI) \xrightarrow{R_2} Cr(IV) \xrightarrow{R_2} Cr(III) + R\cdot$$

$$Cr(VI) \xrightarrow{R\cdot} Cr(V) \xrightarrow{R_2} Cr(III)$$

A Cr(IV) néhány R_2 redukálószert gyökök keletkezése közben redukál, melyek a Cr(VI)-tal reagálnak. A Cr(VI) legtöbb alkoholos [18], esetleges az oxálsavas [19] reakciója feltehetően ezt a mechanizmust követi.

Újabban azt észlelték [17c], hogy a *IV* reakcióút szerint keletkezett Cr(V) ESR jele másodrendű folyamatban csökken. Ez annak a kísérletes igazolása, hogy a Cr(V) diszproporcionálódás tekintetében nem stabilis [17b].

$$V\ Cr(VI) \xrightarrow{R_1} Cr(V) \xrightarrow{R_2} Cr(III)$$

E lehetséges séma a Cr(VI) egyelektronos redukciójában keletkezett Cr(V) kételektronos befogását követeli meg.

Ilyen befogás elérhető jodiddal [6], amely a Cr(VI) redukciójában nem versenyképes a Fe^{2+}-vel, VO^{2+}-lal és az NpO_2^+-dal, hanem indukált reakcióban oxidálódik a következő mechanizmus szerint:

$$Cr(VI) + Fe^{2+} \rightarrow Cr(V) + Fe^{3+} \quad (2)$$

$$Cr(V) + I^- \rightarrow Cr(III) + HIO \quad (3)$$

$$HIO + I^- + H^+ \rightarrow I_2 + H_2O \quad (4)$$

VI $$Cr(VI) \xrightarrow{2R} Cr(III) + R\cdot$$

$$Cr(VI) \xrightarrow{R\cdot} Cr(V) \xrightarrow{R} Cr(III)$$

vagy $2R\cdot \rightarrow R_2$.

A *IV* reakcióút módosul: A Cr(VI)-ot két R szubsztrát egyetlen háromelektronos lépésben redukálja. Az R° dimerizálódik, vagy a Cr(V)-tel elreagál.

VII A Cr(VI) kételektronos redukciójának Westheimer-féle [14] mechanizmusa egy vonatkozásban nem tűnik teljes bizonyossággal érvényesnek: Westheimer négy elképzelhető mechanizmus közül kiválasztotta azt, amely legjobban megfelelt az izopropanol króm(VI)-os oxidációja adatainak. Ennek során legvalószínűbbnek találja, hogy a Cr(VI) a Cr(IV)-et Cr(V)-té oxidálja, miként azt a (6) egyenlet mutatja:

$$Cr(VI) + R_2CHOH \rightarrow Cr(IV) + R_2C{=}O \quad (5)$$

$$Cr(IV) + Cr(VI) \rightarrow 2\,Cr(V) \quad (6)$$

$$Cr(V) + R_2CHOH \rightarrow R_2C{=}O \quad (7)$$

A Cr(VI)—Cr(IV) közötti közvetlen reakcióval szembeni érvek

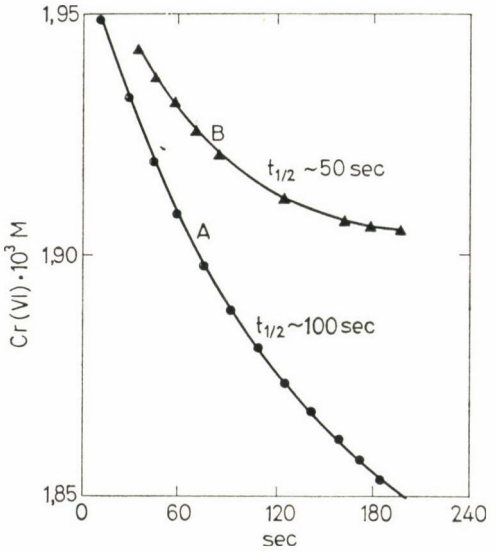
Westheimer adatai úgyis kielégíthetők, ha a feltételezett mechanizmusban a Cr(IV) gyök-köztitermékek keletkezése közben oxidálja az alkoholt.

$$R_2CHOH + Cr(IV) \rightarrow R_2\dot{C}OH + Cr(III) \quad (8)$$

$$R_2\dot{C}OH + Cr(VI) \rightarrow R_2C{=}O + Cr(V) \quad (9)$$

Mivel gyököket nem sikerült kimutatnia, Westheimer elvetette ez utóbbi lehetőséget. Újabban Roček feltételezte, Haight és Cooper [20] pedig ki-

mutatta, hogy a Cr(VI) hatásosabb gyökfogó, mint az O_2 vagy az akrilnitril. WIBERG és SCHAEFFER [21] ESR alkalmazásával követték a Cr(V) keletkezését és fogyását, és így kimutatták, hogy az $R_2C{=}O$ termék 2/3-a a Cr(VI) oxidációból származik, és csak 1/3-a a Cr(V)-től. Ez az eredmény összhangban van mind a gyökös mechanizmussal, mind a Cr(IV) diszproporcionálódásával



2. ábra

(*III* reakcióút), de ellentmond a Cr(IV) és Cr(VI) közötti közvetlen reakciónak (*VII* reakcióút, (6) egyenlet).

A Mn(II) inhibíciós hatása

WESTHEIMER mechanizmusának fontos bizonyítéka volt a Mn^{2+} inhibíciós hatása [14], amely a Cr(VI) fogyásának sebességét egy 2,0 nagyságú faktorral csökkentette, mivel a Mn^{2+} a Cr(IV)-gyel is reagál. Azonban a gyökös IV reakcióút ugyanazt az eredményt adja.

A közelmúltban kimutatták, hogy a Mn^{2+} inhibíciós hatása a Cr(VI) $N_2H_5^+$-tel történő redukciójában nem a gyökös reakcióúton történik, a reakcióra csak a Westheimer-mechanizmus adja az egyedüli elfogadható magyarázatot [17a]. A 2. ábra mutatja, hogy fölös Cr(VI) jelenlétében a Mn^{2+} a Cr(VI) fogyása mennyiségét és sebességét is egy kettes faktorral csökkenti.

$$4\ \mathrm{Cr(VI)} + 3\ \mathrm{N_2H_5^+} \rightarrow 4\ \mathrm{Cr(III)} + 3\ \mathrm{N_2} \qquad (10)$$

$$2\ \mathrm{Cr(VI)} + 3\mathrm{N_2}\ \mathrm{H_5^+} \xrightarrow{\mathrm{Mn^{2+}}} 2\ \mathrm{Cr(III)} + 2\ \mathrm{NH_3} + 2\ \mathrm{N_2} \qquad (11)$$

A Mn^{2+} befogja a Cr(IV)-et, ez Mn^{3+}-ot eredményez, amelyik a szokásos egyelektronos lépésben oxidálja az N_2H_4-et. A Cr(VI) csökkenése sebességének látszólagos feleződése a sztöchiometriában beálló változás következménye [17b]. E megfigyelés időpontjában a Cr(VI) + $N_2H_5^+$ reakció volt az egyetlen kételektronos Cr(VI) redukció, melynek értelmezésében a Westheimer-mechanizmusra volt szükség. Ma nincs semmi kényszerítő ok, hogy a

$$Cr(VI) + Cr(IV) \rightarrow 2\ Cr(V) \qquad (6)$$

lépést bármely Cr(VI) → Cr(III) reakcióútba beillesszük. A mechanizmussal kapcsolatos későbbi fejtegetéseink során termodinamikai érvek is szólnak e lépés ellen.

VIII Cr(VI) → Cr(IV) → Cr(II) → Cr(III)

WESTHEIMER ezt az utat is lehetőnek tartotta. Az egyetlen alapos bizonyíték a mechanizmussal szemben az, hogy sohasem jelennek meg Cr(III)-dimerek a termékek között. Ilyen dimereket megfigyeltek akkor, ha Cr(VI)-ot az *I* reakcióút szerint Cr(II)-vel redukáltak. Mindeddig nem merült fel olyan kényszerítő ok, ami ennek a reakcióútnak a feltételezését igényelné.

B) *A primer* Cr(V) *és* Cr(IV) *termékek szerkezete*

A króm(VI) savas vizes oldatban főként $HCrO_4^-$ és $Cr_2O_7^=$ alakban található. Kellő számú szubsztitúciós reakció egyensúlyi és kinetikai vizsgálata alapján következtethetünk valamely redoxi rendszerben jelenlevő Cr(VI)-féleségek természetére, a reakció kinetikája alapján pedig feltételezhetjük a legtöbb redoxi folyamat aktivált komplexének formuláját. Az aktivált komplex formulája tájékoztatást ad arról, vajon a primer termék Cr(V) vagy Cr(IV).

A sebességi egyenletek alapján a $HCrO_4^-$ egyelektronos redukciójában kétféle aktivált komplexet figyeltek meg:

$$a)\ d[Cr(VI)]/dt = \frac{k_{65}k_{54}[R]^2\,[Cr(VI)]\,[H^+]^n}{k_{54}[R] + k_{56}[R^+]}$$

és

$$b)\ d[Cr(VI)]/dt = k_{65}[R]\,[Cr(VI)]\,[H^+]^2$$

Az *a)* egyenlet olyan redukálószereknél érvényes, amelyek a $HCrO_4^-$-hoz annak O-atomján át koordinálódnak, és azt $H_3CrO_4^-$ tá redukálják. A lassú lépés, a Cr(V) redukciója Cr(IV)-gyé nehéz, mivel a $H_3CrO_4 \rightarrow Cr(H_2O)_6^{4+}$ átalakulás a króm koordinációs szférájának alapos átrendeződését igényli. A *b)* egyenlet az első (VI → V) lépésre vonatkozik [6], még akkor is, ha a má-

sodik a sebességmeghatározó. Így az *a)*-hoz tartozó legvalószínűbb mechanizmus:

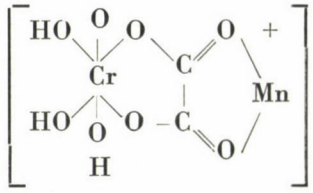
$$HCrO_4^- \, 2H^+ = R \underset{k_{56}}{\overset{k_{65}}{\rightleftharpoons}} H_3CrO_4 + R^+ \text{ előegyensúly} \qquad (12)$$

$$R + H_3CrO_4 \xrightarrow{k_{54}} Cr(H_2O)^{4+} + R^+ \text{ lassú} \qquad (13)$$

$$Cr(H_2O)_6^{4+} + R \xrightarrow{k_{43}} Cr(H_2O)_6^{3+} + R^+ \text{ gyors} \qquad (14)$$

A *b)* olyan reagenseknél tapasztalható, melyek más ligandumon keresztül koordinálódnak a Cr(VI)-hoz és azt oktaéderes Cr(V)-té redukálják [22]

$$Mn^{2+} + HCrO_4^- + 2\,H^+ + C_2O_4^+ \rightleftharpoons$$



$$\xrightarrow{k_{65}} \text{termékek} \qquad (15)$$

A CrO^{3+} oktaéderes komplexei jól ismertek. A $Fe(CN)_6^{4-}$, $Mo(CN)_8^{4-}$ és $Mn(C_2O_4)_x^{2-2x}$ reakciója a Cr(VI)-tal *b)* típusú kinetikát eredményez.

A Cr(VI) kételektronos redukciójakor észlelt aktivált állapotok azt a feltételezést látszanak igazolni, hogy a Cr(IV)-féleségek oktaéderesek. Az oxalát katalizálja a Cr(VI) kételektronos redukcióját, pl. As(III)-mal — pH 4—5-nél [16b]. Eközben az oxalát nem oxidálódik. A H_3AsO_3 észtert képez a $HCrO_4^-$-tal. Ha $HO-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{O}{\|}}{As}}-OCrO_3$ az észter, az oxalátnak az a szerepe, hogy a Cr koordinációs számát hatra növelje, amivel alkalmasabb konfigurációt biztosít annak, hogy oktaéderes Cr(IV)-gyé redukálódjon.

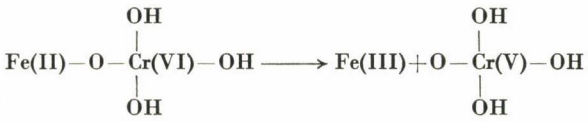
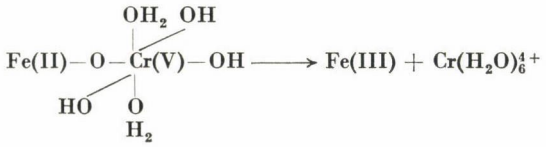
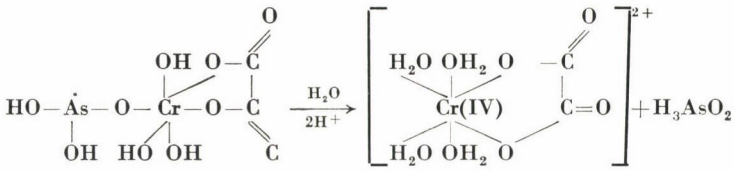
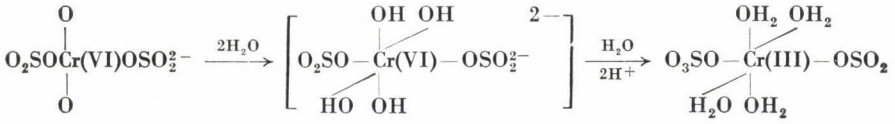
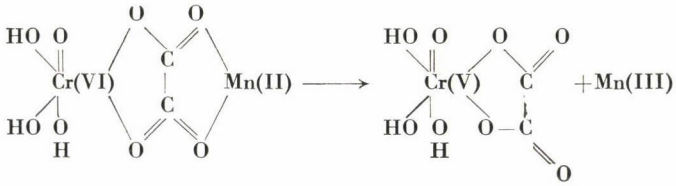
Az 1. táblázat a Cr(V), Cr(IV) és Cr(III) képződését eredményező tipikus, valószínű aktivált állapotokat és a köztitermékek feltételezhető szerkezeteit tartalmazza.

C) *A* Cr(VI), Cr(V) *és* Cr(IV) — *mint* Cr(III) *prekurzorok* — *tulajdonságai*

A legtöbb króm(III) komplex végtermék szubsztitúciós szempontból inert. Ez bepillantást enged a végtermékhez vezető Cr(IV) és Cr(V) kémiájába. A Cr(IV) szubsztitúciósan igen labilis, ami lehetővé teszi annak koordinálódását inert anyagféleségekhez vagy redukálószerekhez — közvetlen króm(III)-má történő redukciója előtt.

1. táblázat

*Aktivált állapotok és köztitermékek a Cr (VI) redukciójában**

Aktivált komplex	Termékek
	
	
	a Cr(IV) oktaéderes és igen labilis
	
	

* A Cr(VI) és kételektronos szubszrát közötti komplex gyakran az oldószer részvételével válik oktaéderes aktivált komplexszé.

Például a Cr(VI) — $SO_4^=$ jelenlétében történő redukciójakor a $CrSO_4^+$ kétszeres mennyiségben keletkezik, ha VO^{2+} redukál — szemben a $N_2H_5^+$-os redukcióval. VO^{2+}-tal valamennyi Cr(III) a Cr(IV) + VO^{2+} reakcióban keletkezik, míg $N_2H_5^+$ alkalmazásakor a Cr(IV) diszproporcionálódik, s a Cr(III) fele a Cr(V) kételektronos redukciója révén képződik. Ha a Cr(III) $N_2H_5^+$-os redukciójában H_3PO_3 is jelen van, valamennyi Cr(VI) primer redukcióját a $N_2H_5^+$ végzi. Emellett azonban a H_3PO_3 bizonyos mértékű indukált oxidációját is tapasztaljuk, és mérhető mennyiségű $CrH_2PO_3^{2+}$ és $CrH_2PO_4^{2+}$ is található a termékek között. Ez a következő kompetitív reakcióutakat jelenti:

$$Cr(VI) + \frac{1}{2} N_2H_5^+ \rightarrow Cr(IV) + \frac{1}{2} N_2 \tag{16}$$

$$Cr(IV) + H_3PO_3 \rightleftharpoons [Cr(IV)H_2PO_3] + H^+ \tag{17}$$

$$2\ Cr(IV) \rightarrow Cr(V) + Cr(III) \tag{18}$$

$$Cr(IV) + [Cr(IV)H_2PO_3] \rightarrow Cr(V) + [Cr(III)H_2PO_3] \tag{19}$$

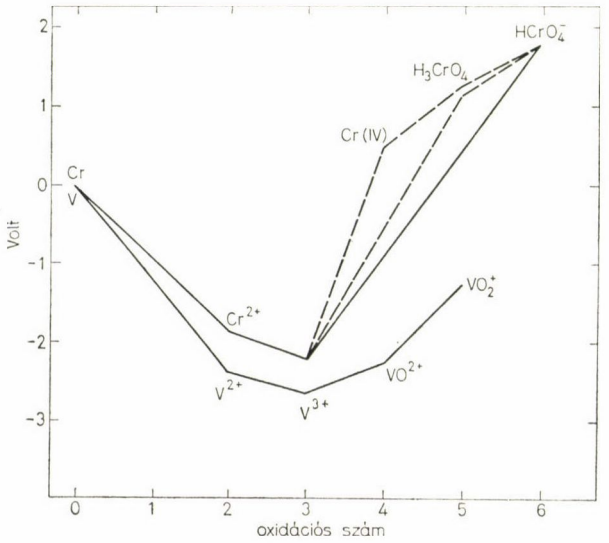
$$Cr(V) + N_2H_5^+ \rightarrow Cr(III) + \frac{1}{2} N_2 \tag{20}$$

$$Cr(V) + H_3PO_3 \rightleftharpoons Cr(V) - \underset{O}{\overset{H}{OPOH}} \rightarrow [Cr(III)H_2PO_4] \tag{21}$$

Valószínűnek látszik, hogy a Cr(V)-öt (H_3CrO_4) Cr(III)-má [$Cr(H_2O)_6^{3+}$ vagy $Cr(H_2O)_5L^{n+}$] redukáló kételektronos folyamatok mechanizmusa hasonló a Cr(VI)-ból ($HCrO_4^-$) Cr(IV)-hez [$Cr(H_2O)_6^{4+}$ vagy $Cr(H_2O)_5L^{n+}$] vezető kételektronos folyamatokéhoz.

D) *A króm redoxi potenciáljai*

A Cr(VI, V), Cr(V, IV) és Cr(IV, III) rendszerek becsült potenciáljai [17b, 18] a Frost-diagramnak megfelelő ábrázolásban a 3. ábrán láthatók. Még a Cr(IV) potenciáljának meglehetősen nagy bizonytalansága mellett is nyilvánvaló, hogy a vizes oldatban a Cr(IV) és Cr(V) nem stabilis d^2 és d^1 állapotok, szemben a V^{3+} és VO^{2+} stabilitásával.



3. ábra

Nukleofil támadás a $HCrO_4^-$-on

Néhány — $HCrO_4^-$ és L^-, valamint H^+ közötti — CrO_3L^--ot eredményező kondenzációs reakciót is tanulmányoztak már [23—27]. A $HCrO_4^-$-tal főleg nukleofil ligandumok reagálhatnak. Közös sebességi egyenletet figyeltek meg [27]:

$$\text{sebesség} = k[HCrO_4^-]\,[H^+]\,[L^-],$$

ahol $k \approx 5 \cdot 10^4$. Olyan nukleofilek esetén, melyek egyúttal redukálószerek is ($:SnCl_3^-$, $:P(EtO)_3$), a két elektron közvetlen átmenete a Cr-ra olyan gyors, hogy egy milliszekundumos keverési idejű stopped flow készülékkel nem mérhető.

Kételektronos átmenetek oxigénhidak segítségével

1. A króm (VI) redukció

A króm(VI) kételektronos redukálószerekkel lejátszódó számos reakciójának kinetikája észter vagy aldehid keletkezésére utal.

$$R{-}OH + HOCrO_3^- \rightleftharpoons ROCrO_3^- + H_2O \qquad (22)$$

Ha az ROH H-jének CH_3-mal történő helyettesítésével meggátoljuk az észterképződést, akkor a redoxi reakciót is megakadályozzuk. A 2. táblázat a krómáttal észtereket képező redukálószereket tartalmaz. E reagensek mindegyike

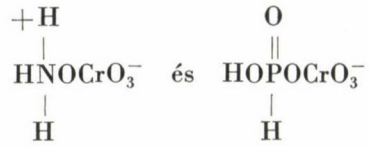
2. táblázat

Kromát észterek

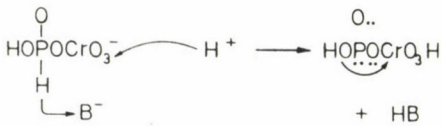
$ROCrO_3^-$	K_f $[ROCrO_3^-]/[ROH]$ $[HCrO_4^-]$ 1 mól $dm^{-3}HClO_4$-ban	Deutérium izotópeffektus	Ref.
$(CH_3)_2COCrO_3^-$ H	< 0,1	6	14
O HOPOCrO$_3^-$ H	16	≥4	7,15
$\overset{+}{H}_3NOCrO_3^-$	< 0,1	2—4	27
$H_2NOCrO_3^-$	10^3	0*	27
$\overset{+}{H}_3NNHCrO_3^-$	3	?	17

* Gyors H—D csere az oldószerrel.

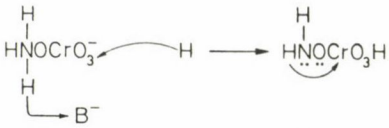
általános vagy specifikus savkatalízist és az R-csoport H atomjait tekintve primer deutérium izotópeffektust is mutat. Tekintsük a következő észtereket:



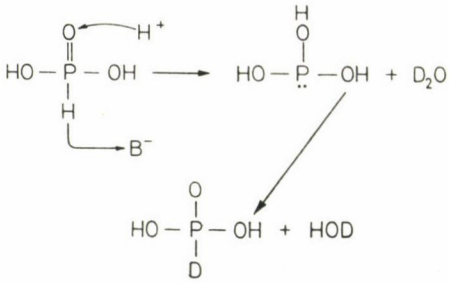
Az általános savkatalízis (HB Brönsted-savval, ami kinetikailag egyenértékű $H^+ + B^-$-vel) és a nagy deutérium izotópeffektus arra utalnak, hogy a N-ről vagy a P-ról először el kell vonni egy protont, hogy az azokon szabaddá váló elektronpár az O-hídon keresztül átvihető legyen a Cr(VI)-ra. A magányos elektronpár kialakulása a P(III)-on a foszfort mind szubsztitúciós, mind oxidációs szempontból labilissá teszi.



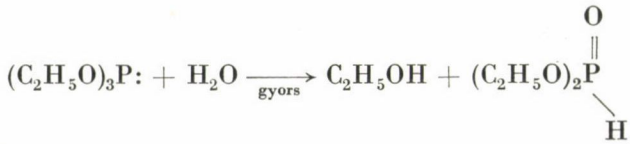
(23)



(24)



(25)

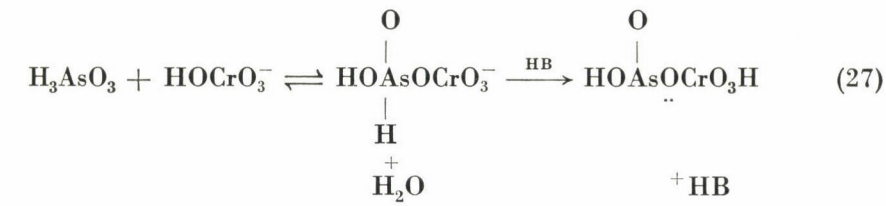


(26)

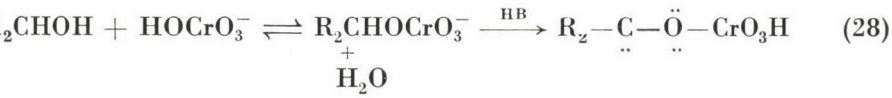
A $(C_2H_5O)P_2\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O\\ \diagdown H\end{matrix}$ nagyon lassan hidrolizál.

Az elektronok úgy válnak szabaddá, hogy a bázis elvonja a protont, s a Cr(VI) terminális O-jéhez koordinálódó pozitív protonok segítségével átjutnak az O-hídon.

Ezek alapján megfogalmazhatjuk, hogy egy vagy két elektron átmenete oxigén hidakon keresztül az oxianionok felé vagy azokból olyan általános mechanizmus, amely több redoxi folyamatra alkalmazható. További, ezzel a mechanizmussal összhangban levő kromát oxidációk [16, 14]:



(27)



(28)

Előfordulhat két elektron közvetlen átmenete is Lewis bázisokról oxidánsokra. A Cr(VI) és a $(RO)_3P$:, ill. az $:SnCl_3^-$ közötti reakciók, ahol az oxidálandó elemnek magányos elektronpárja van, sokkal gyorsabbak, mint olyan esetekben, ahol proton árnyékolja az elektronpárt [7].

2. *Oxigén átviteli reakciók*

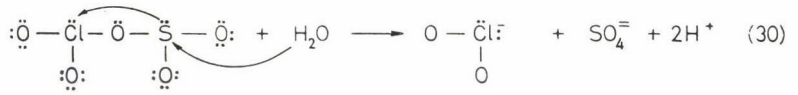
Azokban a reakciókban, melyekben izotópos nyomjelzéssel kimutatták az oxigén átmenetét, joggal feltételezhető, hogy az aktivált állapot oxigénhidat tartalmaz. A

$$Cl^{18}O_3^- + 3\,SO_3^{=} \rightarrow Cl^- + 3\,SO_3{}^{18}O^{2-} \qquad (29)$$

reakcióban [28] a

$$\text{sebesség} = k[H^+]^2\,[ClO_3^-]\,[SO_3^{=}]$$

egyenlet megfelel a $O_2Cl{-}O{-}SO_2^-$ aktivált állapotnak. A hídkomplex hidrolízise ClO_2^--t és $SO_4^{=}$-ot eredményez:

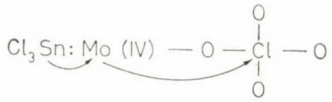


(30)

Ez a formulázás gyakorlatilag azonos a Cr(VI) kételektronos redukciójának aktivált állapotával. Ha két elektron kerül át a S-ről a Cl-ra az O-hídon keresztül, a Cl árnyékolatlan elektronpárjai eltaszítják a hídképző oxigént.

3. *A* ClO_4^- *és* NO_3^- *redukciójának katalízise* Mo(IV)*-gyel* W(VI)*-tal és* Nb(V)*-tel*

Az $SnCl_3^-$ nem reagál közvetlenül a ClO_4^--tal és NO_3^--tal, valószínűleg a π-elektronfelhők taszító hatása miatt. Fémek oxianionjai az $SnCl^-$ koordinációját tekintve labilisak, másrészt nem-fémek oxianionjaival O-hidas komplexet képeznek [29].



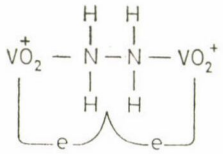
Itt a központi fém hajlamos az Sn(II)-től származó elektronpár átvételére és az oxigénhíd igénybevételével a nem-fém központi atomhoz történő továbbítására.

4. *Két elektron átmenete egy donorról két akceptorra*

a) Hidrazin oxidációja V(V)-tel [30]. Ez a reakció érdekes tulajdonságokat mutat. A N_2H_4 oxidációjának a N_2 az egyetlen terméke, ami kételektronos oxidációkra jellemző. De a V egyetlen megfigyelt redukált alakja a VO^{2+}, ez viszont egyelektronos termék. A sebességi egyenlet:

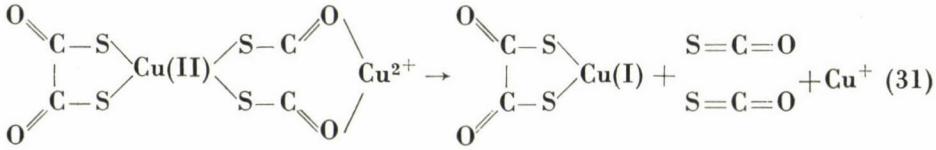
$$\text{sebesség} = \frac{k[VO_2^+]^2[N_2H_5^+]}{]H^+]}$$

ez alapján az aktivált állapot:



Úgy tűnik, hogy a hidrazin két elektront ad le, egyet-egyet mindkét VO_2^+-ionnak.

b) Tio-oxalátó-Cu(II)-komplexek oxidációja Cu^{2+}-vel [31].



Ebben a reakcióban két Cu(II) szerepel az aktivált komplexben, mindegyik egy elektront kap a tio-oxalát ligandumtól, így 2 Cu^+ + 2 SCO képződik.

5. *Háromelektronos átmenetek*

A $HCrO_4^-$ diésztereket is képezhet két redukáló molekulával. Ezt kimutatták spektroszkópiai módszerekkel 85%-os ecetsavban [21], s néhány Cr(VI)-os oxidáció kinetikájából is ilyen aktív köztitermékre vagy aktivált állapotra következtettek.

A HSO_3^- oxidációja Cr(VI)-tal szokatlanul gyors. A sebességi egyenlet:

$$d[Cr(VI)]/dt = k[H^+]\ [HSO_3^-]^2\ [HCrO_4^-]$$

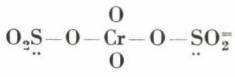
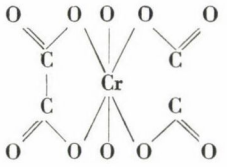
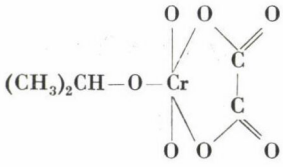
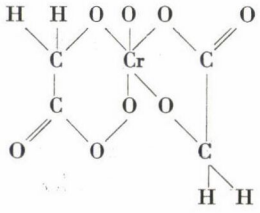
és a sztöchiometria is S/Cr = 2/1 arányt mutat.

$$6\ H^+ + 2\ HCrO_4^- + 4\ HSO_3^- \rightarrow Cr^{3+} + 2\ SO_4^= + S_2O_6^= + 6\ H_2O \qquad (32)$$

Hasonlóan, az oxálsav és az izo-propanol kölcsönösen katalizálják egymást Cr(VI)-os oxidációját. A reakció kinetikája és sztöchiometriája összhangban vannak azzal, hogy a diészterben két különböző ligandum egyetlen háromelektronos lépésben redukálja a Cr(VI)-ot, mint a 3. táblázat mutatja. Az a

3. táblázat

Háromelektronos redukciót eredményező diészterek

Diészter	Termékek	D-izotóp-effektus
	$\longrightarrow Cr(III) + SO_4^= + SO_3^-$	—
	$\longrightarrow Cr(III) + 2CO_2 + C_2O_4^-$	—
	$\longrightarrow Cr(III) + (CH_3)_2C{=}O + C_2O_4^-$ *vagy* $(CH_3)_2CO + 2CO_2$	6
	$\longrightarrow Cr(III) + CHOCOOH + CHOCOOH^-$	12

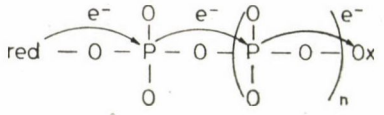
tény, hogy kettős deutérium izotópeffektus jelentkezik két glioxálsav együttes oxidációjában [9b], arra utal, hogy mindkét aldehid-hidrogén részt vesz a sebességmeghatározó lépésben.

E háromelektronos reakciók mindegyikében egyetlen aktivált komplexben kerülnek át az elektronok két donorról egy akceptorra.

Így valószínűnek látszik, hogy egy, két és három elektron átmenete is lehetséges egyetlen aktivált komplexen belül. Természetesen bonyolult biokémiai rendszerek redoxi mechanizmusának keresése közben nem korlátozhatjuk a modellek lehetőségeit arra, hogy az elektronok, helyenként vagy párban, csak valamely egyszerű úton juthatnak a redukálószerről az oxidálószerre. Számolnunk kell az összetett reakcióutakon történő különböző elektronátmenetekkel is.

Az elektronátmenetek koncepciójának alkalmazása oxiionok reakcióiban

Az oxigén-hídon keresztül történő elektronátmenettel kapcsolatos megfigyelésünk arra utal, hogy polioxiionok elektronvezető rendszerek lehetnek. Polifoszfátok, mint pl. ATP, gyakran mutatnak szubsztitúciós labilitást, ha biokémiai redoxi folyamatokban vesznek részt. Az ATP hidrolízisének és foszforilálásának mechanizmusa több évtizeden át rejtélyes volt. Ha a polifoszfátok elektronvezető rendszerek lehetnek, az elektronok áthaladhatnak rajtuk, s az átmenet idejére fellazítják a P—O—P kötéseket:



Úgy tűnik, egy ilyen rendszert sikerült találni. Az ATP meggátolja a H_2O_2 közvetlen behatását a VO^{2+}-ra. A végbemenő, sokkal lassúbb reakció minden oxidált VO^{2+}-ra egy PO_4^{3-}-ot eredményez.

Az elektronátmenetek reakcióútjai izgalmas területeket jelentenek a kémiai kutatás számára.

Összefoglalás

Szerző irodalmi adatok és saját munkássága alapján foglalja össze a többszörös elektronátmenetek formáit. Leírja a Cr(VI) redukciójának mechanizmusára vonatkozó hipotéziseket s más redox-rendszerek vizsgálatával történő összevetéssel kimutatja hogy egy-, két- vagy háromelektronos átmenet is lehetséges egyetlen aktivált komplexen keresztül.

Summary

The author summarises the forms of the multiple electron transfer and multiple paths for electrons on the basis of the literature and his own results. The hypotheses concerning the mechanism of the reduction of chromium(VI) are described and the possiblity of the one-, two- and three electron transfer in one activated complex is pointed out by comparison of different redox systems.

IRODALOM

1. R. E. Kirk, A. W. Browne, J. Amer. Chem. Soc., **50,** 337 (1928).
2. W. C. E. Higginson, Sutton, J. Chem. Soc., 1380, 1402 (1953).
3. W. C. E. Higginson, J. W. Marshall, J. Chem. Soc., 447 (1957).
4. W. C. E. Higginson, R. T. Leight, R. Nightingale, J. Chem. Soc., 435 (1962).
5. A. Brown, W. C. E. Higginson, Chem. Commun. 725 (1967).
6. J. H. Espenson, Accounts Chem. Res., **3,** 347 (1970).
7. G. P. Haight, jr, J. K. Beattie, Inorganic Reaction Mechanisms Part II, John O. Edwards ed. John Wiley & Sons, N. Y. (1972). pp. 93—145.
8. G. P. Haight, jr., E. Perchonock, F. Emmenegger, G. Gordon, J. Amer. Chem. Soc., **87,** 3835 (1965).

9a. J. Roček, F. Hasan, J. Am. Chem. Soc. **94,** 3181, 8946, 9073 (1972); **95,** 9421 (1973); **96,** 534 (1974).

9b. J. Roček, előadás, helye: Middle Atlantic Reg. Meet. of Amer. Chem. Soc., Wilkes Barre, April 24, 1973.

10. Haber, Weiss, Naturwissanshaften **20,** 948 (1932); Proc. Roy, Soc. (London), A142, 332 (1934); Nature, **133,** 648 (1934); Naturwissenshaften, **23,** 64 (1934).
11. L. Michaelis, Am. Rev. Biochem., **7,** 1 (1938).
12. P. H. Shaffer, J. Phys. Chem., **40,** 1021 (1936).
13. G. F. McKnight, G. P. Haight, jr., Inorg. Chem., **12,** 1619 (1973).
14. F. H. Westheimer, Chem. Rev., **45,** 419 (1949).
15. G. P. Haight, M. Rose, J. Preer, J. Amer. Chem. Soc., **90,** 4809 (1968).

16a. J. G. Mason, A. D. Kowalak, Inorg. Chem., **3,** 1248 (1964).

16b. J. G. Mason, A. D. Kowalak, R. M. Tuggle, Inorg. Chem., **9,** 847 (1970).

17a. G. P. Haight, jr., T. J. Huang, B. Z. Shakhashiri, J. Inorg. Nucl. Chem., **33,** 2169 (1971).

17b. G. P. Haight, jr., T. J. Huang, H. Platt, J. Am. Chem. Soc. **96,** 3137 (1974).

17c. Rodney Farlee magánközlése.

18. M. Rahman, J. Roček, J. Amer. Chem. Soc., **93,** 5455 (1971).
19. F. Hasan, J. Roček, J. Amer. Chem. Soc., **95,** 3181 (1972).
20. J. N. Cooper, G. E. Staudt, M. L. Smalser, L. M. Settzo, G. P. Haight, Inorg. Chem., **12,** 2075 (1973).
21. K. B. Wiberg, H. Schater, J. Amer. Chem. Soc., **91,** 927 (1969).
22. Charles Huber, G. P. Haight, közlésre előkészítve.
23. S. A. Frennesson, J. K. Beattie, G. P. Haight, jr., J. Amer. Chem. Soc., **90,** 6018 (1968).
24. S. A. Frennesson, J. K. Beattie, G. P. Haight, jr., Acta Chem. Scand., **23,** 3277 (1969).

25a. K. A. Muirhead, G. P. Haight, jr., J. K. Beattie, J. Amer. Chem. Soc., **94,** 3006 (1972).

25b. K. A. Muirhead, Ph. D. Thesis, Univ. of Illionis, Urbana (1971).

26. C. T. Lin, J. K. Beattie, J. Amer. Chem. Soc., **94,** 3011 (1972).
27. R. A. Scott, G. P. Haight, J. N. Cooper, J. Amer. Chem. Soc., közlés alatt.
28. J. Halperin, H. Taube, J. Amer. Chem. Soc., **74,** 375 (1952).

29a. G. P. Haight, W. F. Sager, J. Amer. Chem. Soc., **74,** 6056 (1952).

29b. G. P. Haight, jr., J. Amer. Chem. Soc., **76,** 4718 (1954).

29c. G. P. Haight, A. C. Swift, nem közölt eredmények.

30. G. Bengtsson, Acta Chem. Scand. **25,** 2989 (1971).
31. D. Coucouvanis, T. Imamura, magánközlés.
32. G. P. Haight, jr., nem közölt eredmények.

Fordította: Bazsa György

Kémiai Közlemények 45. kötet 1976 p. 197—205

A POZITÍV (ALKÁLI-, ALKÁLIFÖLD- ÉS LANTANIDA-) FÉMEK ALUMÍNIUMMAL ALKOTOTT KOVALENS KÖTÉSŰ KETTŐS IZOPROPOXIDJAI*

R. C. MEHROTRA

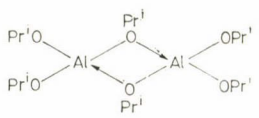
(Chemical Laboratories, University of Rajasthan, Jaipur, India)

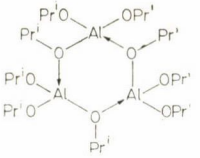
Érkezett: 1975. május 20-án

Bevezetés

A fém-izopropoxidok felfoghatók a fém-hidroxidok olyan származékaiként, amelyekben a hidrogénatomokat izopropil csoportokkal helyettesítettük $M(OPr_i)n$. Tulajdonságaik változnak a fémek elektronnegativitásával. A pozitív fémek (pl. alkáli-, alkáliföld-, lantanida-elemek) esetében az izopropoxidok nem illékony vegyületek, míg a kevésbé pozitív elemek, mint pl. az alumínium izopropoxidjai, illékonyak [1, 2].

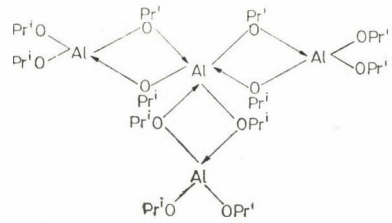
Bár az alumínium-alkoxidokat már 1881-ben előállította GLADSTONE és IRIBE [3], és az alumínium-izopropoxidot 1925 óta használják katalizátorként a Merwein—Pondorf—Werley-reakciókban [4—6], mégis sokáig vitatott volt az alumínium-izopropoxid polimerizációs foka [7, 8]. Ezt a problémát Mehrotra tisztázta 1953-ban [9], aki megállapította, hogy az alumínium-izopropoxid gázfázisban dimer, ami trimer folyadékká kondenzál. A trimer alak azonban egy érdekes öregedési folyamat során hamarosan tetramer formává alakul át, amely lassan tovább polimerizálódik. A dimer és a trimer alakra MEHROTRA a következő szerkezeteket ajánlotta;





BRADLEY [1] szerint az alumínium-izopropoxid öregedése annak köszönhető, hogy az alumínium négyes koordinációja hatosra változik, és ennek alapján a következő érdekes szerkezetet javasolja a tetramer alumínium-izopropoxidra;

* A Koordinációs Kémiai Munkabizottsága ülésén elhangzott előadás.



Ezt a szerkezetet 1963-ban a vegyület p. m. r. spektruma alapján bizonyították. A spektrum egy nagy erőtérnél jelentkező dublettből (a hat erminális izopropoxi csoport), és két egymással egyenlő intenzitású, kis térerősségnél észlelhető dublettből (a hat láncközi OPr^i-) áll. Azt, hogy a híd izopropoxi csoportok nem ekvivalensek, sztérikus tényezőknek tulajdonították. Erre vonatkozóan WORRAL és munkatársai [12] újabban más magyarázatot adtak, ami a híd oxigénatomok aszimmetriáján alapszik. Azt, hogy a kis térerősségnél észlelhető jelek felhasadása a mágnesesen nem ekvivalens metil csoportoknak köszönhető, MEHROTRA és munkatársai [13] erősítették meg, kik csupán két ekvivalens, jól definiált szeptettet kaptak, amelyek a híd és terminális izopropoxi csoportokhoz tartozó metin csoportoktól erednek.

Abból kiindulva, hogy a $Al(OPr^i)_4$ csoport erős monofunkciós, kétfogú ligandumként viselkedik, sikerült előállítani és tulajdonságait meghatározni az alumínium sok kettős izopropoxidjának; $M\{Al(OPr^i_4)\}_n$, ahol M = Li, K, Na, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y és lantanidák. Ezeknek az újszerű származékoknak a legérdekesebb vonása az, hogy bennük az összes két- és háromértékű fém kötése nyilvánvalóan kovalens jellegű annak ellenére, hogy ezek a fémek erősen pozitívak. A kettős izopropoxidok mindegyike oldódik a szerves oldószerekben és csökkentett nyomáson elpárologtatható, jóllehet az említett fémek egyszerű izopropoxidjai nem párologtathatók el (kivéve a lantán-tri-izopropoxidot, amelyet igen magas hőmérsékleten kis kitermeléssel már szublimáltak). Továbbá a két vegyértékű fémek egyszerű izopropoxidjai szerves oldószerekben beleértve az izopropanolt is nem oldódnak. Az alumínium-alkálifém kettős izopropoxidok közül a kálium származék sokkal illékonyabb és oldékonyabb, mint a megfelelő lítium, nátrium, rubidium és cézium analóg. Említést érdemel, hogy hasonló megfigyelésekről számoltak be [14] biológiai rendszerekben is, ahol a nonaktin és monaktin kálium vegyülete lényegesen nagyobb stabilitású, mint a lítium, nátrium, rubidium vagy cézium megfelelő vegyülete.

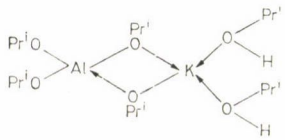
Alumínium-alkálifém kettős izopropoxidok

Előállításuk egyszerű reakcióval történt az alkáli-izopropoxid és az alumínium-izopropoxid 1 : 1 mólarányú elegyéből izopropanolos oldatban.

$$Al(OPr^i)_3 + MOPr^i = MAl(OPr^i)_4,$$

ahol M = Li, Na, K, Rb, Cs.

A termék minden esetben fehér színű szilárd anyag. Közülük csupán a kálium származék oldódik meglehetősen jól izopropanolban és szublimálható 180—186 °C hőmérsékleten 0,05 mm nyomás alatt. A lítium és nátrium származék oldhatatlan és nem illékony [15]. A káliumtól a rubídium és a cézium irányába haladva szintén csökken az illékonyság és az oldékonyság [16]. A $KAl(OPr^i)_4$ izopropanolban meghatározott molekulasúlya megfelel a képletsúlynak. A $KAl(OPr^i)_4$ szerkezetére vonatkozóan az eddigiek alapján nagyon nehéz valamit is mondani. A legutóbbi időkig alig ismertünk példát az alkálifémek koordinációs vegyületeire vonatkozóan. BREWER és SIDVICK [11] 1926-ban közölték, hogy a benzoilaceton nátrium sója ($NaPhCOCH_2COCH_4$) nem oldódik toluolban, de a dihidrátja már igen. Bár ezeket az eredményeket hosszú ideig kétkedéssel kezelték, újabban megerősítést nyertek azáltal, hogy az etilén-glikol esetében két molekula víz hasonló hatást eredményez. Az etilén-glikol adduktumának kristályszerkezete azt mutatja [18, 19], hogy amint várható, a kelát gyűrűt a β-diketon alakítja ki, nem pedig az etilén-glikol. Ezek alapján az oldható kálium-alumínium-izopropoxidra a következő szerkezetet lehet javasolni.



Az alkálifémek kriptátokkal alkotott komplexei esetében az alkálifémion mérete meghatározó szerepet játszhat azokban a speciális tulajdonságokban, amelyekkel a kálium származék rendelkezik.

Alumínium-alkáliföldfém-izopropoxidok

Az alkáliföldfémek még higany-klorid katalizátor jelenlétében is nagyon lassan oldódnak izopropanolban. Ez részben annak köszönhető, hogy di-izopropoxidjaik szerves oldószerekben oldhatatlanok. Ezeknek a fém-izopropoxidoknak a további tisztítása nagyon nehéz, mert nem párologtathatók el és nem oldhatók. Az alkáliföldfém-alkoxidok ilyen jellegű tulajdonsága nagy polimerizációs készségükből ered. Az alkáliföldfémek sokkal könnyebben oldódnak izopropanolban, ha alumínium-izopropoxid is van jelen. Ezért a kettős izopropoxidokat úgy állították elő, hogy a fémeket sztöchiometriai mennyiségű alumínium-izopropoxid jelenlétében izopropanolban oldották.

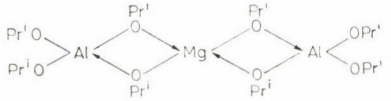
$$M + 2\ Pr^iOH + 2\ Al(OPr^i)_3 = M\{Al(OPr^i)_4\}_2 + H_2\uparrow,$$

ahol M = Ca, Sr, Ba, Mg. A kettős fém-alumínium-izopropoxidokat az így nyert tiszta oldatból ki lehet kristályosítani. Mindegyik származék illékony és

átalakulás nélkül szublimálható. A $Mg\{Al(Pr^iO)_4\}_2$ 130—132 °C-on 2 mm nyomás mellett, a $Ca\{Al(Pr^iO)_4\}_2$ 0,3 mm nyomás esetén 230—240 °C-on, a $Sr\{Al(Pr^iO)_4\}_2$ 0,1 mm nyomásnál 190—200 °C-on, míg a $Ba\{Al(Pr^iO)_4\}_2$ 0,5 mm nyomás alatt 195 °C hőmérsékleten szublimálható.

A molekulasúly meghatározás azt mutatta, hogy a magnézium származék monomer, míg a másik három kettős izopropoxid dimer alakban van jelen forró benzolban. Ez azt jelzi, hogy az asszociáció a központ alkáliföldfémion nagyobb méretének köszönhető.

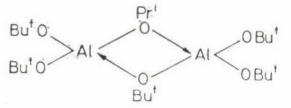
A kálcium, stroncium és bárium kettős izopropoxidok p. m. r. spektrumában csupán egyetlen dublett figyelhető meg, ami arra utal, hogy a terminális és híd izopropoxi csoportok gyorsan kicserélődnek. A $Mg\{Al(OPr^i)_4\}_2$ p. m. r. spektruma azt mutatja, hogy egyenlő számú híd és lánc végi izopropoxi csoport van jelen, és ezért a magnézium származékra a következő egyszerű szerkezet látszik valószínűnek. A kettős izopropoxidok szerkezetére vonatkozó



további adalék a következő jelenség [16]. Ha benzolban fölöslegben vett tercier butanollal vagy pentanollal kezeljük a kettős izopropoxidokat, akkor a nyolc izopropoxi csoport közül csupán hat lép ki még akkor is, amikor a felszabaduló izopropanolt folyamatosan eltávolítjuk a rendszerből.

$$M\{Al(OPr^i)_4\}_2 + 6\ ROH \rightarrow M\{Al\ OPr^i(OR)_3\}_2 + 6\ Pr^iOH$$

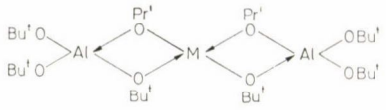
ahol R = Bu^t, Am^t. Ezek az eredmények összhangban vannak MEHROTRA megállapításaival, aki 1954-ben kimutatta, hogy az alumínium-izopropoxidot tercier butanollal kezelve az $\{Al(OPr^i)_3\}_2$-ban levő hat izopropoxi csoport közül csak öt helyettesíthető. Az így nyert származék szerkezete:



A további helyettesítés nem mehet végbe, mert a három nagy térigényű tercier butil és egy izopropil csoport által körülvett alumíniumra még egy tercier butanol molekula koordinációjának sztérikus akadálya van. A feltételezett szerkezetet OLIVER és WORRAL [22] vizsgálatai 1970-ben megerősítették.

A tercier alkoholokkal való csere valamivel könnyebben megy végbe a kettős izopropoxidok esetében. Ez annak köszönhető, hogy az alumínium

sugara az indukált negatív töltések következtében kissé megnő. A vegyes kettős izopropoxidokra vonatkozóan a p. m. r. spektrum a következő szerkezetet valószínűsítette;



A vegyes kettős izopropoxidok szintén oldhatók szerves oldószerekben és 160 °C körül 1 mm nyomáson szublimálhatók.

Alumínium—lantanida kettős izopropoxidok

Az alumínium néhány lantanidával alkotott kettős izopropoxidját a következő reakciók útján állították elő [23, 24];

$$LnCl_3 . 3Pr^iOH + 3K\{Al(OPr^i)_4\} \xrightarrow[Pr^iOH+C_6H_6]{} Ln\{Al(OPr^i_4\}_3 + 3KCl + 3Pr^iOH$$

$$LnCl_3 + 3\ AlCl_3 + 12\ KOPr^i \xrightarrow[Pr^iOH+C_6H_6]{} Ln\{Al(OPr^i)_4\}_3 + 12\ KCl$$

$$Ln(OPr^i)_3 + 3\ Al(OPr^i)_3 \xrightarrow{Pr^iOH} Ln\{Al(OPr^i)_4\}_3$$

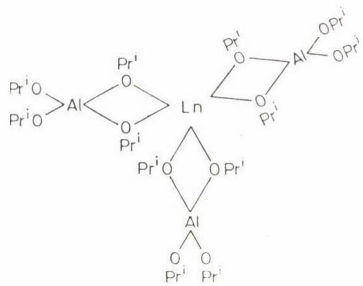
vagy fölösleg.

Az előzőekhez hasonlóan ezeknek a kettős izopropoxidoknak is az illékonyság és a szerves oldószerekben való oldékonyság a legérdekesebb tulajdonságuk. Az előbbi három előállítási módszer jelzi, hogy ezek a vegyületek könnyen előállíthatók. Ha a lantanida-izopropoxidot összekeverjük fölöslegben vett alumínium-izopropoxiddal, és az elegyet rövid ideig izopropanolban szilárd anyagot kapunk. Ha a kristályos anyagot csökkentett nyomáson desztillációnak vetjük alá, először a fölös alumínium-izopropoxid desztillál át 90—100 °C-on és 0,5—1 mm nyomáson, majd amikor az elegy összetétele eléri a $Ln\{Al(OPr^i)_4\}_3$ képletnek megfelelő összetételt [azaz 1 mól $Ln(OPr^i)_3$: : 3 mól $Al(OPr^i)_3$], csaknem kvantitatíven desztillál át, ha a nyomás 1 mm és a hőmérséklet 200 °C. Hasonlóan a kettős izopropoxidok desztillálhatók ki az olyan elegyből, amely lantán-izopropoxidot tartalmaz feleslegben. A lantán-izopropoxid visszamarad. A kettős izopropoxidok könnyen tisztíthatók. A cérium-izopropoxidot $Ce(OPr^i)_3$ eddig nem tudták előállítani, mert nagyon érzékeny az oxigénre, de a tiszta, színtelen kettős izopropoxidja könnyen desztillálható 200 °C/0,5 mm-nél 1 mól cérium-klorid és 3 mól kálium-alumínium-izopropoxid elegyéből. A kettős izopropoxidok forráspontja és a molekuláris asszociáció foka az 1. táblázatban látható.

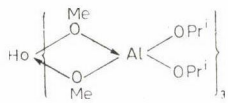
1. táblázat

Vegyület	Forráspont °C/mm 145/0,5	Benzolban vagy izopropanolban mért molekuláris asszociáció
$Sc\{Al(OPr^i)_4\}_3$	145/0,5	1,0
$Y\{Al(OPr^i)_4\}_3$	192/0,5	1,0
$La\{Al(OPr^i)_4\}_3$	208/0,7	1,1
$Ce\{Al(OPr^i)_4\}_3$	200/0,7	—
$Pr\{Al(OPr^i)_4\}_3$	192/0,3	1,0
$Nd\{Al(OPr^i)_4\}_3$	186/0,3	1,0
$Sm\{Al(OPr^i)_4\}_3$	193/0,4	0,9
$Gd\{Al(OPr^i)_4\}_3$	195/0,3	1,0
$Er\{Al(OPr^i)_4\}_3$	187/0,3	1,0
$Dy\{Al(OPr^i)_4\}_3$	203/0,5	1,0
$Ho\{Al(OPr^i)_4\}_3$	180/0,2	1,0
$Yb\{Al(OPr^i)_4\}_3$	200/0,5	1,0
$Lu\{Al(OPr^i)_4\}_3$	190/0,5	1,0

A tetramer alumínium-izopropoxid szerkezete alapján a lantanida alumínium kettős izopropoxidokra a következő szerkezet látszik valószínűnek;

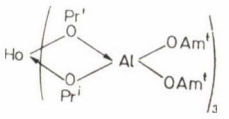


Ezt a szerkezetet igazolták a $Ho\{Al(OPr^i)_4\}_3$ esetében a metanollal, etanollal, n-butanollal, tercier pentanollal és acetil-acetonnal végzett reakciók [25, 26]. Fölös mennyiségű primer alkohollal az összes izopropoxi csoport könnyen szubsztituálható az oldhatatlan $Ho\{Al(OMe)_4\}_3$ és a oldható $Ho\{Al(OEt)_4\}_3$, illetve $Ho\{Al(OBu)_4\}_3$ keletkezése közben. Azonban, ha a $Ho\{Al(OPr^i)_4\}_3$-ot hat molekula metanollal reagáltattuk, akkor egy oldható származékot kaptunk, amelyre a következő szerkezet azonosítható;

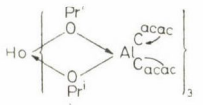


Ebben a vegyületben a láncvégi izopropoxi csoportok lehetetlenné teszik a további asszociációt, ami megállapításaink szerint a legtöbb fém-metoxid oldhatatlanságáért felelős. A $Ho\{Al(OPr^i)_4\}_3$-ot fölöslegben vett tercier pen-

tanollal kezelve csak hat izopropoxi csoport helyettesíthető, és a következő egyszerű származékot kapjuk;



Itt az alumíniumra további szubsztituens belépése sztérikusan lehetetlen. Megemlíthető, hogy a lantanida-alkoxidok igen lassan lépnek szubsztitúciós reakcióba elágazó láncú alkoholokkal [28]. A $Ho\{Al(OPr^i)_4\}_3$ reakciója acetilacetonnal egy olyan terméket eredményez, amely analízis és molekulasúly meghatározás alapján a következő típusú származéknak tekinthető;

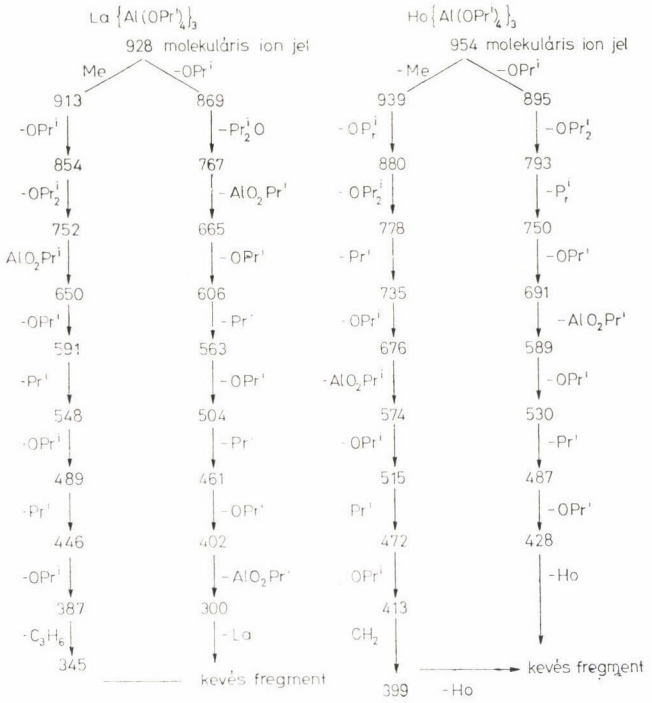


Ha ezt 9 vagy 12 mól izopropanollal reagáltatik, a $Ho(OPr^i)_3$, $Ho(acac)_3$, $Al(acac)_3$ elegye keletkezik.

A tárgyalt szubsztitúciós reakciók megerősítjük $Ln\{Al(OPr^i)_4\}_3$-ra javasolt szerkezetet. Tekintettel azonban arra, hogy az $Al\{Al(OPr^i)_4\}_3$ szerkezetére a p. m. r. vizsgálatok derítettek fényt, hasonló bizonyítékot kerestünk a kettős izopropoxidokkal kapcsolatban is. Sajnos a központi fémion túlságosan nagy mérete miatt a $La\{Al(OPr^i)_4\}_3$ [22] és a $Pr\{Al(OPr^i)_4\}_3$ [13] vegyületekben az izopropoxi csoportok cseréje gyors, s így a p. m. r. spektrumokban csupán egyetlen, a metil csoportokra vonatkozó dublett jelenik meg. Az $Yb\{Al(OPr^i)_4\}_3$ p. m. r. spektrum egy széles metil-proton jelet mutat, amely amely az itterbium származék paramágneses természete következtében a nagyobb térerősségek irányába van eltolva. —40 °C-ra hűtve ez a jel két közel azonos területű sávra hasad fel, ami azt mutatja, hogy a vegyület egyenlő számú lánc végi és híd prizoopoxi csoportot tartalmaz. Hasonlóan két jól definiált egyenlő területű dublettet lehet megfigyelni a $Lu\{Al(OPr^i)_4\}_3$ spektrumában is [13]. Ez azért van így, mert a lantanida kontrakció következtében a terminális és híd izopropoxi csoportok cseréje e két utóbbi lantanida származék esetében gátolt. A $Sc\{Al(OPr^i)_4\}_3$ p. m. r. spektruma majdnem azonos az $Al\{Al(OPr^i)_4\}_3$ spektrumával. Az érdekes különbség az, hogy nemcsak a híd, hanem a terminális izopropoxidok sem ekvivalensek mágnesesen, bár a δ^{AB} érték a terminális csoportok esetében sokkal kisebb, mint várható lenne, és amit korábban a trisz(4-klórbenziloxi)alumínium p. m. r. spektruma alapján közöltek [30].

A $La\{Al(OPr^i)_4\}_3$ és a $Ho\{Al(OPr^i)_4\}_3$ tömegspektruma [22] a következő fragmentációs mintákat adta, amelyek nagyon hasonlóak az

2. táblázat



$Al\{Al(OPr^i)_4\}_3$ fragmentációs mintáihoz és megerősítik a lantanida—alumínium kettős izopropoxidokra javasolt szerkezetet (2. táblázat).

Hálás köszönetemet fejezem ki kollégáimnak, Drs. M. M. Agarval, Anita Mehrotra, P. N. Kapor, C. K. Sharma és S. Govil hölgyeknek és uraknak, akik a közleményben összegzett kísérleti munkát végezték. Köszönettel tartozom továbbá R. L. Hyderabadnak (Ind. Inst. of Science, Bangalore) és N. C. L. Poonanak (University of Georgia, Athens U. S. A.) a p. m. r. és tömegspektrumok felvételéért.

Összefoglalás

Szerző összefoglalja a kovalens kötésű kettős izopropoxidok (alkálifém-, alkáliföldfém- és a lantanidák alumíniummal képezett vegyületeinek) előállítására és szerkezetére vonatkozó vizsgálatokat.

Summary

A review is given of the investigations concerning the preparation and structure of double isopropoxides of covalent bond (of compounds of alkali metals, alkali earth metals and lanthanides formed with aluminium).

IRODALOM

1. D. C. Bradley, „Metal Alkoxides" Progress in Inorganic Chemistry, Vol II, Interscience, page 303 (1966).
2. R. C. Mehrota, Inorganica Chim. Acta Reviews, **1**, 99 (1967).

3. G. H. GLADOSTONE, A. IRIBE, J. Chem. Soc., **39,** 4 (1881).
4. H. MEERWEIN, R. SCHMIDT, Ann., **444,** 221 (1925).
5. W. PANNDORF, Z. Angev. Chem., **39,** 138 (1926).
6. A. VERLEY, Bull. Soc. Chim., **37,** 537 (1925).
7. H. VLICH, W. NESPITAL, Z. Physik. Chim., (A) **165,** 294 (1933).
8. R. A. ROBINSON, D. A. PEAK, J. Phys. Chem., **39,** 1125 (1935).
9. R. C. MEHROTA, J. Ind. Chem. Soc., **30,** 585 (1953).
10. V. G. SHINER, JR., D. WHILTAKER, J. Amer Chem. Soc., **87,** 843 (1965).
11. V. J. SHINER, JR., D. WHILTAKER, V. P. FERNANDEY, *ibid.*, **85,** 2318 (1963).
12. T. N. HUCKERBY, J. G. OLIVER, G. J. WORRALL, Chem. Commun., 1968, 918.
13. R. C. MEHROTA, A. MEHROTA, Proc. Ind. Nat. Sci. Acad., in press.
14. M. R. TRUTER, C. G. PEDENSON, Indevour, **30,** 142 (1971).
15. M. M. AGARWAL, Ph. D. Thesis, University of Rajasthem, 1968.
16. S. GOVIL, P. N. KAPOOR, R. C. MEHROTA, unpublished work.
17. N. V. LIDGWICK, F. M. BREWER, J. Chem. Soc., 1926, 2379.
18. D. BRIGHT, A. J. KOLOMBOS, G. H. W. MILBURN, R. S. NYHOLM, M. R. TRUTER, Chem. Commun., 1970, 49.
19. D. BRIGHT, G. H. W. MILBURN, M. R. TRUTER, J. Chem. Soc. (A), 1971, 1582.
20. M. R. TRUTER, „Structure of Organic Complexes with Alkali Metal Ions" Structure and Bonding, Vol. 16, Springer-Verlag, 1973.
21. R. C. MEHROTA, J. Ind. Chem. Soc., **31,** 85 (1934).
22. J. G. OLIVER, G. J. WORRALL, J. Chem. Soc. (A), 1970, 845.
23. R. C. MEHROTA, M. M. AGARWAL, Chem. Commun., 1968, 469.
24. R. C. MEHROTA, M. M. AGARWAL, A. MEHROTA, Synth. Inorg. Organometal. Chem., **3,** 181, 407 (1973).
25. A. MEHROTA, Ph. D. Thesis University of Rajastham, 1971.
26. R. C. MEHROTA, A. MEHROTA, Ind. J. Chem., **10,** 532 (1972).
27. R. C. MEHROTA, G. D. VERMA, J. Chem. Soc., 1960, 2966.
28. R. C. MEHROTA, J. M. BATWARA, U. D. TRIPATTI, *ibid.* (A), 1967, 991.
29. A. MEHROTRA, R. C. MEHROTRA, Chem. Commun., 1972, 189.
30. J. G. OLIVER G. J. WORRALL, J. Chem. Soc. (A), 1970, 1389.
31. W. FIEGGEN, H. GERDING, N. M. M. NIBBERING, Rec. Trav. Chim., **87,** 377 (1968).

Fordította: RÁBAI GYULA

Kémiai Közlemények 45. kötet 1976 p. 207—218

A SZINTÉTIKUS POLIPEPTIDEKBEN VÉGBEMENŐ SZERKEZETI ÁTALAKULÁSOK TANULMÁNYOZÁSA TERMODINAMIKAI SZEMPONTBÓL

F. E. KARASZ

(Department of Polymer Science and Engineering University of Massachusetts, Amherst, Mass. 01002 USA)

Érkezett: 1975. május 22-én

Bevezetés

A biológiában két évtizeddel ezelőtt azon két kulcsfontosságú folyamat, mely molekuláris szinten bizonyos részleteiben érthetővé vált, a gén replikáció és a protein denaturáció volt. Mindkét folyamat makromolekulák részvételével végbemenő egy vagy több szerkezeti változást foglal magába. A rendezett és a rendezetlen forma között végbemenő változások a természetben igen „cooperatív"-ak, másszóval a folyamat bekövetkezik egy szűk hőmérsékletintervallumon belül, vagy más egyéb külső tényezők hatására. Tekintettel a szóbanforgó rendszerekre, a rendezett és rendezetlen átalakulások egydimenziójúak. Ilymódon érthetővé válik, hogy fizikai-kémiai szempontból a fehérje denaturáció felfogható, mint egy elmosódott, elsőrendű, egydimenziójú fázisátalakulás. A leegyszerűsítés nyilvánvaló, bár egy ilyen általános megfogalmazás hasznos, és ennek finomítása csak a probléma sokkal részletesebb tanulmányozása esetén szükséges [1].

Az előzőekben ismertetett molekuláris biológiai folyamatok megvalósítása két további a tárgyhoz tartozó lépéshez vezet, az ilyen folyamatok statisztikai mechanikai leírásának kifejlesztéséhez, teljesen kihasználva a modellből adódó matematikai egyszerűsítéseket [2] másodszor a lehetőségek felismerése az α-aminosav kopolimerek könnyű szintetizálására, melyek kémiailag hasonlóak a fehérjékhez, vagyis nagymolekulasúlyúak és az oldalláncok variációja véges [3]. Azt találták, hogy számos szintetikus polipeptid oldatban rendezett szerkezetet vesz fel — az ismert α-helix általában a legtöbb fehérjében megtalálható — és mivel ezen szerkezetek megfelelő külső paraméter megváltozásával — hőmérséklet, pH, oldószer stb. — szétrombolhatók, rendezetlen szerkezet („random coil") jön létre. Ily módon, a fehérjék denaturálódását modellező rendszerek állnak rendelkezésünkre.

Valóban, a szintetikus polipeptidekben végbemenő szerkezeti átalakulások tanulmányozása bizonyos előnyöket rejt magában a természetben előfor-

* Az Osztályelőadóülésén (1974. nov. 5.) elhangzott előadás nyomán.

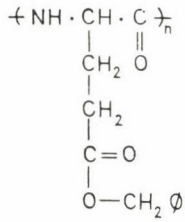
duló peptidek összehasonlító tanulmányaihoz viszonyítva, melyek a következők: teljes reverzibilitás sok cikluson keresztül, a makromolekula egyik szerkezetből a másikba történő lényegében teljes átalakulása, a molekulasúly hatás, továbbá az oldallánc szerkezet hatásának szisztematikus meghatározhatósága az átalakulás folyamán. Ilymódon lehetővé válik, az oldalcsoportok megfelelő megválasztásán keresztül az olyan polipeptid szintézis, amely a kívánt jelenségeket mutatja. Az α-helix geometriai struktúrájából, és számos egyéb megfontolásból már a kutatások kezdetén világossá vált, hogy a peptid gerinc mentén az egységek között levő hidrogénkötés fontos szerepet játszik a rendezett szerkezet stabilizációjában, és hogy ezek, továbbá egyéb nem-kovalens egymásrahatások melyek a polipeptid gerinc és az oldalcsoportok között jönnek létre, tanulmányozhatóvá válnak ilyen rendszerekben.

Ilymódon a szerkezeti (helix-coil) átalakulás sok szempontból érdekessé vált az elmúlt 20 évben, és e jelenségekkel számos irodalmi közlemény foglalkozott [1].

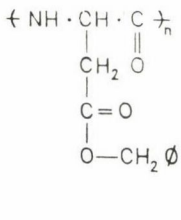
A „helix-coil" átalakulás termodinamikája

Ebben a fejezetben főleg termodinamikai szempontból foglalkozunk a szerves oldószerekben oldható homopolipeptidek „helix coil" átalakulásával. Ismeretes, hogy ilyen rendszerekben a szerkezeti átalakulás legkönnyebben a hőmérséklet vagy az oldószer típusának megváltoztatásával előidézhető. Az oldószerek két csoportba oszthatók, azok amelyek képesek kapcsolatba lépni a polipeptid lánccal a „random coil" konfigurációban, rendszerint egy peptid-oldószer hidrogén kötés képzésén keresztül, ilymódon csökkentve a helix stabilitását és azok, amelyek indifferensek az oldat szerkezetére. Az oldószerek két típusát aktív, illetve inert oldószernek nevezzük.

A két polipeptid szerkezete, melyet meglehetős alapossággal tanulmányoztunk az alábbiakban láthatók.



poli-γ-benzil-L-glutamát
(PBG)

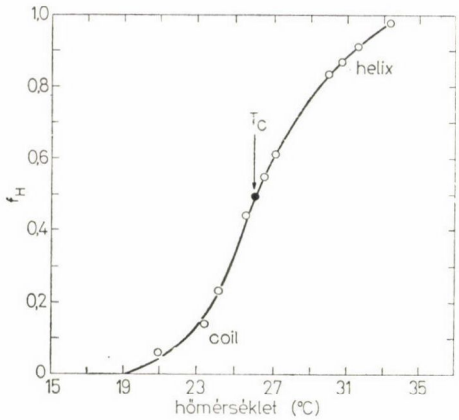


poli-β-benzil-L-aspartát
(PBA)

Megállapítást nyert, hogy a két polimer oldalláncában levő minimális különbség ellenére a viselkedésük jelentősen különbözik egymástól a megfelelő α-helix stabilitása tekintetében, aktív oldószer jelenlétében. Például

szobahőmérsékleten a PBA α-helixnek a szétszakadásához 6 mól % diklórecetsav (DCA) koncentráció szükséges, míg a sokkal erősebb PBG α-helixnél ehhez 70 mól % DCA kell jelen legyen az oldószerkeverékben [6].

Az interpeptid hidrogénkötések, mint α-helix stabilizálók természetesen érzékenyek a termikus szakításra is, bár ellentétben az elvárttal, a rendszer hőmérsékletének növelése elősegíti a helikus szerkezet képződését a „coil"



1. ábra. Poly-γ-benzyl-α-glutamate (PBG) 75 : 20 térfogatszázalékos diklórecetsav és 1,2-diklóretán (DCA—DCE) oldószerkeverékben. A helikus frakció, az f_H változás látható a hőmérséklet függvényében. Az adatokat 589 nm-en optikai forgatóképesség méréssel nyerték

struktúra rovására. Ezek az úgynevezett inverz termikus átalakulások az oldat—oldószer rendszernek tulajdoníthatók: mégpedig az előző rendszerben az entrópia csökken a rendezett szerkezet kialakulásával, míg entrópia nyereség lép fel az aktív oldószer „coil" formáról való „deszorpciójakor".

A „helix-coil" átmenet tanulmányozásának egy fontos állomása volt a helix frakció f_H megbecsülésére kialakított módszerek, úgymint az optikai rotációs diszperzió mérés vagy még az optikai forgatóképesség mérés egy meghatározott hullámhosszon [7]. Ilymódon lehetséges az átmenet követése egy egyszerű polarimetriás meghatározással. Az f_H mérése, mint a hőmérséklet függvénye (1. ábra) lehetővé teszi a van't Hoff-entalpia, a ΔH_{VH} számítását. Ez a mennyiség megfelel az átalakulás „cooperativitásának" és szerkezet függő.

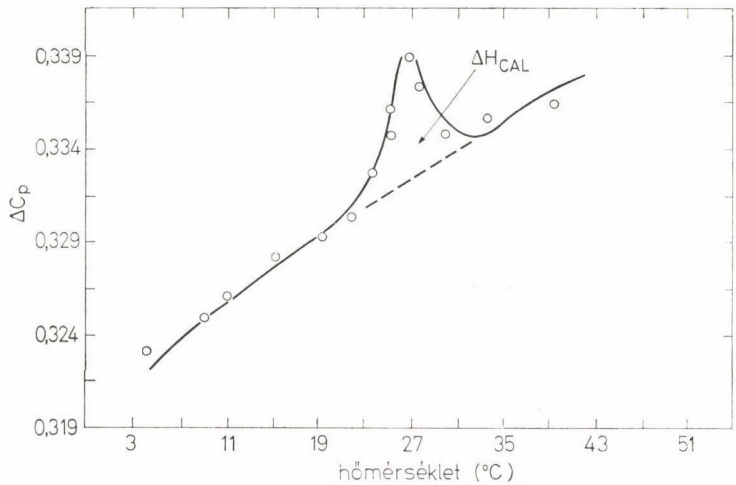
A Zimm és Bragg-összefüggés figyelembevételével ezen kapcsolat a következőképpen írható

$$\sigma^{1/2} = \frac{\Delta H_{\text{cal}}}{\Delta H_{VH}},$$

ahol ΔH_{cal} az egy peptid egységre vonatkoztatott kalorimetriás hőmennyiség, a σ egyenlő $\frac{1}{\bar{n}^2}$ ahol $\bar{n}$ a peptid egységek átlagos száma a helikus formában,

az átmenet felezési pontján, azaz az $f_H = 0{,}5$-nél. σ-ra a jellemző érték 10^{-4} nagyságrend.

Kezdetben σ értékét az átmenetben észlelt molekulasúly hatás mérésekből nyerték, de kívánatossá vált, a ΔH_{cal} érték kísérleti meghatározása, és így a σ követlen kiszámítása. A feltételezett mechanizmus magába foglalja a hidrogén kötés interakciókat, így a ΔH_{cal} az 1 kcal/egység nagyságrendű vagy kevesebb lenne. Mivel a méréseket olyan híg oldatban célszerű kivitelezni, amilyen hígítás csak lehetséges — a polipeptid koncentráció nem több mint



2. ábra. 2%-os PBG oldat hőkapacitás változása a hőmérséklet függvényében (az oldószer összetétel 75/25 térfogatszázalék DCA—DCE volt)

2—3% — kiszámítható, hogy a ΔH_{cal} érték mérése — bár elvileg nem különbözik az olvadáshő meghatározástól — szokatlanul nagyérzékenységű műszerezettséget igényel. 1964-ben e dolgozat szerzője és munkatársai rendelkezésére állt egy nagy érzékenységű, széles hőmérséklettartományban használható, adiabatikus kaloriméter, melyet szilárd halmazállapotú szintetikus polimerekben végbemenő átalakulások hőeffektusának mérésére terveztek. Ezzel a berendezéssel történt az első ΔH_{cal} érték mérése, poly-γ-benzyl-α-glutamátra PBG (2. ábra) [10]. Ezzel egyidejűleg és függetlenül, ACKERMANN és mtsai, egy iker adiabatikus kaloriméter segítségével — melyet ebben az esetben elektrolitoldatok hőkapacitásának mérésére terveztek — lényegében azonos rendszerre azonos eredményeket mértek [11]. Végül, körülbelül ugyanebben a periódusban PRIVALOV és mtsai a proteinek szerkezeti változását vizsgálták szokatlan érzékeny DTA berendezéssel [12].

Ily módon megállapítható volt, hogy ΔH_{cal} meghatározható — bár bizonyos nehézséggel — a megfelelő polipeptid oldat hőkapacitásának, mint a

hőmérséklet függvényének mérésén keresztül [13]. Valamivel később egy hasonló alternatív közelítést fejlesztettek ki, amikor is az átalakulást mérik olymódon, hogy ezen változást az oldószer összetétel változtatással idézzük elő. Ezek az ún. izoterm oldószer titrálási kísérletek. Elvégezhető közvetlenül egy megfelelő kaloriméterben, vagy van még egy másik változat, a száraz polipeptid oldáshőjének mérése szisztematikusan változtatott oldószer összetételben [14]. A ΔH_{cal} mérésére kifejlesztett egyéb módszereket a későbbiek folyamán még tárgyalni fogjuk.

Fázishatárok

Már az előzőekben említést nyert, hogy egy állandó oldószer összetételnél a hőmérsékletnövekedés a „coil"-ből a „helix"-be történő átalakulást idézi elő. Azt is bemutattuk már, hogy az átmenet hőmérséklete a T_c maga is erősen függ az oldószer összetételétől, növekszik az aktív oldószer mólfrakciójának növekedésével [15]. Ezek az adatok megengedik a fázisdiagram megszerkesztését — mely hasonlóan a szilárd—folyadék és a szilárd—szilárd átalakulásokhoz — ábrázolva a T_c-t, mint az X_A függvényét. 1959-ben már kimutatták, hogy bár egy inverz termikus átalakulás, melyet szerves oldószerben oldódó polipeptid rendszereknél figyeltek meg majdnem állandó, termodinamikailag szükséges, hogy a „normal helix"-ből „coil"-ba történő átmenet valamivel magasabb hőmérsékleten játszódjék le [16].

A két átmenet összefüggése évek óta tisztázatlan, kísérletileg sem tudtak előidézni ilyen átmenetet, annak ellenére, hogy a PBG-t különböző oldószerekben vizsgálták magas hőmérsékleten [17].

A legutóbbi időben a szerzők bemutatták, hogy polipeptid-aktív/inert oldószer rendszerekre a komplett fázishatárok számíthatók azon egyenletek felhasználásával, amelyet a már ismertetett — leegyszerűsített modellre írtak fel [18]. A teljes „helix coil" átmenet két lépésként írható fel:

$$\ldots\ HHHCCC\ldots. \rightleftarrows \ldots.HHCCCC\ldots.$$

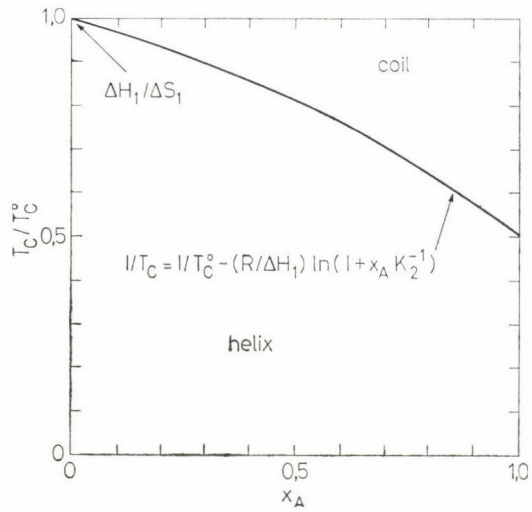
$$\ldots.CCCC\ldots. + A \overset{I}{\rightleftarrows} \ldots.CCCC.\ldots$$

$$\begin{matrix} & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & \\

kötődését a rendezetlen lánchoz. Ebből a modellből nyert egyenletek a következő paramétereket tartalmazzák: az egyensúlyi állandókat, K_1 és K_2, melyek kapcsolatban vannak az (1)-es, (2)-es egyenletekkel, az A az aktivitás az oldószerkeverékben és a T az a hőmérséklet. A két egyensúlyi állandó felbontható a továbbiakban az entalpia, és entrópia tagokra, ΔH_1 és ΔH_2, ΔS_1 és ΔS_2-re. Ezen paraméterek felhasználásával az alábbi centrális egyenlet származtatható

$$RT \ln s = -(\Delta H_1 - T\Delta S_1) - RT \ln\{1 + x_A \exp[(\Delta H_2 - T\Delta S_2)/RT]\} \quad (3)$$

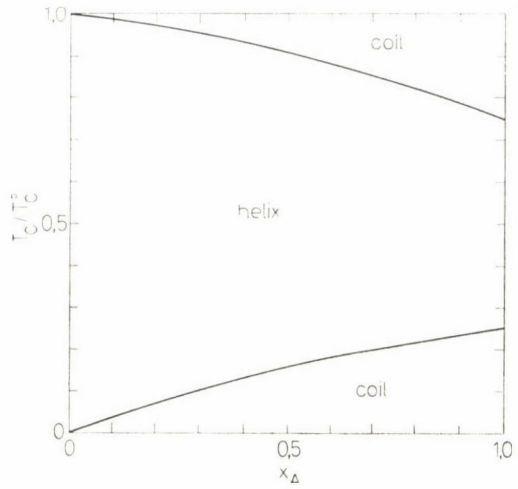
coil egységek között az A aktivitás, mely az X_A mólfrakcióval megközelíthető. A fázishatárok, azaz a T_c görbék, mint a X_A függvénye kiszámítható a (3)



3. ábra. Biner aktív/inert oldószer rendszerben polipeptidre kiszámított fázisdiagram, mely a redukált átmeneti hőmérsékletet mutatja az aktív oldószer mólfrakciójának függvényében $|\Delta H_1| < |\Delta H_2|$ feltétel esetén

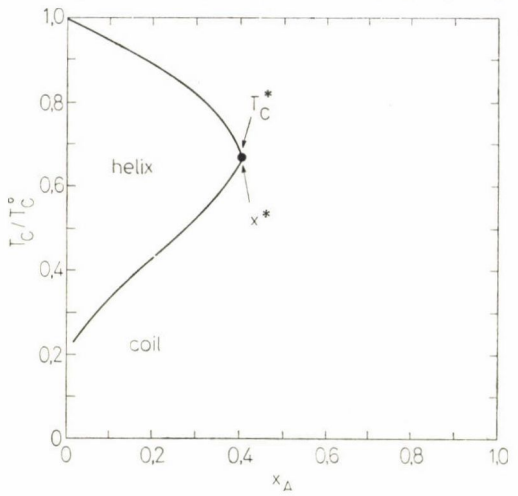
egyenlet megoldásával T-re, mint az X_A függvényre, az $s = 1$-re, vagyis a $T = T_c$ feltételek mellett.

A számított fázisdiagramok alapvetően két csoportba sorolhatók a $\Delta H_1 \times \Delta H_2$ viszonytól függően. Abban az esetben, ha $|\Delta H_1| \geq |\Delta H_2|$ egy fázishatár figyelhető meg, amely elválik egy alacsony hőmérsékletű hélikus fázishatárterületre a magasabb hőmérsékletű coil fázistól (3. ábra). A $|\Delta H_1| < |\Delta H_2|$ esetben egy kevéssé komplikáltabb helyzettel állunk szembe, a fázis határnak két ága van, elválasztva a hélikus tartományt az alacsony hőmérsékletű tartománytól, amelyben a „coil" fázis az uralkodó. Az előző tartományban a nagy C frakció A-val van feltöltve, amíg a magas hőmérsékletű „coil"-nál



$$T_C^* = \Delta H_1/(\Delta S_1 - R \ln(\Delta H_2/(\Delta H_1 + \Delta H_2)))$$

$$x_A^* = -\Delta H_1/(\Delta H_1 + \Delta H_2) \cdot \exp -(\Delta H_2 - T_C^* \Delta S_2)/RT_C^*$$



4. ábra. $|\Delta H_1| < |\Delta H_2|$ feltétel esetén kiszámított fázishatárok

a kötés kismértékű (4a ábra). A paraméterek értékeinek bizonyos kombinációjában a fázishatár két ága egyesül és egy zárt hurkot képez (4b ábra). Az utóbbi helyzet akkor alakul ki, amikor erősen kötődő *A* oldószert használunk.

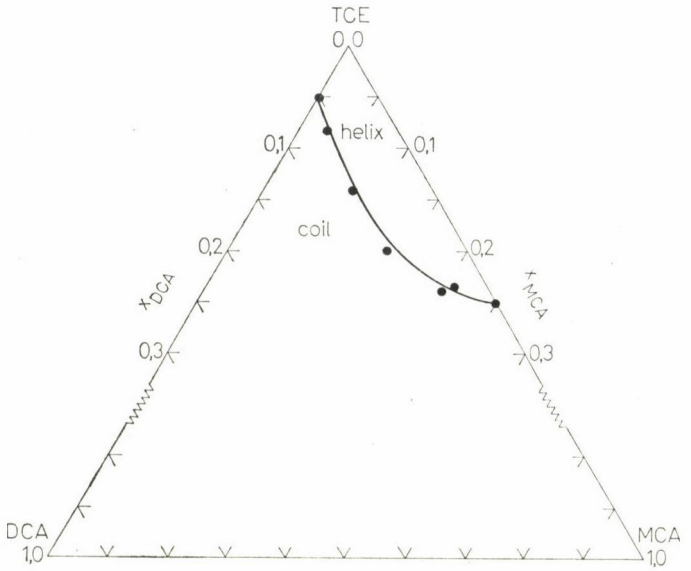
Ebből a modellből származó eredmények és különösen a számított fázishatárok megvilágítják a T_c oldószer függését, az inverz termikus átalakulást, és számos a polipeptideknek oldószerkeverékben lejátszódó „helix coil" átalakulás kísérletileg megfigyelt tulajdonságait. Például a legtöbb tanulmá-

nyozott rendszerben az aktív oldószer az erősebben kötődő típus, ez az eset látható a 4a vagy a 4b ábrákon, ilyenkor a kísérletileg hozzáférhető hőmérséklettartomány kb. 0—100 °C között van, amely egybeesik a fázishatár alsó tartományával, azaz azzal a tartománnyal, ahol a $dT_c/dx > 0$. Ezért inverz termikus átmenet figyelhető meg. Ha ezekben a rendszerekben „gyengébb" aktív oldószert használnánk a T_c depresszió túl kicsi lenne ahhoz, hogy észlelni lehetne. Ilyen körülmények között magasabb hőmérsékleten lejátszódó „helix coil" átmenet valóban előrelátható, de a kísérleti problémák miatt nem észlelhető, tekintettel a magas hőmérsékleten lejátszódó polimer degradációra, oldószer párolgásra etc. Bár ezt a vizsgált polipeptid helix belső stabilitása határozza meg, azaz a helix T_c értéke, nem hígított inert oldószerben, amikor is $X_A = 0$. Már az előzőkben megállapítást nyert, hogy az ismert „gyenge" polipeptidre a PBA-ra mindkét [19] a normál és az inverz átalakulás — a használt oldószer rendszertől függően — kísérletileg megfigyelhető volt. A magyarázat erre ismét a gyengébb és erősebben aktív oldószerben keresendő, mivel az első esetben a 3. ábrán, míg a második esetben a 4a vagy a 4b ábrán feltüntetett fázisdiagramok írják le a helyzetet. Így ha a T_c elég alacsony (de még természetesen szobahőmérséklet felett van), akkor a normál átmenet — melyet a 4a vagy a 4b ábra reprezentál — figyelhető meg. Ebből a megfontolásból kiindulva mostanában sikerült bemutatnunk, hogy az oldószer típusának és összetételének gondos megválasztásával olyan körülmények találhatók a PBA esetében, amikor is 0—100 °C hőmérsékletintervallumon belül mindkét: az inverz és a normál átmenet is mérhető [20].

Az előzőekben tárgyalt polipeptidek esetében a T_c° érték relatív alacsony hőmérséklettartományba esik, úgy 155 ± 5 °C körül. Ez a felismerés az elmélet további módosítását és az eredeti modell bizonyos feltételeinek korrigálását teszi lehetővé. Például a legutóbbi elképzelés szerint a klórozott szénhidrogének az aktív inert oldószer keverékben ténylegesen mint inert komponens viselkednek. Termodinamikailag ez azt jelenti, hogy az adott polipeptid-oldószer rendszerre a fázishatárok egybeeshetnek, ha az alkalmazott inert oldószert figyelmen kívül hagyjuk. A PBG esetében már bemutatást nyert, hogy nem ez az eset forog fenn [16], de fel kell tételeznünk, hogy ezért az inert oldószer aktivitási koefficiensének elhanyagolása a felelős. Ebből a szempontból a PBA különböző inert oldószerekben való T_c° értékeinek mérése a döntő. A mi előzetes eredményeink azt mutatták, hogy az inert oldószerek is kismértékű aktivitással bírnak, amelyet különböző indifferens oldószerekben nyert T_c° értékek szórása mutat. Ezen interakciónak durva mértéke a T_c° depresszió és az „aszimptotikus" T_c° értékek közötti eltérésben adható meg. Ilyen esetekben a peptid—oldószer interakció formálisan értelmezhető úgy, hogy A_1 és A_2 aktív oldószer verseng a polimer lánc mentén levő „C" helyekért. Az alapelmélet, melyet a (3) egyenlet fejez ki, az előbbiek figyelembevételével módosítást nyert, és a PBG átalakulás oldószer rendszerekben sok esetben kísérletileg tanulmá-

nyozott. Általánosítva, ha egy harmadik ténylegesen inert oldószer is jelen van, a terner fázis diagramokban egy izoterm szekció ekvilaterális háromszög ábrázolása a megfelelő, 5. ábra [21].

Az elmélet egyéb közelítését különböző aktív oldószerek használatával lehet vizsgálni. A T_C° hőmérséklet $\frac{\Delta H_1}{\Delta S_1}$ hányadossal egyenlő és ezek entalpia és entrópia paraméterek, melyek természetesen szintén jellemzőek az adott polipeptidre; ily módon származtatott értékeknek függetlennek kellene lennie



5. ábra. Három komponensű fázisdiagram izoterm szakasza (két aktív és egy inert oldószer) PBG, diklórecetsav, monoklórecetsav és 1,1,2,2-tetraklóretánban. A pontok kísérleti adatok és a vonal a kifejlesztett elmélet szerinti legjobb közelítést mutatja

az aktív oldószer rendszertől is, amelyben a kísérleti adatokat nyertük. Két teljesen eltérő aktív oldószerben diklórecetsavban és 1,3-diklór-1,1,3,3-tetrafluorpropán-2,2-diol-ban PBG-re kapott kísérleti eredmények nagymértékben alátámasztották ezt az állítást [22, 23]. Az a problémakör, hogy adott aktív oldószer esetén a polipeptidre az oldatcsoportok milyen hatással vannak, még nem képezte vizsgálat tárgyát.

Mivel a különböző típusokban a hidrogénkötés képződése igen nagy jelentőséggel bír további információ nyerése céljából, izotóp helyettesítési kísérletet végeztek. A polipeptid labilis amid hidrogénjét deutériummal helyettesítve az átmeneti hőmérsékletben lényeges változás jött létre [24], de a jelenség magyarázata meglehetősen bonyolult, mivel az alkalmazott aktív

oldószer, jelen esetben a diklórecetsav szintén deutériummal van helyettesítve [25, 26].

Bizonyos egyszerűsítés érhető el nem protonos aktív oldószerek alkalmazásával, és egy esetben, amikor ezen technikát alkalmazták, a PBA átmeneti hőmérsékletében változás nem volt észlelhető [27]. További vizsgálatok vannak folyamatban annak megállapítására, hogy adott polipeptid esetében a főlánc és az oldalcsoportok hidrogénkötései milyen módon járulnak hozzá a makromolekula stabilitásához. Az alapfeltételezés, hogy az oldalcsoportok közötti interakciókat a főlánc α-amino csoportjaiban levő hidrogén deutériummal történő helyettesítése [28] nem befolyásolja.

Kísérleti megfontolások

Az előbbiekben ismertetett elméleti váz négy paramétert tartalmaz, melyek közül kettő a polipeptid függvénye, míg a másik kettő függ az aktív oldószertől és (valószínűleg) a polipeptidtől is. Ezeknek a paramétereknek az ismerete lehetővé teszi a fázishatárok és a „helix coil" átalakulás egyéb termodinamikai jellemzőinek kiszámítását. Természetesen kívánatos, hogy a folyamatot megfordítsuk, és ezeket a paramétereket a kísérleti adatokból határozzuk meg. Elvileg ez kivitelezhető lenne egyedül a fázishatárok meghatározásából, de ez az eljárás nem vezet megbízható eredményekhez és a gyakorlatban az átmenet entalpia értéke, mint a hőmérséklet függvénye szükséges. A kalorimetriás hő a ΔH_{cal} a következők szerint adható meg [18]:

$$\Delta H_{\text{cal}} = \Delta H_1 + F_c \Delta H_2$$

ahol F_c a coil egységek frakciója, mely A-hoz kötődik az átmenet középpontjában. F_c és ezért ΔH_{cal} a T_c függvénye. A ΔH_1, ΔH_2, ΔS_1 és ΔS_2 kiszámítására eljárások, melyek függnek az entalpia és fázishatár adatoktól rendelkezésre állnak, és egy különleges esetre kidolgozást nyertek [18].

A ΔH_{cal} érték meghatározása fontos szerepet játszik a helix-coil átmenet részleteinek a tisztázásában. Az első kísérletekben használt technikák számos hátránnyal rendelkeznek: összetett műszerezettséget igényelnek, adatok gyűjtése lassú és talán nem megfelelően pontos és a minta előteremtése gyakran nehéz.

Sokat ígérő alternatív közelítés a kereskedelmileg rendelkezésre álló differenciál scanning calorimeter (DSC) használata [29, 30]. Ez a műszer kis átalakítással megfelelően érzékennyé tehető ΔH_{cal} érték mérésére. Legutóbb például a Perkin—Elmer DSC-2 használtuk PBG számos oldószerben történő átmeneti entalpia értékeinek mérésére [31, 33]. A meghatározás pontossága $\pm 5-10\%$ és a vizsgált polipeptid mennyiség három nagyságrenddel kisebb volt az előzőekben alkalmazottnál.

Összefoglalva, jelenleg számos kísérleti kalorimetriás technika áll rendelkezésünkre a ΔH_{cal} direkt meghatározására, úgy mint:

a) az oldat hőkapacitásának mérése konstans oldószer összetétel mellett megfelelő hőmérséklet intervallumon belül, klasszikus adiabatikus vagy kereskedelmi scanning típusú készülékeket használva,

b) a polipeptid filmek oldáshőjének mérése izoterm körülmények között vagy polipeptid oldatok keveredési hőjének mérése hővezetési mikrokalorimeter felhasználásával. Az eredményeket az előbbiekben felsorolt módszerek $\pm 5-10\%$ pontossággal szolgáltatják. A ΔH_{cal} értéke természetesen független a méréstechnikától, de meg kell jegyezni, hogy bizonyos eltérések adódhatnak abból kifolyólag, hogy a szerkezeti átalakulás az adott polipeptid esetében nem teljes. Azt is meg kell említeni, hogy nem kalorimetriás technikák is ismeretesek ΔH_{cal} mérésére [35]. Ezek lényegében f_H értékében a hőmérséklet vagy oldószer összetétel hatására bekövetkező változás mérésén alapulnak, mint a polipeptid mólsúly függvénye. A két típusú méréssel nyert eredmények között jó egyezés van.

A jövő kilátásai

Az előzőekben bemutattuk, hogy a szintetikus polipeptidek szerkezeti változásának tanulmányozása sok szempontból érdeklődésre tarthat számot, az ilyen jellegű vizsgálatok alapmotívuma az a törekvés, hogy a természetben előforduló analógokról, azaz a fehérjékről szilárdfázisban és oldatban további információt nyerjünk. Így a polipeptidekben levő α-helix szisztematikus tanulmányozása, mint az oldalláncok kémiai struktúrájának függvénye szükségesnek látszik. Már eddig is bemutatást nyert, hogy az oldalláncokban levő meglehetősen kis változások eléggé alapos hatást fejtenek ki T_c°-értékére vagy ΔH_1-re és ΔS_1-re [18]. Előreláthatólag folytatni fogjuk a homopolipeptidek struktúrájának, szisztematikus változtatása alapján kapott adatok feldolgozását, és a következő szint a közeljövőben a jól definiált kopoli-α-aminosavak összehasonlító tanulmányai lesznek. Azt reméljük, hogy ily módon már lehetséges lesz a heteropoli-α-aminosavak szerkezeti tulajdonságait mint az őt felépítő egységek összetételének, sorrendjének és környezetének függvényét előre megmondani.

*

A szerző kifejezi köszönetét az elmúlt 10 év alatt ezen a területen vele együttműködő munkatársainak, akik a következők voltak: J. M. O'Reilly, H. E. Bair, A. Kagemoto, P. Dubin, G. Gajnos, R. McKnight, J. Simon és D. Lu. Továbbá köszönetünket fejezzük ki a National Science Foundationnak a folyamatos anyagi támogatásért.

Összefoglalás

Szerző a szintetikus polimerekben végbemenő „helix coil" átmenet termodinamikájával és az átmenet feltételezett mechanizmusáról ad tájékoztatást.

Summary

The thermodynamics of the „helix coil" transition which occurs in synthetic polymers is dealt with, and the mechanism suggested for this transition is presented.

IRODALOM

1. *Structural Chemistry and Molecular Biology*, A. RICH and N. DAVIDSON, Eds., W. H. FREEMAN and Co., San Francisco, 1968; *Poly- -Amino Acids*, G. D. FASMAN, Ed., M. DEKKER, New York, 1967; N. LOTAN, A. BERGER and E. KATCHALSKI, Ann. Rev. Biochem., **42**, 869 (1973).
2. *Theory of Helix-Coil Transitions in Bioppolymers*, D. C. POLAND and H. A. SCHERAGA, Academic Press, New York, 1970.
3. *Synthetic Polypeptides*, C. H. BAMFORD, A. ELLIOT, and W. E. HANBY, Academic Press, New York, 1956.
4. E. R. BLOUT and R. H. CARLSON, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1259 (1958).
5. Y. HAYASHI, A. TERAMOTO, K. KAWAHARA and H. FUJITA, Biopolymers, **8**, 403 (1969).
6. P. DOTY and J. YANG, J. Am. Chem. Soc., **78**, 498 (1956).
7. W. MOFFITT and J. T. YANG, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S., **42**, 596 (1956).
8. B. H. ZIMM and J. K. BRAGG, J. Chem. Phys., **31**, 526 (1959).
9. B. H. ZIMM, P. DOTY and K. ISO, Proc. Natl. Acad. Sci., U.S., **45**, 160 (1959).
10. F. E. KARASZ, J. M. O'REILLY and H. E. BAIR, Nature, **202**, 693 (1964).
11. T. ACKERMANN and M. RUTERJANS, Zeit. Phys. Chem., **41**, 116 (1964).
12. P. L. PRIVALOV et. al., Dokl. Akad. Nauk., USSR, **156**, 951 (1964).
13. F. E. KARASZ and J. M. O'REILLY, Biopolymers, **3**, 241 (1965).
14. A. KAGEMOTO and R. FUJISHIRO, Makromol. Chem., **114**, 139 (1968); G. GIACOMETTI and A. TUROLLA, Zeit. Phys. Chem., **51**, 108 (1966).
15. F. E. KARASZ and J. M. O'REILLY, Biopolymers, **5**, 27 (1967).
16. L. PELLER, J. Phys. Chem., **63**, 1194 (1959).
17. J. S. FRANZEN, J. B. HARRY and C. BOBIK, Biopolymers **5**, 193 (1967).
18. F. E. KARASZ and G. E. GAJNOS, J. Phys. Chem., **77**, 1139 (1973).
19. T. NORISUYE, K. MISUMI, A. TERAMOTO and H. FUJITA, Biopolymers **12**, 1533 (1973).
20. R. P. MCKNIGHT and F. E. KARASZ, Macromolecules, **7**, 143 (1974).
21. D. LU and F. E. KARASZ, to be published.
22. G. E. GAJNOS and F. E. KARASZ, J. Phys. Chem., **76**, 3464 (1972).
23. J. SIMON, G. E. GAJNOS and F. E. KARASZ, Analytical Calorimetry, **3**, (in press).
24. F. E. KARASZ and J. M. O'REILLY, Biopolymers, **4**, 1015 (1966).
25. F. E. KARASZ and J. M. O'REILLY, Adv. in Chem. Series, **63**, 180 (1967).
26. F. E. KARASZ and J. M. O'REILLY, Studia Biophysica, **4**, 69 (1967).
27. P. DUBIN and F. E. KARASZ, Biopolymers, **11**, 1745 (1972).
28. G. E. GAJNOS and F. E. KARASZ, in press.
29. A. KAGEMOTO and F. E. KARASZ, Analytical Calorimetry, **2**, 147 (1970).
30. R. P. MCKNIGHT and F. E. KARASZ, Thermochimica Acta, **5**, 339 (1973).
31. J. SIMON and F. E. KARASZ, Thermochimica Acta, **8**, 97 (1974).
32. J. SIMON and F. E. KARASZ, Proceedings of the VIth ICTA, Budapest, 1974 (in press).
33. J. SIMON, G. E. GAJNOS and F. E. KARASZ, Polpmer J. (Japan) (to be published).
34. F. E. KARASZ and G. E. GAJNOS, Biopolymers, **13**, 725 (1974).
35. N. SAYAMA, K. KIDA, T. NORISUYE, A. TERAMOTO and H. FUJITA, Polymer J., **3**, 538 (1972).

Fordította: SIMON JUDIT

Kémiai Közlemények 45. kötet 1976 p. 219—236

SZINTETIKUS SEMLEGES KATION HORDOZÓANYAGOK*

D. Amman, R. Bissig, Z. Cimmerman,[1] U. Fielder,[2] M. Güggi, W. E. Morf, M. Oehme, H. Osswald, E. Pretsch és W. Simon[3]

(Swiss Federal Institute of Technology Department of Organic Chemistry Zurich, Switzerland)

Érkezett: 1975. augusztus 15-én

Az ionszelektív elektródok tématerületén kifejtett újabb erőfeszítések egyrészt az elektródok működésével kapcsolatos membránfolyamatok alapvető megismerésére [1—7], másrészt a rendelkezésre álló elektród rendszerek újabb alkalmazásainak kifejlesztésére [3, 5—8], harmadsorban új ionszelektív érzékelők [3], [5—7] tervezésére irányultak.

A különböző típusú, napjainkban ismert ionszelektív membrán elektródok a következőképpen osztályozhatók (továbbá lásd még [6]):

a) *Szilárd-membránok* (szilárd ioncserélő mátrix)
— homogén: üveg kristály
kristály membrán
— heterogén: kristályos anyagok inert mátrixban
b) *Folyadék membránok* (mozgékony ioncserélő mátrix)
— töltéssel rendelkező ligandum
— neutrális ligandum
c) *Speciális elektródok*
— gáz érzékelő elektródok
— enzim szubsztrátum elektródok

Az utóbbi néhány évben az új ionszelektív elektródok kifejlesztésével kapcsolatos munka egyrészt a speciális (gáz érzékelő) elektródok [9, 10], enzim szubsztrátum elektródok [11—13], másrészt a folyadék membrán elektródok [14—21] területén folyt.

Folyadék membránon érzékelők segítségével az ionszelektivitás széles tartománya érhető el. Ezekben az elektródokban, mozgékony ionszelektív réteg (pl. egy ionszelektív ligandum megfelelő oldószerben oldva) helyezkedik el a mintaoldat és az összehasonlító rendszer között, amint azt sematikusan

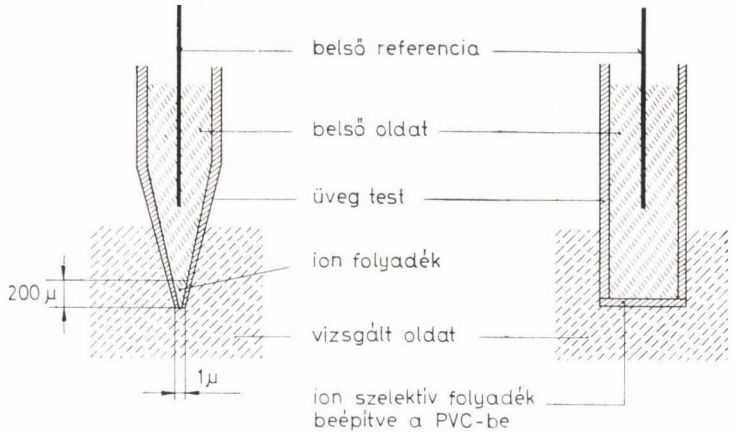
[1] Cím: Jugoslavenska Akademija Znanosti i Umjetnosti. Institut za Medicinska Istrazivanja i Medicinu Rada. 41000 Zagreb (Yugoslavija).

[2] Cím: Universiti of Lund. Department of Analitical Chemistry Chemical Center 22007 Lund (Sweden).

[3] Lásd szintén a IV. Lengyel Analitikai Kémiai Konferencián megtartott plenáris előadást, Warsaw, Poland, August 21—23. 1974.

* W. Simon előadása az Osztály előadóülésén, 1975. március 4-én.

mikroelektródok [22] és hagyományosabb ionelektródok esetében az 1. ábra mutatja. A mozgékony réteget oldószerrel impregnált PVC-be ágyazva, olyan nagy elektromos és mechanikai stabilitású rendszer nyerhető, hogy a belőle készített elektród életartalma hosszabb, mint egy év [21] (1. ábra). Mivel a folyadék membrán elektród miniatürizálása könnyen megvalósítható, valamint hogy ilyen mérőeszközök orvosbiológiai mérésekben történő alkalmazása kézenfekvő [23], alkáli- és alkáliföldfém kationok mérésére alkalmas ionszelektív ligandumok tervezésére tettünk erőfeszítéseket laboratóriumunkban.



1. ábra. A folyadékmembrán mikroelektród (22) és a PVC-elektród (21) sematikus képe

Egy membránelektródot tartalmazó elektrokémiai cella elektromotoros ereje — első közelítésben — a módosított Nikolsky-egyenlet segítségével írható le.

$$E = E_0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \left[a_i + \sum_{j \neq i} K_{ij}^{\mathrm{Pot}} (a_j)^{z_i/z_j} \right], \qquad (1)$$

ahol E a cella elektromotoros ereje,
E_0 az állandó referenciapotenciál,
a_i az I^{z_i} elsődleges ion mintaoldatban levő aktivitása,
a_j a J^{z_j} interferáló ion mintaoldatban levő aktivitása,
K_{ij}^{Pot} a szelektivitási állandó, jellemző az adott membránra
$\frac{RT}{F}$ a Nernst-faktor.

Ha a folyadékmembrán nem tartalmazza az egyértékű I^+ és J^+ kationokkal komplexet képező anyagokat, akkor a szelektivitási állandó — amely megmutatja, hogy az érzékelő hányszorosan érzékenyebb a J^+ ionokra, mint

a I^+ ionokra — a megfelelő kationok mintaoldat és membrán fázis közötti megoszlási hányadosainak k_j és k_i arányával közelíthető meg [14, 24, 25]:

$$K_{ij}^{\text{Pot}} = \frac{k_j}{k_i} \tag{2}$$

Kiváló szelektivitás érhető el a kationok között, ha a mérendő ionra nézve szelektív komplexképző anyagot inkorporálunk a membrán fázisba. Elektromosan semleges ligandumok esetében S, azonos töltésű kationokra a szelektivitás a következő lesz [14, 24, 25]:

$$K_{if}^{\text{Pot}} = \frac{k_j}{k_i} \cdot \frac{K_{js}}{K_{is}}. \tag{3}$$

Ahol K_{js} és K_{is} jelenti a ligandum S és a kationok közötti komplex képződési állandóját a membrán fázisban. A (3)-ban megadott szelektivitási faktor megfelel a cserereakció egyensúlyi állandójának (z = 1):

$$IS_n^{z+}(\text{membrán}) + J^{z+}(\text{oldat}) = JS_n^{z+}(\text{membrán}) + I^{z+}(\text{oldalt}). \tag{4}$$

Elektromosan töltött ligandumok S^- esetében az figyelhető meg, hogy a szelektivitási faktorok a (2) és a (3) egyenlet által adott határértékek között vannak (4), így az S^- komplexképzővel végbemő reakciókra jellemző hányados K_{js}/K_{is} által indikált szelektivitási sajátság nem aknázható teljesen ki a megfelelő érzékelők szelektivitásának biztosítására. A (3) egyenlet azonban azt mutatja, hogy neutrális ion-specifikus ligandumok (ion hordozók) membrán komponensként történő alkalmazásával különlegesen nagy szelektivitások érhetők el. Ez az oka annak, hogy a ligandumok tervezésére és szintézisére irányuló munkát ebben az irányban kezdtük meg.

Ahhoz, hogy egy ilyen fajta ligandum egy lipofil membránban fém kationokat átvivő anyagként viselkedjen, a következő fontos követelményeknek kell teljesülniük.

1. *Lipofilság.* A ligandumnak és a komplexnek megfelelően oldhatónak kell lenni a membrán fázisban.

2. *Mozgékonyság.* A komplex és a ligandum megfelelő mozgékonysága csak abban az esetben áll fenn, ha a vivőanyag mérete bizonyos határok között marad, de még megfelelő mértékben zsíroldható.

3. *Komplex képződési állandó* K_{is}. Az elektródválasz akkor lesz különösen szelektív I ionra, ha K_{ij}^{Pot} kicsiny [(1) egyenlet]. Ez igaz a $K_{is} \cdot k_{js} \gg K_{js} \cdot k_j$ esetben. Továbbá mind elméletileg, mind gyakorlatilag kimutatható [26], hogy kation válasz csak abban az esetben kapható, ha jelen van a komplexben nem kötött ligandum feleslege, azaz K_{is} értékének van egy felső határa.

Ha 1 M-os minta aktivitásértékig terjedő kation választ kívánunk elérni, akkor $K_{is} \cdot k_i$ határértéke egy körül van.

4. *Kinetika.* Megkívánt, hogy az ioncsere kinetika (lásd (4) egyenlet) a membránelektródtól megkíván válaszidőt lehetővé tegye.

A kemény kationokra nagy szelektivitással rendelkező komplexképző ágensek, olyan sokfogú ligandumok, melyek az illető kationokat a koordinációs helyek meglehetősen merev elrendezésben kötik meg [25, 27]. A fent említett kívánalmaknak eleget tevő komplexképző szerek legfontosabb molekuláris paraméterei a következők:

a) Koordinációs szám, üreg. A hordozó molekula olyan sokfogú ligandum kell legyen, amely egy üreget biztosító stabil konformációval rendelkezik; az üreg, amelyet egy adott számú poláris koordinációs csoport képez, képes egy kationt magába zárni, míg a koordinációs szféra körül apoláros csoportok lipofil héjat alkotnak. Kívánatos, hogy az üreg méretével jól illeszkedjen a kérdéses kationhoz [25].

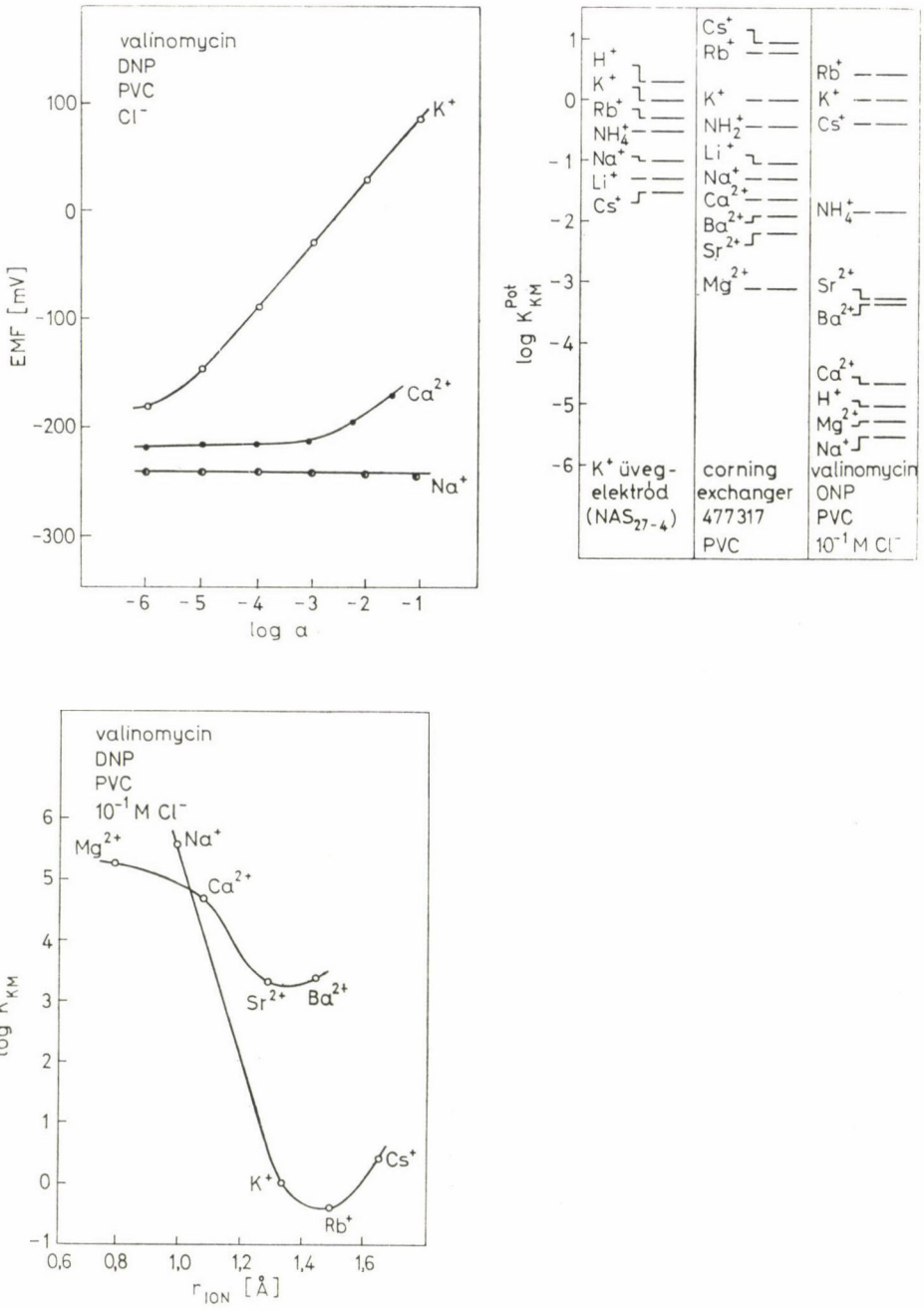
b) *Ligandum atomok.* A kationok esetében, a poláris koordinációs csoportok ligand atomként lehetőség szerint oxigént tartalmaznak. Tulajdonképpen az amin nitrogének is rendelkeznek az adott jellemzőkkel [28], azonban itt nem vesszük figyelembe őket, hogy kizárjuk a protonálódási reakciók következtében fellépő zavaró hatásokat.

c) *A koordinációs centrumok elhelyezkedése.* Ezeknek a centrumoknak lehetőség szerint úgy kell elhelyezkedniük, hogy a nem szolvatált I kational öttagú chelát gyűrűt képezhessenek [29].

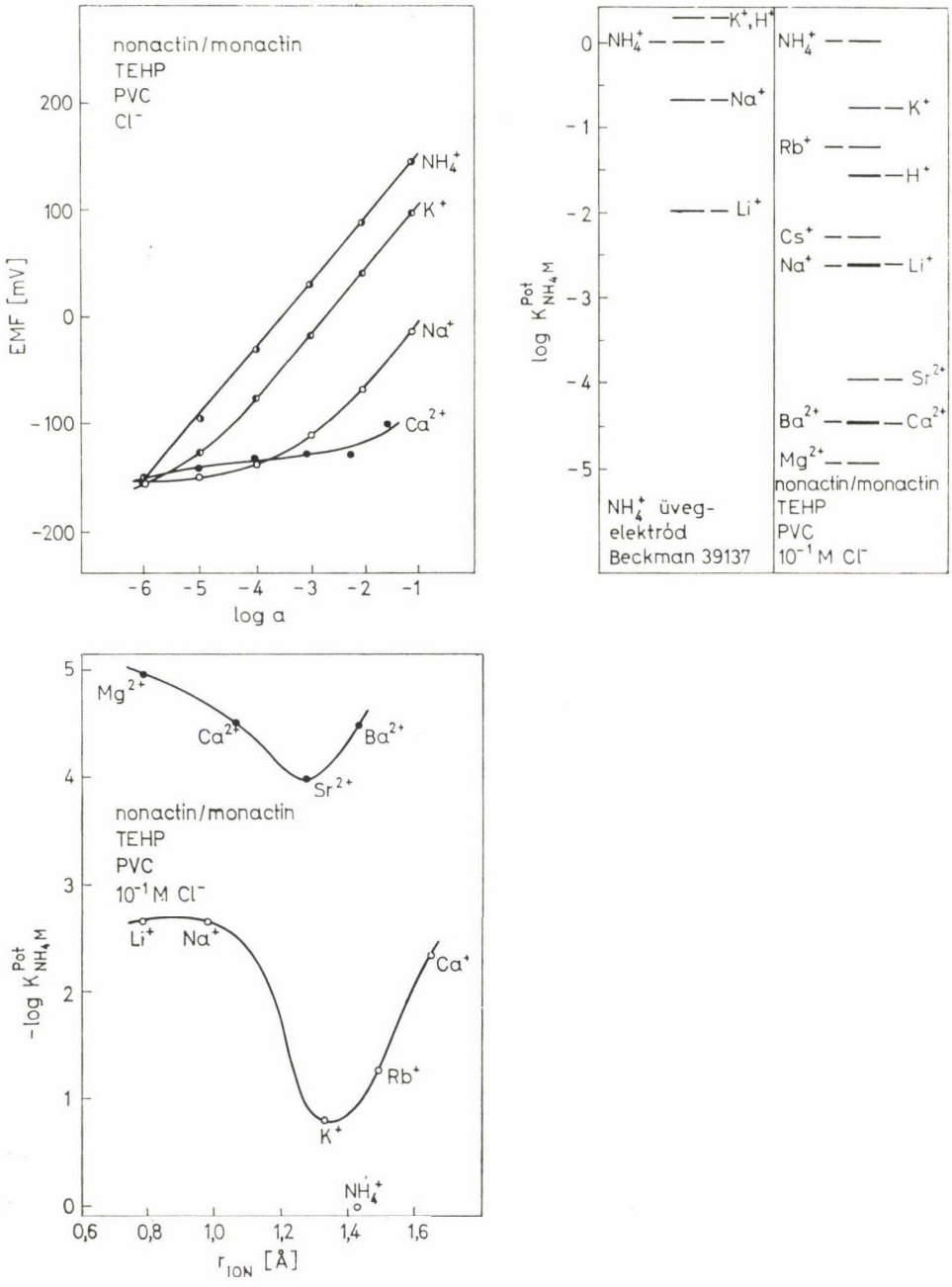
d) *A ligandum mérete.* Az, hogy a központi atom körül a ligandum réteg kis vastagságú, azt eredményezi, hogy az azonos méretű ionok közül a ligandum a kétértékűekkel relatíve szívesebben képez komplexet, mint az egyértékűekkel; ennek akkor van különös jelentősége, amikor poláris membránoldószereket használunk [30].

e) *A koordinációs helyek dipólus momentuma.* A dipólus momentumok növekedésével a komplex stabilitása nő, és mind inkább kifejezetté válik az a hatás, hogy az azonos méretű ionok közül a ligandum a kétértékűekkel szívesebben képez komplexet, mint az egyértékűekkel; természetesen ez úgy igaz, ha más paraméterek (pl. a dipólus orientációja) állandó marad [25].

A valinomycin antibiotikum és a macrotetrolidek [25] ideálisan megfelelnek a fent említett követelményeknek és egy sereg, a kereskedelemben kapható, K^+ mérésére (valinomycin) és NH_4^+ mérésére (nonactin, monactin) [31] készített elektródban felhasználásra kerülnek. Ezeket az ion-vivő-anyagokat PVC-be ágyazva, a 2. és 3. ábrán látható elektromotoros viselkedésű membránelektród készíthető (lásd még [20, 32, 33]). Sajnos, más olyan nagy szelektivitású, a természetben képződő vegyületeket, amelyeket a fentiekhez hasonlóan ionszelektív-elektród aktív komponenseként használhatnánk, még nem sikerült találni.



2. ábra. Membrán komponensként valinomicint tartalmazó membrán elektród elektromotív viselkedése és annak szelektivitásának üveg [34] és K^+ választ mutató p-kloro tetrafenilborát folyadékmembrán elektród [35] szelektivitásával történő összehasonlítása. Membrán összetétel: 2,7% (súly) valinomicin, 67,2% DNP, 30,1% PVC

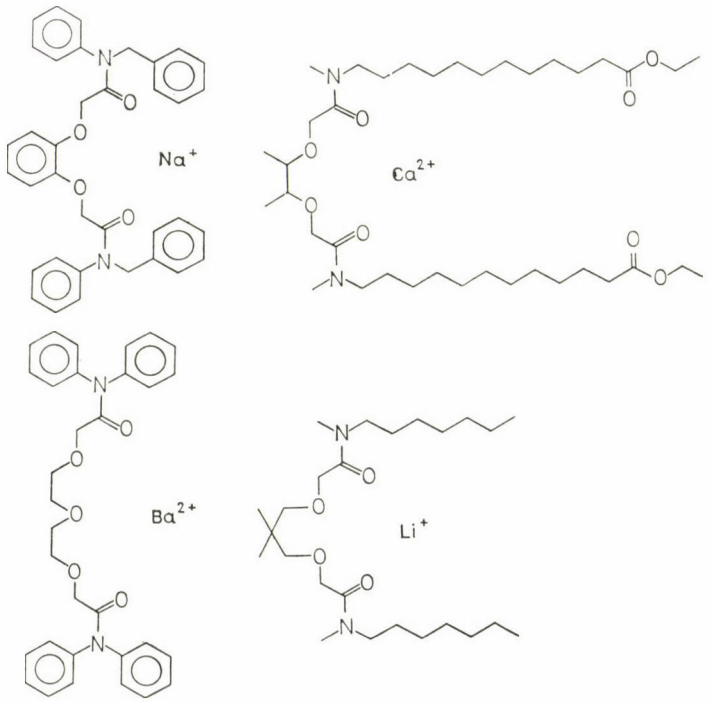


3. ábra. Membrán komponensként nonaktin/monaktint tartalmazó membránelektród elektromotív viselkedése, valamint az elektród szelektivitásának összehasonlítása az NH_4 választ mutató üvegelektród [36] szelektivitásával. Membrán összetétel: 4,6% (súly) nonaktin/monaktin, 68,9% TEHP, 26,9% PVC

Néhány, a szintetikusan előállított crown vegyületek közül [37] a Na^+-hoz viszonyított K^+ szelektivitást mutat és folyadékmembrán-elektródok komponenseként felhasználható [38]. A legnagyobb talált Na^+-mal szembeni K^+ szelektivitás [19, 20] azonban még egy nagyságrenddel kisebb, mint a valinomicin [31, 39] használata esetében kapott. Kevéssé lipofil tulajdonságuknak (lásd [1]) és különösen a lassú csere kinetikának (lásd [4]) tulajdonítható, hogy a szintetikus makroheterobiciklusos ligandumok [28], amelyek különben igen nagy szelektivitást mutatnak A-kationokra, nem használhatók fel — sajnos — folyadékmembrán-elektródok komponenseiként. A b), c) és d) követelményekkel tökéletesen egyezésben egy sereg polietilénglikol mutat az egyértékű ionokhoz képest szelektivitást kétértékűekre; a polietilénglikolokat Ba^{2+} érzékelők készítéséhez használták aktív komponensként [40].

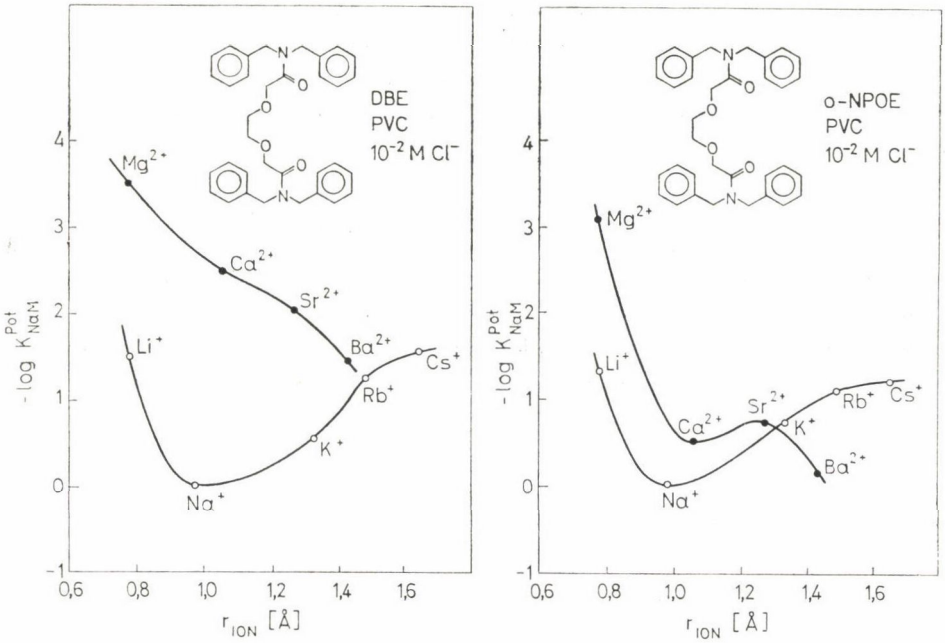
Szintetikus neutrális ligandumokon alapuló ion-szelektívelektródok

Munkánkban az előzőekben említett a)—e) követelményeknek megfelelően, egy sereg alkáli- és alkáliföldfém kationra választ adó folyadékmembrán-elektródok készítése alkalmazható hordozó molekula szintézisét végeztük el. Az eddig preparált 154 vegyület közül a 4. ábrán bemutatott négy látszik a legtöbbetígérőbbnek.



4. ábra. A Ca^{2+}, Ba^{2+}, Na^+, ill. Li^+ ionok esetében alkalmas szelektivitást mutató egyes szintetikus ion-szelektív ligandumok szerkezete

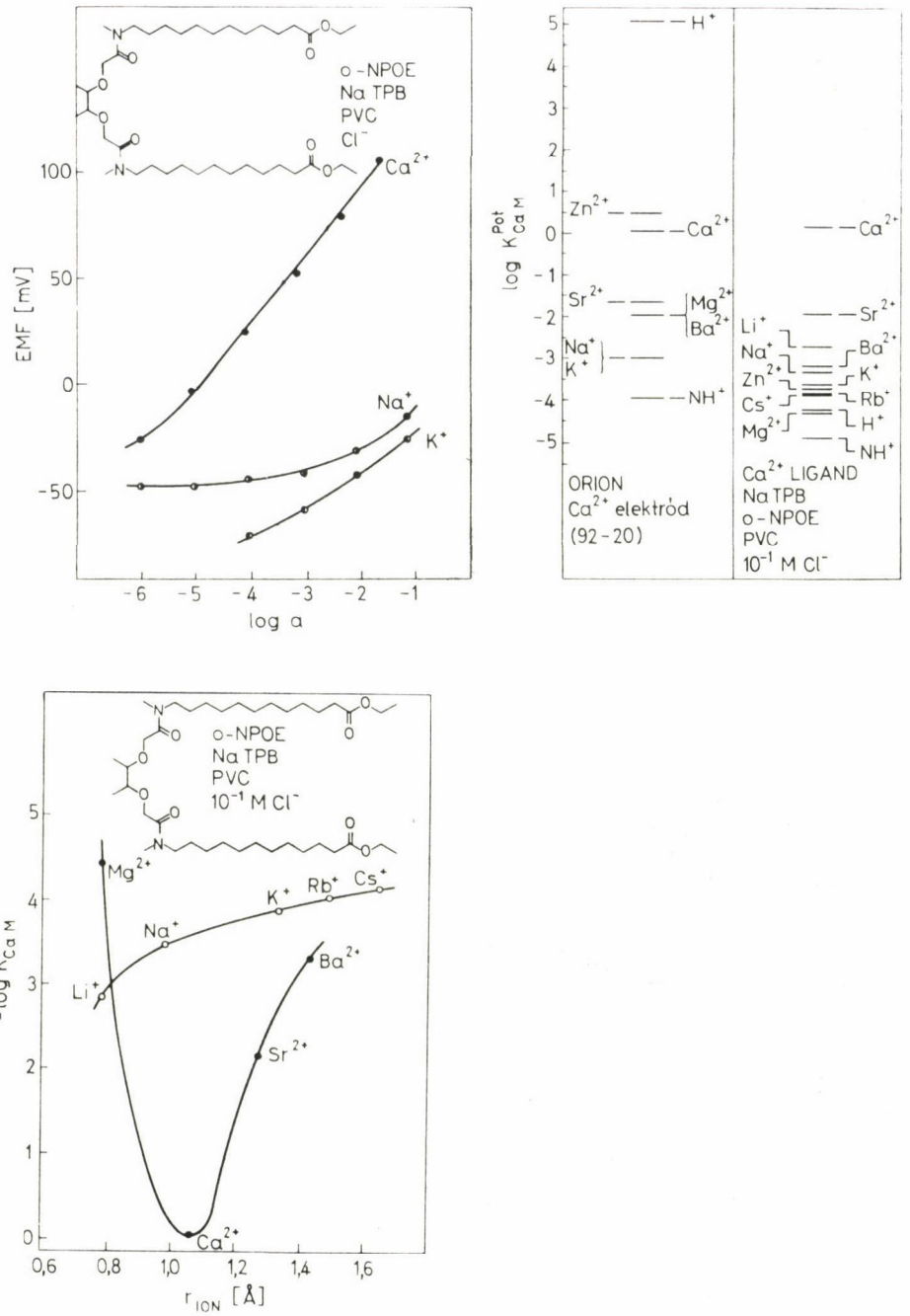
Az ilyenfajta ligandumok szelektivitása alaposan befolyásolható a membrán oldószer megválasztásával. Egy tipikus membrán oldószer (vízzel nem elegyedő, alacsony gőznyomású folyadék a PVC-vel kompatibilis, nem rendelkezik protonálódási reakcióban részt venni képes funkciós csoporttal) dielektromos állandójának növekedésével nő az ugyanolyan méretű egyenértékű kationnal szembeni kétértékű ion szelektivitás és fordítva, a dielektro-



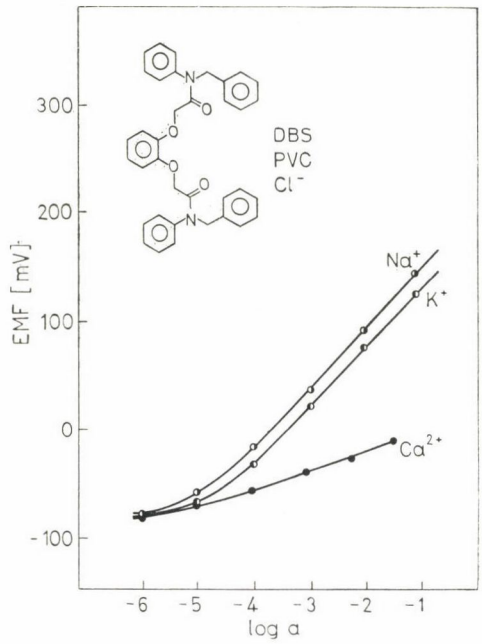
5. ábra. A membrán oldószer hatása a megfelelő semleges vivőanyagból kialakított folyadékmembrán-elektród szelektivitása (lásd [41]). o-NPOE: dielektromos állandó 24 DBE: dielektromos állandó 4

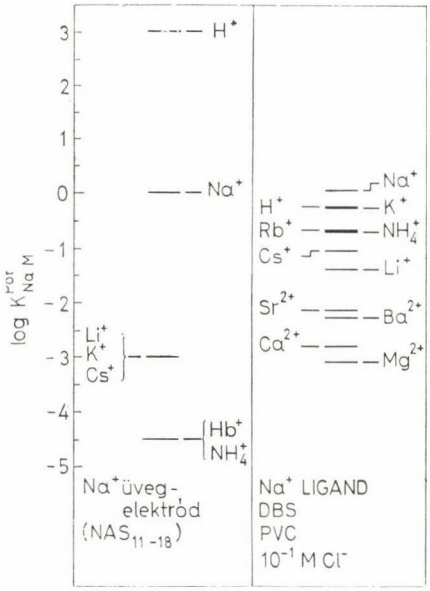
mos állandó csökkenésével az említett szelektivitás is csökken [25]. Ennek a paraméternek a hatását az 5. ábra mutatja be. A 2., 3. és 6—9. ábrákon bemutatott szelektivitási faktorok meghatározására a membrán oldószer megválasztása a fentieknek megfelelően történt.

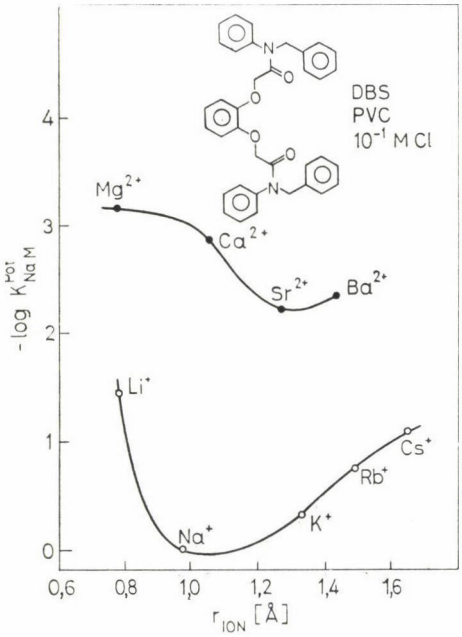
A 6. ábra jól láthatóan demonstrálja, hogy a 4. ábrán bemutatott semleges vivő anyagon alapuló Ca^+ érzékelő szelektivitása, különösen a Mg^{2+} H^+ és Zn^{2+} ionokat illetően messze sokkal jobb, mint az Orion folyadék-ioncserélő elektródé [21, 31, 42]. Egy módosított ion-szelektív komponenst inkorporáló PVC elektród Na^+-ra vonatkoztatott szelektivitása sokkal nagyobb pufferolt rendszerben, mint nempufferoltban [16]; ugyanez igaz semleges vivő anyagú elektródra is azzal a különbséggel, hogy a működés még annál is jobb (lásd 10. ábra). Mivel az elektród a Na^+ és a K^+ ionokat a vérplazmában



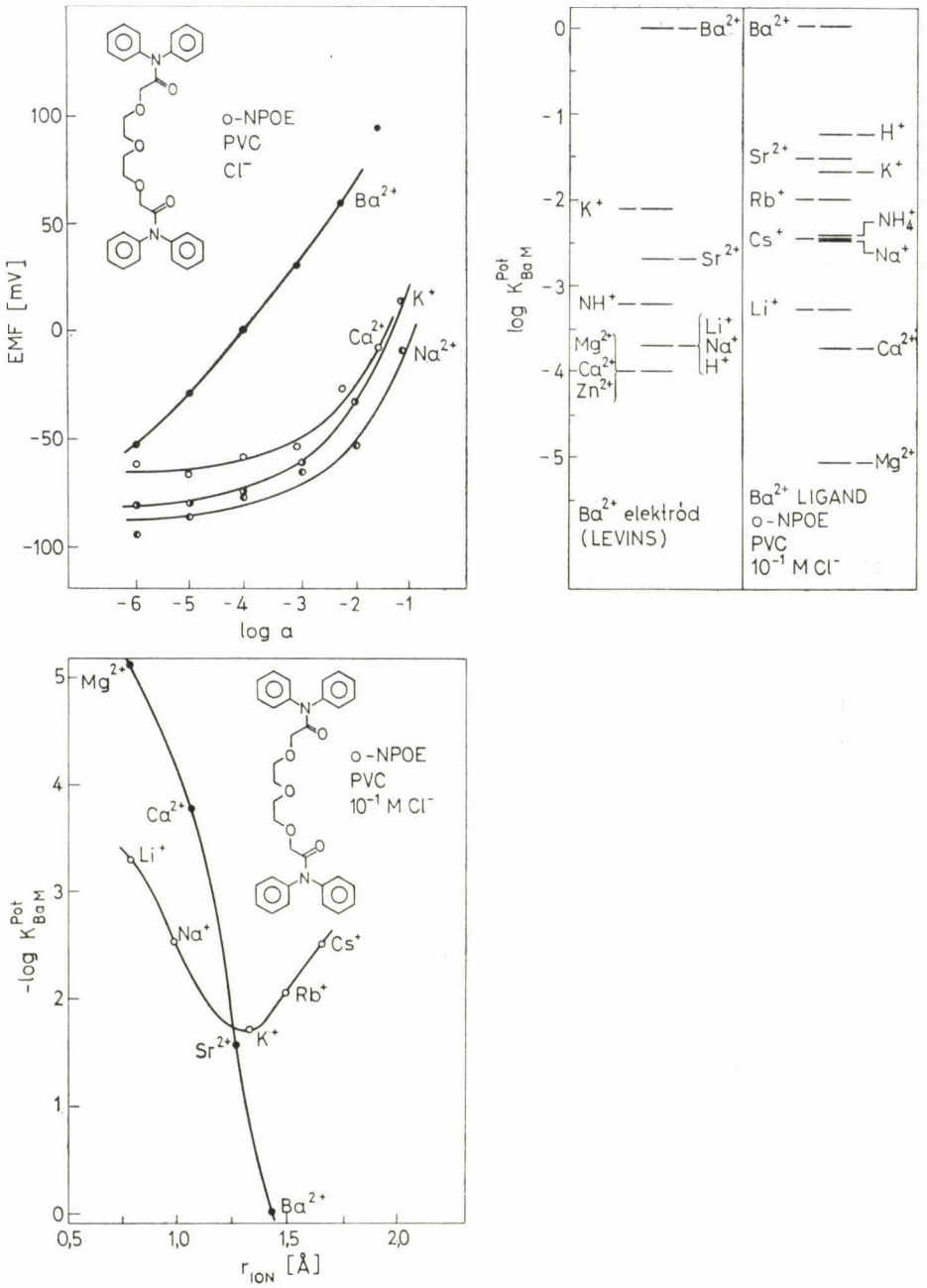
6. ábra. A semeges vivőanyagú (4. ábra) Ca^{2+} membránelektród elektromotoros tulajdonsága és az elektród szelektivitásának összehasonlítása az Orion 92—20 Ca^{2+} elektród szelektivitásával. Membrán összetétel: 0,9% (súly) Ca^{2+} vivőanyag, 0,4% Na TPB, 64,3% o-NPOE, 34,4% **PVC**



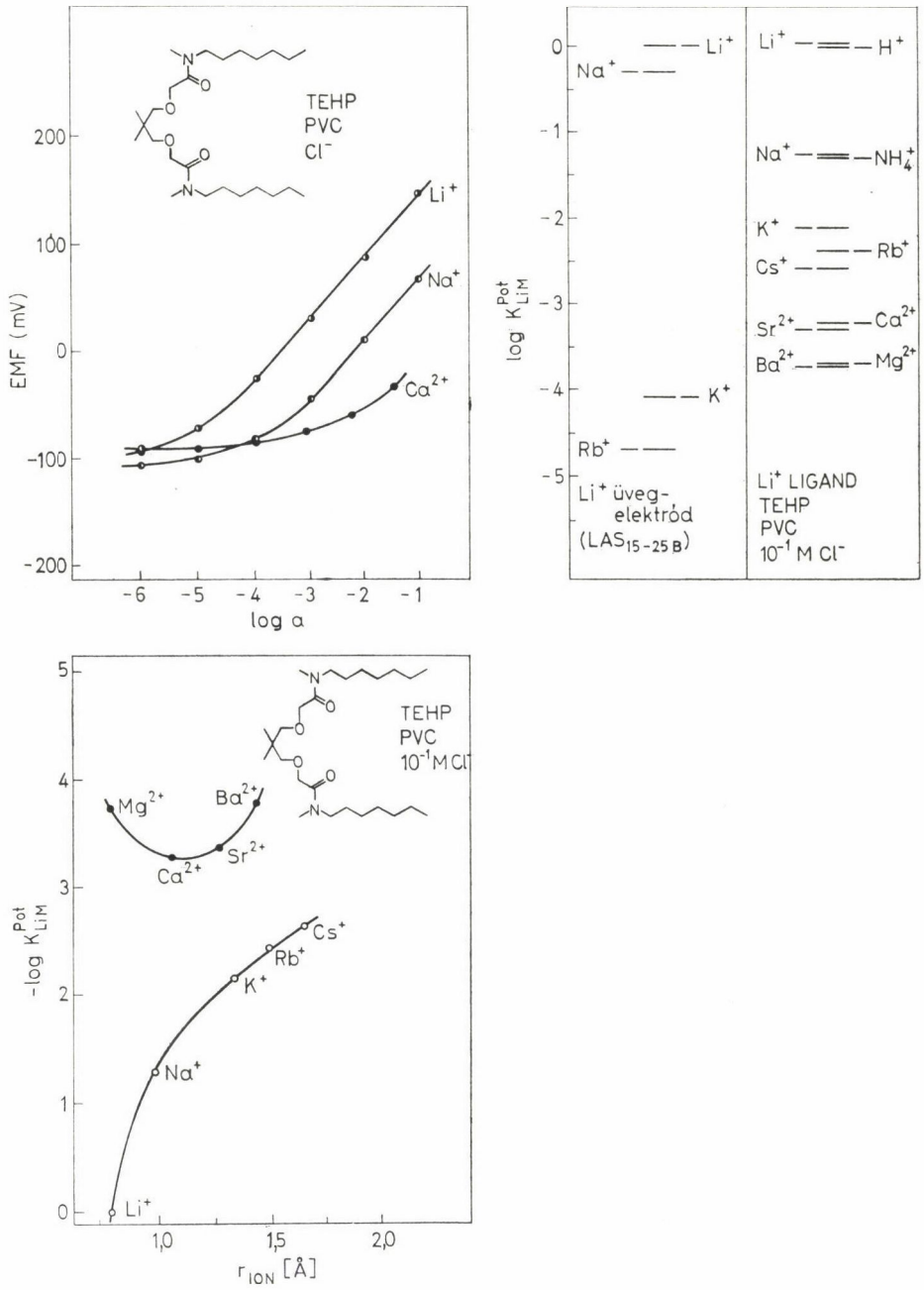




7. ábra. A semleges vivőanyagot membrán komponensként [46] (4. ábra) használó membrán-elektród elektromotoros viselkedése és az elektród szelektivitásának összehasonlítása a Na^+ választ mutató üvegelektród [31] szelektivitásával. Membrán összetétel: 0,6% (súly) Na^+ vivőanyag, 0,1% NaSCN, 66,3% DBS, 33,0% PVC

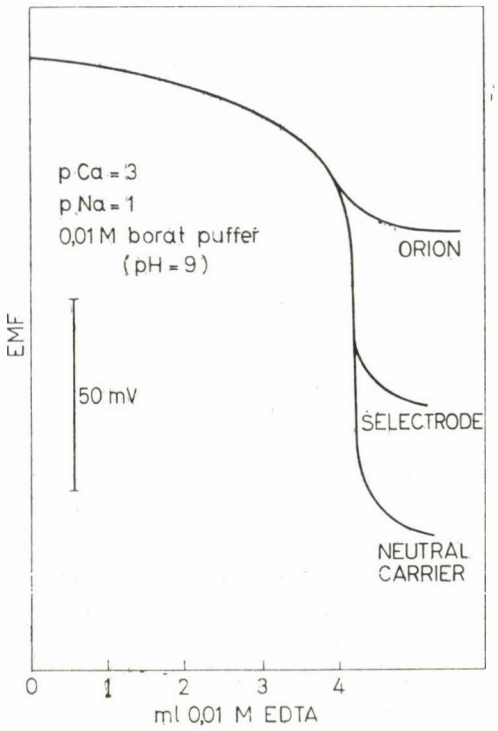


8. ábra. A neutrális Ba^{2+} vivőanyagot (4. ábra) membrán komponensként alkalmazó membrán-elektród elektromotoros viselkedése és az elektród szelektivitásának összehasonlítása a LEVIS által leírt semleges vivőanyagú Ba^{2+} elektród szelektivitásával. Membrán összetétel: 0,6% (súly) Ba^{2+} vivőanyag, 66,3% (súly) o-NPOE, 33,1% PVC



9. ábra. A membrán komponensként a semleges Li^+ ion vivőanyagot (4. ábra) használó membránelektród elektromotoros viselkedése és az elektród szelektivitásának összehasonlítása a Li^+ választ mutató üveglelektród [44] szelektivitásával. Membrán összetétel: 5,8% (súly) Li^+ vivőanyag, 62,8% THEP, 31,4% PVC

történő vizsgálatokhoz megfelelő mértékben kevéssé érzékelik, a protonok, Zn^{2+} és Mg^{2+} ionok diszkriminációjára pedig kivételesen nagy, úgy tűnik, hogy az itt leírt elektród a vérszérumban történő mérések szempontjából egyedülállóan jó tulajdonságokkal rendelkezik. A vérszérumban történő teljes kalcium aktivitás meghatározások során a proteinek által megkötött kalcium



10. ábra. 1,0 10^{-3} mólos $CaCl_2$ oldat EDTA-val történő titrálása során, pH = 9 esetében kapott titrálási görbék semleges vivőanyagú elektródot [45] (lásd 4. és 6. ábra), egy Orion 92—20 elektródot (lásd 6. ábra) [16] és egy szelektródot (lásd 6. ábra) [16] használva indikátorként

ionok Zn^{2+} ionokkal cserélhetők ki és ezért a Zn^{2+} ionokra vonatkozó nagy szelektivitás előnyös és fontos [43].

A Ba^{2+} szelektív folyadékmembrán-elektród [45], a magnéziumra vonatkozó érték kivételével, rosszabb szelektivitást mutat, mint a Levins által részletesen leírt Ba^{2+} érzékelő [40]. Mivel a mi elektródunk sokkal nagyobb elektromotoros erő stabilitást mutat és 11 hónapnál hosszabb élettartammal rendelkezik, továbbá a Ba^{2+} ionokra szelektív ligandumok tervezése még folyamatban van, valószínű, hogy az ilyen típusú elektród tulajdonságai tovább javíthatók.

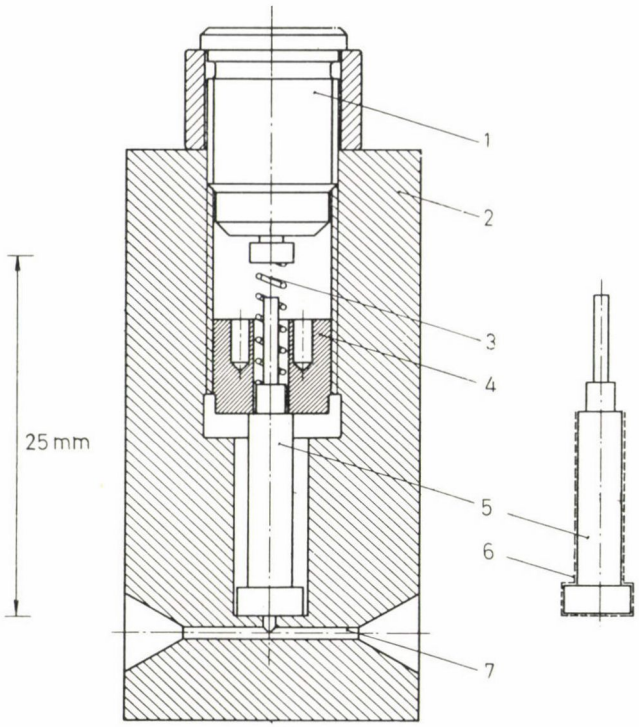
Újabban egy semleges vivőanyagra alapuló Na^+ szelektív elektródról [41] számoltunk be (lásd 5. ábra). A 4. ábrán bemutatott ligandum kissé különböző szelektivitásokat, a membrán fázisra vonatkozó megnövekedett oldékonyságot mutat és felhasználható jelentősen megnövekedett élettartamú elektródok készítésére [46]. Bár a nátrium érzékeny üvegelektródok szelektivitása — a H^+ ionra vonatkozó érték kivételével — jobb, ez és a tovább javított folyadékmembrán-elektródok több előnyös tulajdonsággal rendelkeznek, illetve fognak rendelkezni, különösen a vérszérumban történő méréseket és a mikroelektródok előállítását (lásd alább) illetően.

Itt bemutatjuk az első Li^+ szelektív, semleges vivőanyagon alapuló elektródot [45, 47]. Bár ennek Na^+ ionokra vonatkozó szelektivitása nem megfelelő ahhoz, hogy a lítium ion aktvitást vérszérumban direkt potenciometriásan nyomon kövessük, segítségével például mániákus depresszív pszichózis gyógykezelése során [48] az elektród talán előnyös felhasználást nyerhet referencia elektródként. Ilyen felhasználás esetén a mintaoldatban állandó lítium ion aktivitást kell biztosítani.

Elektródtervezés

Az ionszelektív ligandumot (4. ábra) megfelelő oldószerben (lásd 2., 3. és 6—9. ábra) feloldva ionszelektív folyadék nyerhetők, melyek közvetlenül felhasználhatók mikroelektródokban (lásd 1. ábra) membránkomponensekként. Munkánk során olyan többcsatornás mikroelektródokat készítettünk, melyek mérőfelülete lu volt és akár négy csatornával is rendelkeztek [49—51]. Ezek az elektródok alkalmazhatók rendkívül kis térfogatú mintaoldatokban levő különböző ionaktivitás arányok mérésére [50].

Ismételten kimutattuk, hogy a lipoid oldékony minta anionok által a kation válaszban okozott zavaró hatások komoly korlátját jelentik a semleges vivőanyagú folyadékmembrán-elektródok használatának [52, 53]. Egy elméleti vizsgálat [54, 55] azonban azt mutatja, hogy lehetőség van arra, hogy kiküszöböljük, vagy legalább csökkentsük az ilyen anion zavarást oly módon, hogy lipofil anionokat, pl. tetrafenilborátot juttatunk állandó jelleggel a membrán fázisba. Ez a tetrafenilborát szimultán arra is használható, hogy ezüstöt ezüst-tetrafenilboráttal bevonva, az ezüsttel termodinamikailag reverzibilis párt képezzen. Ez a felület ligandummal impregnált (tetrafenilborátot tartalmazó) PVC vékony rétegével bevonva nagy elektromotoros erő stabilitású fémérintkezésű membránelektród készíthető [56, 57]. Ezek alkalmasak arra, hogy átfolyó (lásd 11. ábra) és miniatürizált elektród rendszerek komponenseként kerüljenek felhasználásra. Több különböző ion monitorálásához néhány a 11. ábrán bemutatott (kb. 10 μ per egység holt térfogatú) egység kapcsolható össze.



11. ábra. Átfolyó folyadékmembrán elektród. 1. záródugó, 2. plasztikus elektródtest, 3. fémdugó, 4. a membránhordozót tartó plasztikus csavar, 5. membránhordozó test, 6. PVC membrán, 7. minta csatorna

További lehetőségek, kilátások

Nem kétséges, hogy a szelektivitás-molekulaszerkezet összefüggésének részletekre még inkább kiterjedő tanulmányozása [25] segíteni fog az eddigiek során kapottaknál sokkal jobb szelektivitású molekulák tervezésében. Az enzim reakciók analitikai felhasználásával kapcsolatban az NH_4^+ ion mérésének különös jelentősége van [11—13], ezért az erre használható elektródok tervezése aktívan ösztönzött. Mivel megfelelő ionszelektív ligandumok preparálhatók [59], reméljük, képesek leszünk alkalmas időn belül enantiomer szelektív folyadékmembrán-elektródokat készíteni.

Kísérleti rész

A PVC membránok előállítását és az alkalmazott mérési módszereket másutt [41, 61] részletesen leírtuk (lásd még [60]).

Hg; Hg_2Cl_2, KCl / telített // sóhíd / mintaoldat // membrán // belső összehasonlító oldat, AgCl; Ag

típusú cellákat használtunk kettős csatolású (double junction) összehasonlító elektróddal (Philips R 44) 2-SD(1) és Philips IS 560 elektród testeket alkalmaztunk a membrán tartására (Philips folyadékmembrán elektródok IS 560-K, -Ca és -NH_4), a méréseket 25 °C-on végeztük. Belső összehasonlító oldat a 2., 3. és 6—9. ábrán feltüntetett adatok mérése során az egyes esetekben értelemszerűen vizes 0,1 M-os KCl, 0,01 M-os NH_4Cl, 0,01 M-os $CaCl_2$, 0,01 M-os NaCl, 0,01 M-os $BaCl_2$, ill. 0,01 M-os LiCl oldat volt. A szelektivitási faktorok meghatározásához a szeparált oldat technikát és az ábrákon feltüntetett mintaoldat koncentrációt használtuk.

Az NH_4^+, Li^+, Ca^{2+} és Ba^{2+} ionok esetében az aktivitási koefficienst a Debye—Hückel-egyenlet alapján számítottuk [62—64] K^+ [65] és Na^+ [66] ionok esetében pedig a koefficiens irodalomban található értékeit használtuk fel [65, 66].

A használt rövidítések

PVC: polivinil-klorid
TPB: tetrafenilborát
DNP: dinonil-ftalát
TEHP: trisz(2-etilhexil)foszfát
DBS: dibutilszebacát
o-NPOE: o-nitro-feniloktil éter
DBE: dibenzil éter

Köszönetnyilvánítás

Ezt a munkát részben a Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung támogatta.

Összefoglalás

A szerzők előzetes modell számítások alapján egy néhány elektromosan semleges, lipofil sajátságú molekulát terveztek és szintézissel előállították azokat. Ezek a hordozó ligandumok olyan ionszelektív molekulaként alakíthatók ki, amelyek alkalmasak arra, hogy Ca^{2+}, Ba^{2+}, Li^+ vagy Na^+ ionokra szelektív folyadékmembrán elektród alkotó anyagaként gyakorlati felhasználásra kerüljenek. A kapott szelektivitások közül néhány sokkal kiválóbb, mint bármely eddigi ismert rendszeré. Ezeket a ligandumokat PVC membránba inkorporálva egy évnél hosszabb élettartam érhető el. Lipofil anionokkal (pl. tetrafenil-boráttal) végzett speciális kezelés segítségével ezüst felületek bevonhatók a ligandummal impregnált vékony PVC rétegekkel és így fémmel érintkező, nagy elektromotoros-erő-stabilitású membrán-elektródok állíthatók elő. Ezek tökéletesen alkalmasak arra, hogy átfolyó és miniatürizált elektród rendszerek komponenseként kerüljenek alkalmazásra.

Summary

On the basis of model calculations, a series of electrically neutral lipophilic molecules was designed and synthesized. These carrier ligands may be tailored to ion selectivities suitable for practical application as components in liquidmembrane electrodes selective for Ca^{2+}, Ba^{2+}, Li^+ and Na^+ respectively. Some of the selectivities observed are far superior to systems known to date. By incorporating these ligands in PVC membranes, life times of more than one year may be obtained. Through a special treatment with lipophilic anions (e.g. tetraphenylborate), silver surfaces may be coated with thin layers of ligand-impregnated PVC to obtain metal contacted membrane electrodes of high EMF stability. They are perfectly suited for use as components in flow-through and in miniaturized electrode systems.

IRODALOM

1. G. EISENMAN in International Symposium on Modern Technology in Physiological Sciences, J. F. GROSS, R. KAUFMANN, E. WETTERER Eds., Academic Press 1973, p. 245.
2. G. A. RECHNITZ, Pure and Applied Chemistry **36,** 457 (1973).
3. J. KORYTA, Anal. Chim. Acta **61,** 329 (1972).
4. H.-R. WUHRMANN, W. E. MORF, W. SIMON, Helv. Chim. Acta **56,** 1011 (1973).
5. R. P. BUCK, Anal. Chem. **46,** 28R (1974); **44,** 270R (1972).
6. A. K. COVINGTON, CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry **3,** 355 (1974).
7. E. PUNGOR, K. TÓTH, Pure and Applied Chemistry **36,** 441 (1973).
8. E. PUNGOR, K. TÓTH, Vom Wasser, Vol. 42, Verlag Chemie 1974, p. 43.
9. J. W. ROSS, J. H. RISEMAN, J. A. KRUEGER, Pure and Applied Chemistry **36,** 473 (1973).
10. J. RUZICKA, E. H. HANSEN, Anal. Chim. Acta **69,** 129 (1974).
11. G. G. GUILBAULT in Enzyme Engineering, L. B. Wingard, Jr., Ed., Wiley 1972, p. 361.
12. H. H. WEETALL, Anal. Chem. **46,** 603A (1974).
13. G. G. GUILBAULT, R. K. SMITH, J. G. MONTALVO, JR., Anal. Chem. **41,** 600 (1969).
14. W. E. MORF, D. AMMANN, E. PRETSCH, W. SIMON, Pure and Applied Chemistry **36,** 421 (1973).
15. E. PRETSCH, D. AMMANN, W. SIMON, Research/Development **25 (3),** 20 (1974).
16. J. RUZICKA, E. H. HANSEN, J. CHR. TJELL, Anal. Chim. Acta **67,** 155 (1973).
17. M. SHARP, Diss. University Umea, Umea 1973.
18. H. B. HERMANN, G. A. RECHNITZ, Science **184,** 1074 (1974).
19. J. PETRÁNEK, O. RYBA, Abstracts of IUPAC Meeting, Cardiff, pril 1973, Paper 13.
20. O. RYBA, E. KNIŽÁKOVÁ, J. PETRÁNEK, Coll. Czechoslov. Chem. Comm. **38,** 497 (1973); O. Ryba and J. Petránek, private communication.
21. G. J. MOODY, J. D. R. THOMAS, Selective Ion-Sensitive Electrodes, Merrow, Watford, Herts, England, 1971.
22. J. L. WALKER, JR., Anal. Chem. **43,** 89A (1971).
23. G. A. RECHNITZ, Research/Development **24,** (8), 18 (1973).
24. G. EISENMAN, in R. A. DURST (Ed.), Ion-Selective Electrodes, National Bureau of Standards, Spec. Publ. 314, Washington, 1969.
25. W. SIMON, W. E. MORF, P. CH. MEIER, Structure and Bonding **16,** 113 (1973).
26. W. E. MORF, G. KAHR, W. SIMON, unpublished results.
27. H. DIEBLER, M. EIGEN, G. ILGENFRITZ, G. MAASS, R. WINKLER, II. I.C.C.C., Haifa, 1968; Pure and Applied Chemistry **20,** 93 (1969).
28. B. DIETRICH, J. M. LEHN, J. P. SAUVAGE, Tetrahedron Letters **34,** 2885, 2889 (1969).
29. G. SCHWARZENBACH, Helv. Chim. Acat **35,** 2344 (1952).
30. W. E. MORF, W. SIMON, Helv. Chim. Acta **54,** 2683 (1971).
31. K. CAMMAN, Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1973.
32. U. FIEDLER, J. RUZICKA, Anal. Chim. Acta **67,** 179 (1973).
33. R. SCHOLER, Diss. THZ Nr. 4940, Zürich 1972.
34. W. E. MOORE in G. EISENMAN, Glass Electrodes for Hydrogen and Other Cations, Marcel Dekker, New York, 1967.
35. J. E. W. DAVIES, G. J. MOODY, W. M. PRICE, J. D. R. THOMAS, Laboratory Practice, **22,** 20 (1973).
36. G. G. GUILBAULT, R. K. SMITH, J. G. MONTALVO, JR., Anal. Chem. **41,** 600 (1969).
37. C. J. PEDERSEN, J. Amer. Chem. Soc. **89,** 2495; 7017 (1967); **92,** 386, 391 (1970).
38. G. A. RECHNITZ, Ehud Eyal, Anal. Chem. **44,** 370 (1972).
39. L. A. R. PIODA, V. STANKOVA, W. SIMON, Anal. Letters **2,** 665 (1969).
40. R. J. LEVINS, Anal. Chem. **43,** 1045 (1971); **44,** 1544 (1972)
41. D. AMMANN, E. PRETSCH, W. SIMON, Anal. Letters **7 (1),** 23 (1974).
42. Orion, Electrode Specification (1972).
43. T. F. CHRISTIANSEN, private communication.
44. G. EISENMAN in Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation, Vol. 4, Wiley-Interscience, New York, 1965, p. 213.
45. M. GÜGGI, D. AMMANN, E. PRETSCH, W. SIMON, in preparation.
46. D. AMMANN, R. BISSIG, I. BOROWITZ, E. PRETSCH, W. SIMON, in preparation.
47. P. M. BORON-RETTORE, Diplomarbeit ETH, 1974.
48. C. CERIOTTI in Clinical Biochemistry, H. Ch. Curtius and M. Roth, Eds., Walter de Gruyter, 1974, p. 1566.
49. M. KESSLER, K. HAJEK, W. SIMON, International Worshop on Ion Selective Electrode

and on Enzyme Electrodes in Biology and in Medicine, Reisensburg/Ulm, Germany Sept. 15—18, 1974.
50. W. SIMON, E. PRETSCH, W. E. MORF, M. GÜGGI, G. KAHR, M. KESSLER, The Society of Analytical Chemistry, Centrenary Celebrations, Paper C 55, London, July 1974.
51. E. NEHER, H. D. LUX, Pflügers Arch. Suppl. **332**, R 88 (1972).
52. S. LAL, G. D. CHRISTIAN, Anal. Letters **3**, 11 (1970).
53. J. H. BOLES, R. P. BUCK, Anal. Chem. **45**, 2057 (1973).
54. W. E. MORF, G. KAHR, W. SIMON, Anal. Letters **7**, (1), 9 (1974).
55. W. E. MORF, D. AMMANN, W. SIMON, Chimia **28**, 65 (1974).
56. R. W. CATTRAL, H. FREISER, Anal. Chem. **43**, 1905 (1971).
57. M. D. SMITH, M. A. GENSHAW, J. CREYSON, Anal. Chem. **45**, 1782 (1973).
58. W. SIMON, G. KAHR, M. OEHME, R. E. DOHNER, in preparation.
59. R. C. HELGESON, J. M. TIMKO, D. J. CRAM, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 3023 (1975).
60. A. CRAGGS, G. J. MOODY, J. D. R. THOMAS, J. of Chemical Education **51**, 541 (1974).
61. J. PICK, K. TÓTH, E. PUNGOR, M. VASÁK, W. SIMON, Anal. Chim. Acta **64**, 477 (1973).
62. R. A. ROBINSON, R. H. STOKES, Electrolyte Solutions, Butterworths, London, 1968, p. 229.
63. R. G. BATES, M. ALFENAAR in R. A. DURST (Ed.), Ion-Selective Electrodes, National Bureau of Standards, Spec. Publ. 314, Washington, 1969, p. 191.
64. R. G. BATES in G. J. MOODY (Ed.), International Symposium on Selective Ion-Sensitive Electrodes in Cardiff, Butterworths.
65. B. R. STAPLES, National Bureau of Standards, Certificate Nr. 2202 for Potassium, Washington, Febr. 1971.
66. B. R. STAPLES, National Bureau of Standards Certificate Nr. 2201 for Sodium, Washington, Febr. 1971.

Fordította: NAGY GÉZA

Kémiai Közlemények 45. kötet 1976 p. 237—243

ÚJABB EREDMÉNYEK A SOKSZOROZÓ REAKCIÓK ALKALMAZÁSA TERÜLETÉN*

R. Belcher

(Dept. of Chemistry, University of Birmingham, Birmingham, B15 2TT)

Érkezett: 1975. szeptember 10-én

Bár az analitikai reakciók sokszorozását a múlt században is tanulmányozták, azok lehetőségeit nem vették észre addig, míg Leipert 1929-ben le nem közölte a ma már jól ismert, szerves vegyületekben levő jód meghatározására szolgáló [1] mikromódszerét. Korábban a jód nagy egyenértéksúlyának köszönhetően csak egy gravimetriás módszer állt rendelkezésre, a hagyományos titrimetriás módszerekkel a jód nem volt meghatározható.

Leipert módszerében a jódot brómmal jodáttá oxidálják és a brómfelesleg elbontása után jodidot adnak a mintához feleslegben. Ily módon egy hatszoros sokszorozás érhető el.

$$IO_3^- + 5\,I^- + 6\,H^+ \rightarrow 3\,I_3 + 3\,H_2O$$

Számos más sztöchiometriás faktor sokszorozással kapcsolatos módszert dolgoztak ki rövidesen [1], és valószínű, hogy a *sokszorozó reakció* kifejezés használata az időben kezdődött.

Ismert, hogy Mohr volt az, aki ezt a reakciót 1853-ban elsőként használta [2], érdekes felírni az ő egyenletét:

$$IM + 6\,Cl + 5\,HO = 6\,IM + 5\,ClH + IO_5$$

$$IO_5 + 5\,IK = 5\,KO + 6\,I$$

Mohr klóros vízzel oxidált és a felesleget elpárolta. Ezt a reakciót később, 1900-ban Winkler vizsgálta; a brómmal történő oxidációt 1909-ben Bugarszky és Horváth [1] vezette be.

A „sokszorozó" kifejezés szerencsésebb, jobban fedi a lényeget, mint az ugyancsak használatos „erősítő", mivel különböző fajta erősítés létezhet. Például a Mohr-reakcióban egy kifejezett növekedés következik be a meghatározott jód mennyiségében, más típusú „erősítések" esetében ez nem található. Így pl. a bromáttal történő titrálással végzett alumínium meghatározás

* Az Euroanalysis II. Konferencián (Budapest 1975. augusztus) elhangzott előadás.

során, mikor az oxináttá alakított alumíniumot titráljuk, bár az egyenérték tizenkétszeresére nő, tulajdonképpen a jelenlevő alumínium mennyiségében nem következik be növekedés.

A sokszorozó reakciókról összefoglaló tanulmányok jelentek meg [1, 3], és újabban kísérlet történt arra, hogy a különböző reakciókat rendszerezzék [4]. Ezek az aspektusok részletesebb tárgyalásra kerülnek ezen közleményben később.

A sokszorozást érzékeny műszeres finomítással kombinálva fenn áll annak az érdekes lehetősége, hogy szubnyomnyi mennyiségeket tudjunk meghatározni. Például egy sereg olyan elem, amely a molibdénnel heterpolisavat képez, meghatározható heteropolisav formában történő extrakció, majd az azt követő atomabszorpciós spektrofotometriás molibdénmeghatározás segítségével [3].

A sokszorozó reakciók alkalmazása irányában mind inkább kifejezésre jutó érdeklődést a tématerülettel foglalkozó közlemények számának újabban tapasztalható növekedése illusztrálja. Az említett közlemények közül néhányat a következőkben áttekintünk.

A kobalt úgy határozható meg, hogy kobalt-nitritté alakítjuk, majd hexa-aminokobalt(III) kobalt-nitrit formájában lecsapjuk. A csapadékot ezután kobalt(II)-vé alakítjuk és a folyamatot annyiszor ismételjük ahányszor szükség van arra. A kobalt mennyiség minden lépésben megkétszereződik [5].

Az arzenátot a $Ca(IO_3)_2$-ben levő IO_3^- helyettesítésével határozzuk meg. A jodátot a hagyományos reakcióval mérik [6]. Ugyanezen kutatók az arzenitet jóddal történő oxidációval határozzák meg és a mérés során a felesleget extrakcióval távolítják el és a jodid sokszorozását végzik [6]. Ennek a reakciónak sok más alkalmazási lehetősége van, így pl. az antimon(III), az ón(II) és számos szerves vegyület meghatározásában.

A mangán könnyen oxidálható permanganáttá perjodát segítségével. A perjodát felesleg molibdén hozzáadásával maszkírozható, ilyenkor stabil heterosav $H_5(I(MoO_4)_6)$ keletkezik; a keletkezett permanganát és jodát jodometriásan titrálható. Hússzoros sokszorozás érhető el így [7].

Sokszorozást használtak szerves vegyületek kéntartalmának mikro méretekben történő meghatározására. Az oxigén atmoszférában történő égés után nyert szulfátot bárium-bromáttal csapták le; a bromát felesleget mérték a szűrletben [8].

A szulfid mennyiség meghatározható ezüst-jodiddal reagáltatva:

$$S^{-2} + 2\,AgI \rightarrow 2\,I^- + Ag_2S$$

A szűrletben levő jodid ion mennyiség a hagyományos módon sokszorozható. Ugyenezen szerzők több más, hasonlóan szellemes megoldást tárgyalnak [9].

Sokszorozó reakció használható különböző, az EDTA-val reagáló fémek meghatározására. Az EDTA-t feleslegben adjuk a fémhez, majd ólom-jodátot adunk az elegyhez. Az EDTA felesleg az ólom-jodáttal reagálva jodátot szabadít fel. Az utóbbi, amely a hagyományos úton határozható meg, az EDTA felesleggel egyenértékű [10].

WEISZ [11] egy érdekes, az ioncserén alapuló sokszorozási eljárást ír le. Például, a nátrium mennyiség megsokszorozható úgy, hogy az oldatot H^+ alakú oszlopon bocsátjuk keresztül. A felszabadult H^+-t tartalmazó oldat ezután Na^+ alakú oszlopon halad keresztül. A felszabadult Na^+ ismét az előbbi oszlopon halad át, majd a folyamatot megismételjük. A másik oszlopban így a H^+ koncentráció fokozatosan növekszik és ezt végül nátrium-klorid oldattal eluálva az eluátum titrálható.

Újabban egy olyan módszert írtak le klorid meghatározására, melyben a kloridot ezüst-klorid formájában lecsapják, ammónia oldatban oldják, és az ezüstöt szulfiddal lecsapják [12].

$$2\ AgCl + S^{2-} \rightarrow Ag_2S + 2\ Cl^-$$

Az ezüst-szulfidot leszűrik és a szűrletet hidrogén-peroxiddal kezelik, amely a szulfid felesleget szulfáttá oxidálja. Ezután a klorid AgCl formájában lecsapható és az Ag_2S-tól azonos szűrőn összegyűjthető. A folyamat addig folytatható, amíg megfelelő mennyiségű Ag_2S-t nem kapnak és akkor azt salétromsavval oxidálják. Azután pedig az ezüstöt AgCl-ként lecsapják és mérik. A folyamat automatikus és könnyen kezelhető.

A klorid meghatározási tartomány 0,05—10 mg. A molibdén(VI) segítségével végzett perjodát maszkírozást gyógyszergyári termékekben levő antimon meghatározására alkalmazták. Az Sb^{3+}-at perjodáttal Sb^{5+}-té oxidálják és a jodátot határozzák meg a molibdát felesleg maszkírozás után. Így háromszoros sokszorozást érnek el [13].

Ha tiocianátot savas oldatban jóddal reagáltatunk, a következő reakció játszódik le:

$$SCN^- + 3\ I_2 + 4\ H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + HCN + 7\ H^+ + 6\ I^-$$

A jód felesleg kloroformmal extrahálható, ezután, ha brómot adunk a jodidnak jóddá történő oxidálására, (6 IO_3) 36-szoros sokszorozást érünk el. Egy további reakció játszódik le

$$HCN + Br_2 \rightarrow BrCN + Br$$

Ha jodid felesleget adunk:

$$BrCN + 2\ I^- + H^+ \rightarrow HCN + Br^- + I_2$$

Így összesen 38-szoros SCN erősítés volt elérhető [14]. A jód titrálható vagy spektrofotometriás úton mérhető. A fenti reakció számos helyen alkal-

mazható. Egy sereg különböző fém választható le tiocianát komplex alakban, pl. Reinecke-sóval, vagy extrahálható ilyen formában. Ha kis mennyiségekről van szó, a sokszorozási eljárás előnyösen használható.

Ez ideig csak a bizmut — melyet $Bi(Cr(SCN)_6)$ alakban választottak le — meghatározásához használják. Minden Bi atom 218 I°-ot szolgáltat. A legkisebb kielégítően meghatározható mennyiség 20 μg. Ez alatt a leválasztás nem teljes.

A tioszulfát, tioszulfit és a szulfid meghatározható oly módon, hogy jód felesleggel reagáltatjuk és a keletkezett jodidot sokszorozzuk. A tioszulfát meghatározható szulfit jelenlétében az utóbbit formaldehiddel maszkírozva [14].

A választott példák jelzik, hogy a sokszorozó folyamatok iránt megújult az érdeklődés, és hogy milyen széles azok analitikai felhasználhatóságának lehetősége.

A korábbiakban említettük, hogy szükség van a sokszorozási folyamat definiálására, amelyre eddig komoly kísérlet nem történt. Korábbi munkáimban, közleményeimben megkíséreltem leírni sokszorozási reakciókat, de az ott közöltek inkább kívánták a folyamatokat leírni, mint definíciókat adni [1]. Egy időben azt állítottam: „Két különböző fajta sokszorozó reakció létezik: direkt és indirekt. A direkt sokszorozó reakciókban a mérni kívánt alkotót közvetlenül sokszorozzuk és úgy mérjük (például ahogy a jódot a Winkler—Leipert-féle jódmeghatározásra használatos reakcióban), míg az indirekt sokszorozás során a mérni kívánt alkotóval asszociált iont vagy gyököt sokszorozzuk és mérjük (például a jódot a Viebock-módszerben, melyet alkoxil meghatározásra használnak). A sokszorozási reakció, az egy olyan, a hagyományos meghatározási reakció helyett használatos reakció (vagy reakció sor), mely kedvezőbb mérés végzését teszi lehetővé. Amint ezen területen végzett munkánk folytatódott, nyilvánvalóvá vált, hogy több sokszorozó reakció típus létezik, mint ahogy azt korábban véltük. Fritsche és Weisz [4] ugyancsak ezt hangsúlyozzák. A különböző folyamatok tisztább definíciójára van szükség.

Mikor sokszorozásról beszélünk, feltehetően arra gondolunk, hogy a meghatározandó iont sokszorozzuk, mint ahogy az a Winkler—Leipert-reakcióban történik, vagy egy *indirekt* sokszorozásra, mely során az asszociált iont sokszorozzuk, mint ahogy az a Vieboeck-reakcióban történik: azonban az általunk „sokszorozó reakció"-ként említett számos reakció típusban sem a meghatározandó — sem az azzal asszociált ion megsokszorozására nem kerül sor. A következőkben néhány ilyen példát említünk:

1. *Egy szerves molekula segítségével*

Ha fémeket határozunk meg például oxin segítségével, az egyenérték növekedést az oxin kedvező brómfogyasztó tulajdonsága vagy az oxidáló szer

által (cerium(IV) vagy permanganát) végzett teljes oxin szétbontás következtében érjük el. Tulajdonképpen egyetlen alkotó sokszorozása sem történik.

2. *Heteropolisav képződés útján*

Ebben az esetben egy hasonló helyzet áll fenn. A meghatározni kívánt féleség egy nagy tömegű más gyökhöz kapcsolódik. A kedvező mérést a nagy mennyiség mérése útján érjük el (például a molibdént mérjük a $H_3PO_4.12\ MoO_3$ a foszfor meghatározáshoz). Ismételten itt nincs semmiféle sokszorozás. Annak ellenére, hogy ez a rendszer különbözik az 1. esettől a kémiai kötés természetét illetően, mindkét rendszer ugyanolyan típusú egyenérték növekedést biztosít.

3. *A reakció kiterjesztése annak normál állapotában*

A nitrát redukálható vas(II) segítségével és az egyenérték a reakció körülményektől függ.

A) *Savas közegben*

$$NO_3^- + 3\ Fe^{2+} + 4\ H^+ \rightarrow 3\ Fe^{3+} + NO + 2\ H_2O$$

B) *Lúgos közegben*

$$NO_3^- + 2\ Fe(OH)_2 + H_2O \rightarrow NO_2^+ + 2\ Fe(OH)_3$$

De katalizátorral, alkalikus közegben a nitrit tovább redukálódik [15].

$$NO_2^- + 6\ Fe(OH)_2 + 5\ H_2O \rightarrow NH_3 + 6\ Fe(OH)_3 + OH^-$$

Így a nitrát sokkal előnyösebb redukcióját kapjuk

C) $$NO_3^- + 8\ Fe(OH)_2 + 6\ H_2O \rightarrow NH_3 + 8\ Fe(OH)_3 + OH^-$$

Ez nem sokszorozás, mégis előnyösebb mérést lehet elérni ily módon. Ugyanezt a reakciót használták a kobalt-nitrit útján történő meghatározására és 37-szeres növekedés volt elérhető [16].

4. *A jodid hipoklorittal történő direkt titrálása*

$$I^- + 3\ ClO^- \rightarrow IO_3^- + 3\ Cl^-$$

Amennyiben standard hipoklorittal titrálunk és az ekvivalencia pont elérésekor jodidot adunk feleslegben, majd a felszabadított jódot tioszulfáttal titráljuk, akkor az igazi sokszorozást alkalmazó Winkler—Leipert-reakcióhoz hasonló eljárást követünk. Azonban, ha hipokloritos titrálás végpontját elérve semmi további lépést nem teszünk, ugyanolyan (normalitásban kifejezve) 6-szoros reagens fogyást kapunk anélkül, hogy sokszorozódás játszódott volna le.

Az 1. és 2. reakció kényelmesen egy csoportba sorolható azonban mindezektől, mind egymástól jelentősen különbözik a 3. és 4. reakció. A sokszorozó reakciók más különálló típusai ismeretesek. Az 1—4. reakciókban sem a meghatározandó alkotó, sem bármi más vele asszociált féleség mennyisége nem nő, ennek ellenére az ekvivalencia arány növekedése következtében kedvezőbb mérések végezhetők el lejátszódásuk hatására.

A sokszorozó reakció elnevezés ennek megfelelően nem szerencsés. Az angol nyelv értelmező szótára (Oxford Dictionary) alapján a tényleges sokszorozáson alapuló és a csak egyenérték arány növekedésen alapuló „sokszorozóreakció"-k között különbség tehető. (Az előbbit „multiplication" — az utóbbit „amplification" reakciónak célszerű nevezni.) Arra azonban nincs igazán szükség a sokszorozó reakciók fogalmának definiálásában, hogy 1—4. reakciók eltérő jellegét kihangsúlyozzuk: ez komplikálná a definíciót és túl messzire vinné a felosztást.

Így a következő osztályozást nyerhetjük:



Az első osztályozási módnak az az előnye, hogy megtartja az igen széles körben elterjedt és régóta használt kifejezést a végső hatás leírására. A másik felosztás azzal az előnnyel rendelkezik, hogy a „fokozást" kifejezés valószínűleg jobb szó a teljes effektus leírására, viszont ebben az esetben az erősítés, ill. a sokszorozás kifejezés sokkal korlátozottabb jelentéssel rendelkezik.

A gyakorlatban úgy célszerű eljárni, ahogy azt rendszerint csináljuk, egyszerűen a sokszorozási reakció kifejezést használjuk és az osztályozást csak pedagógiai definíciók esetében használjuk.

Még mindig maradt némi nehézség. Néhányan vitába szállhatnak, mondván, hogy a C) reakció nem eredményezi az ekvivalencia arány növekedtét. Az csak annak a bizonyos reakciónak az egyenértéke. Ez a kritika úgy védhető ki, hogy összehasonlítjuk a reakciót a hagyományosan alkalmazott módszerben használt reakcióval. Abban az esetben azonban, ha a „nem fokozó" reakció minden helyen helyettesíti a hagyományos módszert, akkor a nehézség ismét feltámadhat, nevezetesen megkérdezhetik, mi fokozódott itt.

Hacsak ezek a nehézségek meg nem oldódnak, talán szükségessé válhat az, hogy a nem sokszorozó reakciókat kihagyjuk a definícióból.

Összefoglalás

Szerző a sokszorozó reakciók rendszerezésére irányuló saját munkásságát foglalja össze és a sokszorozó reakciók területén elért újabb eredményeket ismerteti.

Summary

The results of own researches into the systematization of amplified reactions are summarized and recent achievements attained in the field of amplified reactions are described.

IRODALOM

1. R. Belcher, Talanta, (1968), **15**, 357.
2. F. Szabadvary „The History of Analytical Chemistry", (1966) Pergamon Press Ltd.
3. R. Belcher, Proc. Soc. Analyt. Chem. (1970), **7**, 61.
4. U. Fritsche, H. Weisz, Mikrochim. Acta. (1974), 254.
5. R. Belcher, J. Homya and A. Ttownshend, Analyt. Chim. Acta. (1969) **47**, 149.
6. S. K. Tobia, Y. A. Gaiwargious, M. F. El-Shahat, Z. Anal. Chem. (1973), **265**, 23.
7. J. W. Hamya, A. Townshend, Talanta, (1972), **19**, 141.
8. Y. A. Gawargious, A. B. Farag, Ibid, (1972), **19**, 641.
9. H. Weisz, U. Fritsche, Mikrochim. Acta (1970), 638.
10. Idem. Ibid. (1970), 1045.
11. H. Weisz, Private Communication.
12. S. A. Rahim, H. Abdulahed, T. S. West, Mikrochim. Acta., (1974), 111.
13. Y. A. Gawargious, *et al.* Analyst (in press).
14. R. Belcher, S. Liao Sau Tung, A. Townshend (unpublished work).
15. G. Szabó, L. Bartha, Nature, (1950), **166**, 309.
16. L. G. Bartha, S. Gorog, Talanta, (1958), 1, 310.

Fordította: Nagy Géza

Kémiai Közlemények 45. kötet 1976 p. 245—259

SZERKEZETI IZOMEREK FOLYADÉK OSZLOPKROMATOGRÁFIÁS SZÉTVÁLASZTÁSA*

JAN CHELOWIEC és WIKTOR KEMULA

(Institute of Physical Chemistry of the Polish Academy of Sciences 01—224 Warsaw)

Érkezett: 1975. szeptember 10-én

A természetben széles körben előforduló izomer vegyületek számos területen nagy jelentőségűek. Fizikai tulajdonságaik igen gyakran csak kismértékben különböznek és elválasztásuk egymástól rendszerint nem könnyű. Sok módszert alkalmaztak már az izomerek rezolválására, azonban ezek közül néhánynak csak történeti jelentősége van. A kromatográfia különböző ágait sikeresen alkalmazták izomerek szétválasztására.

A gázkromatográfia különösen jelentős, erre a célra használható eszköz. GIL-AV és NUROK [1] a diasztereomer vegyületek gázkromatográfiával történő optikai izomer szétválasztás irodalmáról szóló összefoglaló tanulmánya és más közlemények, melyek a folyadék kristály álló fázisok diszubsztituált benzolizomerek [2—6] szétválasztására történő felhasználásával foglalkoznak, csak tört részét képezik azoknak a közleményeknek, amelyek az izomerek gázkromatográfiás szétválasztásával kapcsolatosak.

Több száz olyan közlemény jelent meg, mely a racemátok rezolvatációját részletezi. Ezt a szétválasztást nemcsak gázkromatográfiával végezték. Más különböző sztereoszelektív hatáson alapuló kromatográfiás eljárás alkalmazására is sor került. A racemátok minden típusú ioncserés kromatográfiájában az ion pár képződés felhasználása történik. A racém vegyület molekulái és a rezolváló fázis optikailag aktív semleges molekulái közötti asszociátum képződése az alapja az adszorpciós kromatográfia minden típusának. A változékony komplexek keletkezését eredményező folyamatok magasfokú sztereospecifitásának köszönhető, hogy a ligandum csere kromatográfia az optikai izomer szétválasztás fontos módszere. Néhány ide vonatkozó irodalom található LEDERER és LEDERER [7], KLABUNOWSKIJ [8], BUSS és VERMEULEN [9] és ROGOZIN és munkatársai [10] összefoglaló tanulmányában.

Ioncserélő gyantákat sikeresen használtak fel kolonnatöltetként; cisz-transz izomer klorocinam savak [11], fémkomplexek [12, 13], zsírsavészterek, malein- és fumársav [16] folyadékkromatográfiás elválasztását sikerült megoldani.

* Az Euroanalysis II. Konferencián (Budapest 1975. augusztus) elhangzott előadás

A papírkromatográfia volt az a módszer, amelyet legkorábban alkalmaztak széles körben, sokféle aromás izomer szétválasztására. FRANC fenolok [17, 18], nitrofenolok [19], és karbonilsavak [20] izomerjeinek elválasztását írta le. Más karbonsavak [21] és hidroxi-naftolsavak [22] elválasztására is sor került. A papírkromatográfia benzolszármazék izomerjeinek elválasztására történő felhasználását szintén vizsgálták [23].

Sok aromás amin [24], keton és aldehid [25] fenolszármazék [26, 27], hidroxi-naftolsav [28] és hexaklór-ciklohexan [29] izomer elválasztását végezték el különböző fázisokon vékonyréteg-kromatográfiás módszer segítségével.

Sok más kísérlet történt izomerek folyadékkromatográfiás elválasztására. SNYDER kiterjedten tárgyalja a mintaanyag szerkezetének az adszorpciós kromatográfiában betöltött szerepét. Osztályozza és megtárgyalja [30] a molekuláris geometriának a mintaadszorpcióra gyakorolt különböző általános hatásait és azokat a tényezőket, melyek miatt az egyik izomer erősebben adszorbeálódik, mint a másik.

Ez az áttekintésünk nem tartalmazza a sztereo- és geometriai-izomerek elválasztásával foglalkozó irodalmat. A vékonyréteg- és a papírkromatográfiás szeparáció példáit szintén figyelmen kívül hagyjuk. Csak a különböző szorbenseken történő folyadék oszlopkromatográfiás analitikai szerkezeti izomer szétválasztására szorítkozunk, nem említve a SNYDER közleményében idézett és az ő könyvében [30] áttekintett eredményeket.

Szeparáció adatainak vizsgálata

1. Karboxilsavak

Az izomer savak szeparálására irányuló első kísérletek szilikagélen és „Celite"-n történtek. Az n-vajsav izovajsavtól történő részleges elválasztását szilikagél oszlopon sikerült megoldani. A foszfát pufferrel pH = 6,5-re beállított „Celite" oszlopok a C_5-ös özomer savak elválasztását tették lehetővé.

Jelentősek a karbamidtartalmú oszlopon végzett, az elágazó és az egyenes láncú vegyületek szeparációjára irányuló kromatográfiás módszerek. Ezek alkalmazása során a speciális álló fázis karbamid, „Celite" és az elválasztandó vegyület keverékéből állt. A savak elválasztása metilésztereik formájában történt. Az álló fázissal töltött oszlopot először könnyűpetróleummal eluálva az elágazó frakciót nyerték, majd ezután metanollal eluálva az egyenes láncú frakció jött le.

Az ioncserélő gyantákat széles körben használják karbonsavak szeparációjára. Az alacsonyabb szénatomszámú zsírsavak N-2,4-dinitro-fenil-hidrazidjait kromatografálva az izomer vajsavak és a négy valeriánsavizomer elválasztása volt megoldható. Álló fázisként Amberlite IRC-50-et, eluáló

fázisként pedig etilketon-aceton-víz 2 : 1 : 9 térfogat/térfogat keveréket használtak [37].

Dowex 2-X8 anioncserélő gyantát használtak a p-hidroxibenzoesavnak meta-izomerjétől történő elválasztására [35]. Ezeknek az izomereknek a szeparációjára gradiens elúciót használtak [15] aceton-metanol. A hidroxibenzoesavak izomerjeinek elválasztása kisózásos kromatográfiás technikával Amberlite CG-50 Na^+ [36] fázison volt megoldható. A legjobb szeparációt orto- és para- vagy orto- és meta-izomer keverékek esetében akkor kapták, ha az elúciót 40 $\pm$ 1 °C-on, 1,8-as pH-jú 2 M-os nátrium-klorid oldattal végezték. Megállapították, hogy az orto-izomerek megoszlási koefficiensei nagyobbak, mint a meta- és para-izomereké.

Más típusú, nevezetesen ligandumcsere kromatográfiás technikát alkalmazva, álló fázisként fémionos formájú kationcserélő gyantát, mozgó fázisként pedig híg vizes oldatot vagy vizet használva, hidroxi-benzoe- és hidroxi-naftilsav izomerjeit választották el [37] Diaion SK1 (Fe^{3+}) oszlopon. Az egymás után eluált hidroxi-benzoexav izomerek Amberlite CG-120 (Ti^{4+}) oszlopról történő eluálódásának sorrendje orto-, meta- és para-izomer volt.

Katz és Burtis [38] vizsgálták az elúciós sorrend és a kémiai szerkezet közötti viszonyt. A savi erősség alapján a monohidroxi-benzoesavnak para-, meta- és orto-izomer sorrendben kellene eluálódniuk. Anioncserélő rendszeren tanulmányozva az elválasztást a sorrend a következőnek adódott: meta-, para- és orto-izomer. Másrészt viszont a fenilecetsav monohidroxi izomerjei a várható sorrendben eluálódtak, vagyis: para-, meta- és orto-izomer. A szerzők azzal magyarázták a jelenséget, hogy az eluáló puffer nagy ionerőssége (4—6 M) valószínűleg erősebben hat a hidroxi-benzoesavak relatív stabilitására, mint a hidroxi-fenilecetsavakéra. Mivel néhány rendszerben az izomerek eluciójának sorrendje nem követi a pH értékeket, ez azt jelenti, hogy a sztérikus faktort is figyelembe kell venni. Például Schneider és munkatársai [39] azon a véleményen vannak, hogy a zsírsavak szénhidrogén láncai adszorbeálódnak egy olyan mechanizmus alapján, mely az oldószerként használatos víz szerkezetben bekövetkező változással kapcsolatos.

Orto-, meta- és para-klórbenzoesavak szétválasztása Amberlite CG-50 (Na^+) oszlopon 41 °C-on történt [40] 3,5-es pH-jú, 2 M-os nátrium-klorid eluáló fázis segítségével, mely 5% etilalkoholt tartalmazott. Skorokhod és Tabulo [41] szulfonsavas kationcserélő gyantán KU-2 (8% DVB) választotta el az orto-, meta- és para-kloro, nitro- és aminobenzoesavakat. Az orto-izomereket vízzel, a meta- és para-izomereket 85%-os etanollal eluálták.

Az aminobenzoesav három izomerét Amberlite IRC-50 (Na^+) gyantán választották el [42] 2,1-es pH-júra pufferolt 5 M-os nátrium-klorid oldatot használva eluálószerként. Funasaka és munkatársai [43] ugyanezeket az izomereket Amberlite CG-120 (Cu^{2+}) kolonnán választotta el mind 8,4 pH-jú vizes ammónia oldattal, mind desztillált vízzel eluálva.

PAWLOWITCH és SKOROKHOD [47] az aromás karbonsavak izomerjeinek elválasztását tanulmányozták. Úgy találták, hogy a szeparációs faktor az ellenion sugarának növekedésével növekedett a következő sorrendben: Mg < Cu < Sr < Ba. Azt is megállapították, hogy az ioncsere gyantán történő szorpció kisebb mértékű abban az esetben, ha a gyanta H^+ formában van jelen, mintha Me alakban.

2. Aminok

Az izomer aminok elválasztása különböző álló fázisokon történt.

Az aminofluoreiszcein izomerek elválasztása 0,2 M-os, 8,0 pH-jú nátrium-foszfát puffer segítségével [45] készült, kieselgél megoszlási kolonnán történt. Mozgó fázisként n-butanol-ciklohexán keveréket (65 : 35 térfogat/térfogat) használtak.

Két aminizomer párt (izo-butilamin a n-butilamintól és izo-amilamin a n-amilamintól) választottak el Aminex A-4 (Na^+) kolonnán kombinált szakaszos gradiens rendszert használva [46].

A fenilén-diamin izomerek szeparációját [47] Amberlite CG-120 (Fe^{3+}) kolonnán ligandumcsere kromatográfiával, sikerült megoldani szobahőfokon, nagyon híg ($5 \cdot 10^{-3}$ M) vizes ammónia oldattal eluálva.

LEPRI és munkatársai [48] 1 M-os ecetsav eluenst használva sok aminizomert választottak el. 3-nitroanilin, 3-benzoesav, orto- és para-arzenilsav, 4-amino- és 5-amino-szalicilsav keverékeket szeparáltak megfelelő alginsav töltetű kolonnán. A meta- és para-fenilen-diamin keverék elválasztása karboximetilcellulóz álló fázisú oszlopon történt.

A bróm-anilinek elválasztásához gyengén savas ketioncserélő térhálósított dextrát CM-Sephadex C-25-öt használtak [49]. Két izomer pár: para-, orto- és orto-, meta-származék elválasztását végezték el, 1 N sósavat használva eluensként.

N-propilamint és izopropilamint részben sikerült elválasztani kolonnatöltetként mind Chelex 100-at, mind Ni^{2+} formájú Dowex 50-et használva. Az aminokat 0,14 M-os ammónia oldattal eluálták, a tercier-butilamin és a n-butilamin elválasztása teljes volt Dowex 50 W-XS (Ni^{2+}) oszlopon 3 M-os ammónia eluens oldatot használva. A szerzők [50] azt állítják, hogy az izomer bázisok szeparációja nem a fém-amin kötés erősségében levő különbségeknek köszönhető. A megfelelő fém-amin komplexek stabilitása nagyon kicsi és valószínű, hogy a víz szerkezetére gyakorolt hatásokban levő különbségek szerepet játszanak az elért szeparációban. A kompaktabb szerkezetű elágazó izomerek könnyebben jutnak a vízbe, mint a láncelágazást nem tartalmazó izomerek és ezért affinitást mutatnak a gyantákhoz. Ez a viselkedés azt eredményezi, hogy az elágazó izomerek elúciós ideje kisebb, mint a megfelelő izomerjeiké.

Az amino-benzolszulfonát izomerek [51] részleges elválasztását térhálósított poli-alkilamid anioncserélő gyanta Bio-Rex 5 (Cl^-) oszlopon oldották meg víz, acetonitril, metanol (1 : 1 : 1) keverékeket és LiCl gradiens képzőt használva eluensként.

A Cadium impregnált szilikagél töltet különösen alkalmasnak látszik aromás amin izomerek [52] elválasztására. Mind a klóranilin mind a toluidin izomerek [52] jól elválaszthatók voltak ilyen töltetű kolonnákon HPLC (nagynyomású folyadékkromatográfia segítségével). Az izomereket 2% metanol tartalmú hexánnal eluálták. Megállapították, hogy a retenciós időben bekövetkező növekedés és a szelektivitás egy ilyen oszlopban az aminok bázicitásával és az orto izomer sztérikus gátoltságával kapcsolatos. A cadium és az aminok közötti donor-akceptor komplex képződés és az orto izomer sztérikus gátoltsága jelentik az elúciós sorrendet befolyásoló tényezőket.

A nitroanilinek különböző kolonnatöltetek használata mellett választhatók el. Elválasztásuk sikeres volt [53] alumínium (10 μm Lichrosorb AloxT) oszlopon 40% CH_2Cl_2-t tartalmazó hexán mozgó fázist használva. Ugyancsak sikerült elválasztani őket [54] Corasil I-en, mely 2% triklór-3-(4-klórmetilfenil)propilszilán és diklór-3-(4-klórmetilfenil)butilszilán 1 : 1 arányú keverékével volt megkötve. Az elúciót izopropanol-heptán eleggyel végezték.

3. Fenolok

Az ötvenes évek elején az izomer krezolok kromatográfiájának vizsgálatára történtek erőfeszítések. Ezek elválasztása szilikagélen történt ciklohexán-víz mozgó fázis segítségével és kereskedelmi trikrezolban [58, 56] történő meghatározásukról is beszámoltak. A meta- és para-krezol elválasztására 0,5 M foszfáttal 11,5-es pH értékre pufferolt „Celite" oszlopot is alkalmaztak ciklohexán mozgó fázist [57] használva.

Seki [58] sikeresen használt fel ioncserélő gyantát fenol vegyületek elválasztására. A három krezolizomer szeparációját Amberlite IR-122 oszlopon, olyan vizes eluáló oldattal sikerült elérni, melynek egy litere 8,5 g vízmentes nátrium-karbonátot, 9,3 g nátrium-hidrogén-karbonátot és az etilén-diamin-tetraecetsav dinátrium sójából 0,5 g-ot tartalmazott. A nitrofenol három izomerét egyrészt ugyancsak ezen az oszlopon választották el olyan 4-es pH-jú acetát oldat eluenst használva, mely egy litere 25 cm^3 benzinalkoholt tartalmazott, másrészt a szeparációhoz Doulite C-25 oszlopot és olyan eluens oldatot használtak, mely 1 liter 4-es pH-jú puffer és 250 cm^3 etilalkohol elegyéből állt.

A 2,4-nitrofenol és a 2,6-nitrofenol elválasztását Doulite C-25 oszlopon 250 cm^3 metil-etil-keton és 1 liter 4-es pH-jú puffer elegyéből készült eluálószerrel is elvégezték.

Különböző fenolvegyület nyomnyi mennyiségeinek elválasztása apoláros kolonna töltet, Corosil C-18 és víz eluálószer alkalmazásával volt megoldható [59]. A kísérletek alapján valószínűnek látszik, hogy az apoláros kolonnán történő fenolszeparációt az elválasztandó anyag molekulasúlya és az eluensben való oldékonysága szabályozza. Az apoláris kolonnák előnyösebbnek bizonyultak, mint az erős anioncserélő töltettel ellátottak abban a vonatkozásban, hogy a nagyobb molekulasúlyú fenolok csak nempoláros töltőanyaggal készült oszlopról eluálódtak jól definiált csúcsok formájában. Fenolizomerek keverékeit: brómfenolokat és bifenolokat választottak el apoláros kolonnán.

Sikeresen alkalmaztak klatratokat [60] α-naftol β-naftoltól történő elválasztására. Az elválasztást klatrat $Ni(\gamma\text{-pikolin})_4(SCN)_2$ Y(γ-pikolin) oszlopon 0,4 M NH_4SCN 0,43 M γ-pikolin és 70% metanol koncentrációjú vizes eluáló oldattal végezték.

α- és β-naftol keverék és 1,2,4- és 1,3,4-xilenol keverék jól rezolválódott 1 g víz/g Porasil A álló fázissal töltött oszlopon hexan mozgó fázist alkalmazva [61].

α-nitrozo-β- és β-nitrozo-α-naftolokat ligandumcsere kromatográfia segítségével választották el egymástól [62]. Erősen savas gyantát Amberlite CG-120 (Fe^{3+}) használtak álló fázisként és 50%-os (térfogat/térfogat) etanolos ammónia oldat (pH = 9,5—12) mozgó fázist alkalmaztak a lépésenként történő eluálásra.

Dowex 2-X8 (CH_3COO^-) töltetet használtak a 2,4-diklórfenol 2,6-diklórfenoltól történő elválasztására [63]. Az izomereket 200 cm^3 metanolba vezetett 0,2%-os metanolos ecetsav oldattal eluálták.

A trietilamin-ecetsav pufferek alkalmasak a diklórfenolok, monoklórfenolok és mononitrofenolok elválasztására, a kisebb dielektromos állandójú xilenolok és krezolok elválasztásához viszont a sokkal bázisosabb dietilamint kell használni puffer oldatként [64]. De-Acidite F anioncserélő oszlopot és állandó eluens oldat pH csökkenés melletti gradiens elúciót sikeresen alkalmaztak az elválasztásokra oly módon, hogy a folyamatos pH változás előidézésére a keverőedényben levő metanolos amin oldathoz folyamatosan metanolos aminacetát oldatot juttattak.

Egy porózus polisztirol-divinilbenzol gyantát, Amberlite XAD-2-t használtak folyadék-szilárd oszlopkromatográfiás vizsgálatához töltetként [65]. Ily módon nitro-klórfenolok és monoklórfenolok elválasztása volt megoldható. A megoszlási együttható, K_D értékek alapján néhány eluáló keverék alkalmasnak látszik a fenolok elválasztására. Sok elválasztáshoz egy közel lineáris pH gradienst alkalmaztak, az etanol—víz arányt konstans értéken tartva (rendszerint 10% etanolkoncentrációt biztosítottak). A pH gradiens a nitrofenolok teljes szeparációjához jobbnak bizonyult, mint a monoklórfenolok esetében. Kísérletileg a következő elúciós sorrend volt megfigyelhető a nitrofenolok esetében: para-, orto- és metaszármazékok. Ez a savi disszociációs állandók

alapján várható elúciós sorrendet követi. A klórfenolok elúciós szekvenciáját egyszerű egyenlet alapján diszkutálták (K_D-t a $[H^+]$ koncentráció függvényében).

4. Nitrovegyületek

A megoszlási kromatográfiás rendszerek szelektivitása az izomer nitrovegyületek vonatkozásában kicsi. Azonban ez a technika alkalmas arra, hogy az egyik izomert elválasszuk a másiktól, ha azok dipólusmomentuma vagy disszociációs állandója jelentősen különbözik. A hidrogén híd kötés képzési hajlamukban különböző vegyületek szintén elválaszthatók. Nitrogénaniliniket, nitrofenolokat és klór-nitrobenzolokat választottak el szerves oldószerekkel duzzasztott gumiporral töltött kolonnákon fordított fázisú megoszlási kromatográfia segítségével [66]. A para-, meta- és ortoszármazék sorrendben eluálódtak 0,2 M KI-ot és 30% metanolt tartalmazó vizes eluáló oldat alkalmazása esetében. A nitrofenolok ugyanebben a sorrendben eluálódtak, de esetükben az elválasztáshoz más rendszert alkalmaztak. A gumit kloroformmal duzzasztották, a mozgó fázis pedig 7,2-es pH-jú foszfát puffer volt, melynek egy litere 0,2 M kálium-jodidot tartalmazott. Az orto-klór-nitrobenzol para-klór-nitrobenzoltól történő elválasztásához n-heptánnal duzzasztott gumi kolonnatöltetet és 77,5%-os metanol oldat mozgó fázist használtak.

Sok kísérletet végeztek más izomer nitrovegyületek szeparálására. Ezeknek a kísérleteknek az eredményeként megállapították, hogy az izomerelválasztás annál könnyebb, minél nagyobb az elválasztandó vegyületek polaritásának különbsége [67]. A kísérleteket nem folytatták tovább, mert a használt gumi szelektivitási tulajdonsága változott a duzzadás után eltelt idő függvényében.

Sok Werner típusú komplex létezik, mely szerves molekulákkal klatrátokat képes képezni. A klatrátok kolonnatöltetként való használata lehetővé tette néhány szerves vegyület keverék, így néhány izomer nitrovegyület keverék elválasztását. Ilyen típusú komplex vegyületek pl. $Ni(\gamma\text{-pikolin})_4(SCN)_2$ használatával, KEMULA és SYBILSKA [68] munkája nyomán sikerült néhány izomer nitrovegyület nagy hatékonyságú elválasztása. Kemula laboratóriumában végzett elválasztási kísérletek az alkalmazott detektációs technikának megfelelően többnyire csak a polarográfiásan aktív vegyületekre korlátozódtak, a klatrátok mos keverékek esetében fennálló szelektivitása azonban ismert volt.

A diszubsztituált benzolszármazékok elválasztását klatrátokkal töltött oszlopon végezték. A benzol származékok a funkciós csoporttól és így a dipólus momentumtól függetlenül mindig a funkcionális csoport helyzetének megfelelően jelentek meg az eluátumban. Az elúció sorrendje: orto, meta

és para azt mutatva, hogy a komplex kölcsönhatása paraszármazékkal a legerősebb és ortoszármazékkal a leggyengébb. Izomer mononitrotoluolok Ni(γ-pikolin)$_4$(SCN)$_2$y(γ-pikolin) klatráttal töltött oszlopon jól elváltak [69]. Olyan eluens alkalmazása esetén, mely NH_4SCN-re nézve 1 M, γ-pikolinra 0,2 M dimetilformamidra pedig 40% koncentrációjú vizes oldat volt. Mononitro-etilbenzol izomer keverék elválasztását sikerült elvégezni ugyanezen a kolonnán más eluáló fázis alkalmazásával. Az eluáló oldat 2 M NH_4SCN, 0,3 M γ-pikolin és 40—60% szerves oldószer koncentrációjú volt. Aceton, acetonitril, etanol, metanol, formamid, dimetil-fordamid alkalmazhatóságát ellenőrizték. A Ni(γ-pikolin)$_4$(SCN)$_2$y(γ-pikolin) típusú klatrátok folyadékkromatográfiában történő alkalmazásainak más eseteit SYBILSKA [60] írja le összefoglaló tanulmányában. A dinitrobenzolizomerek elválasztását 0,1 M NH_4SCN, 0,2 M γ-pikolin és 30% metanol koncentrációjú vizes oldat eluáló fázis alkalmazásával sikerült megoldani. Amikor a három nitroanizol elválasztását végezték az eluens oldat 0,2 M NH_4SCN-ot és 0,3 M γ-pikolint és 50% metanol koncentrációjú volt. Az előzőekben említett közlemények [68—70, 60] szerzői azon a véleményen vannak, hogy a klatrátok szelektivitása sokkal inkább függ a megkötött molekula alakjától, mint annak méretétől, azaz a szelektivitás jó egyezésben van a β-Ni(γ-pikolin)$_2$(SCN)$_2$ klatrát zeolit [71]-szerű szerkezetével.

A nitrofenolok elválasztását ugyanolyan klatrát kolonnán végezték el [72] 0,2 M-os KSCN és 4%-os γ-pikolin tartalmú eluenssel. Az ortoszármazék meta- és paraszármazékoktól történő teljes elkülönítését sikerült elérni. A meta- és a paraizomerek egymástól történő elválasztása nem volt teljes. Az izomer nitroanilinek [72] elúciója 1,5 M KSCN, 4% γ- és β-pikolin (1 : 1) és 2% metanol koncentrációjú vizes oldattal történt. Az orti-izomert mind a meta-, mind a paraizomertől különböző összetételű klatráttal töltött oszlopon választották el (és β-pikolin (1 : 1) elegyből kapták a klatrátot).

A Co(4-etilpiridin)$_4$(SCN)$_2$ komplex oszloptöltetként való alkalmazása jelentős [75]. Ez a szorbens kromatográfiás aktivitást csak orto-, meta- vagy paraxilol segédanyag jelenlétében mutatott. A klartát szelektivitást mutatott a két izomer vonatkozásában, amikor a következő összetételű eluenst használták: 0,2 M NH_4SCN, 0,05 M 4-etilpiridin, 0,014 M xilol és 35% metanol vízben. Azok a viszonyok, amelyek között a klatrát képző komplexeket kromatográfiásan aktívvá lehet tenni, részletes tárgyalásra kerültek [74].

A benzol három helyen szubsztituált származékainak, nevezetesen a dinitro-toluol [60] négy izomerjének elválasztását Ni(γ-pikolin)$_4$(SCN)$_2$y(γ-pikolin) klatrát oszlopon 0,2 M NH_4SCN, 0,1 M γ-pikolin és 2t% dimetil-formamid koncentrációjú vizes oldat eluálószert használva sikerül elvégezni.

Ennek a szorbensnek a nitro-alkánokkal szemben mutatott affinitása kisebb, mint az aromás vegyületekkel szembenié. Azonban a Ni(γ-pikolin)$_4$(SCN)$_2$y(γ-pikolin) klatrát szelektívnek bizonyult a két izomer nitro-

propán és a nitro-bután izomer vonatkozásában [75]. A nitro-propánok elválasztását 0,2 M NH_4SCN és 1= γ-pikolin koncentrációjú vizes oldat mozgó fázissal végezték. A nitro-butánizomerek egymás utáni eluálása 0,3 M NH_4SCN és 1% γ-pikolin koncentrációjú vizes oldattal történt.

1- és 2-nitro-naftalin keveréke [76] mind $Co(\gamma\text{-pikolin})_4(SCN)_2$, mind $Ni(\gamma\text{-pikolin})_4(SCN)_2$ komplexszel töltött oszlopon jól elválaszthatónak bizonyult. Mozgó fázisként két különböző összetételű folyadék használható: 0,2 M NH_4SCN, 0,3 M γ-pikolin és 40% (térfogat/térfogat) etilalkohol koncentrációjú vagy 0,2 M NH_4SCN, 0,2 M γ-pikolin és 40% dimetilformamid koncentrációjú vizes oldat.

Összefoglalva az előzőeket, a klatrátok izomer vegyületek sok keverékének elválasztására nagyon jól használhatónak bizonyultak, bár a klatrát kolonnák kromatográfiás aktivitása néha megváltozhat a használat során.

Az ioncserélő gyanták kromatográfiás oszloptöltetként való alkalmazása (szintén lehetővé tette néhány izomer nitrovegyület elválasztását. Különböző vegyületeket választottak el elúciós kromatogram kifejlesztéssel. Két izomer nitrobutanol elválasztását Wofatit KPS-200 (NH^+) oszlopon, 0,1 M-os $NH_4)_2SO_4$ oldat eluálószerrel végezték [77]. Ugyanezen szerzők meta- és orto-nitrobenzoesav keverékét is elválasztották egymástól. Az elúció Dowex-50 (NH^+) kolonnáról $(NH_4)_2SO_4$-ra 1,0 M-os 0,019 M-os HCl-val végezték. A paraszármazék 56 °C-on eluálódott, a metaszármazék pedig 28 °C-on jelent meg.

A para-, meta- és orto-dinitrobenzol elválasztását Wofatit KPS (H^+) szulfonos kationcserélő gyantával töltött oszlopon végezték. Az izomerek para-, meta- és orto-izomer sorrendben eluálódtak 10%-os acetonos 0,05 M kénsav eleggyel.

A mononitro-klórbenzol izomerek keverékét sikerült elválasztani álló fázisként amfoter ioncserélő gyantát Wofatit NBW ($H^+.SO_3^{2-}$)-ot használva [81]. Az izomerek elúcióját 0,05 M kénsav koncentrációjú 10%-os vizes aceton oldattal végezték. A mononitro-klórbenzolok elúciójának sorrendje: para-, meta- és orto-izomer volt. A para-, meta- és orto-nitrobróm-benzolok azonos körülmények között végzett elválasztása nem volt teljes. Csak a paraszármazék különült el teljesen.

A diszubsztituált benzol nitroszármazékok különféle izomerjeinek kromatográfiás elválasztására irányuló számos kísérlet eredménye alapján úgy találták [79], hogy minél nagyobb a dipólusmomentumok között a különbség, annál könnyebb az izomer keverékek kromatográfiás elválasztása.

5. Más vegyületek

Megoszlási kromatográfiás módszert, kovasavgél vivőanyagból és nitrometánból álló fázist és n-hexán mozgó fázist sikeresen alkalmaztak [80]

izomer hexakloro-ciklohexánok elválasztására. Az α-, β-, γ- és δ-izomerek jó elválasztását sikerült elérni. Az α- és β-glicerofoszforsav keverékek Dowex-1 oszlopon történő sikeres elválasztásáról beszámoltak [81]. Vizes acetát puffer pH = 6,0 gradienssel történő elúcióval volt lehetőség arra, hogy elválasszák egymástól őket.

Amberlite CG-50-en, 2 M-os kalcium-klorid eluálószerrel (pH = 2) végzett kromatografálással az izomer naftalin 1,5- és 1,6-diszulfonsavak teljes elválasztása elvégezhető volt. Naftalin-2,6- és 2,7-diszulfonsavakat szintén szeparáltak ugyanezt az álló és mozgó fázist használva [82]. Izomer 1-naftilamin-6,7- és 8-szulfonsavak egymástól történő elválasztását ugyenezen az ioncserélő gyantán vizes nátrium-klorid oldattal történő elúcióval végezték pH = 1,0—4,0 tartományban [85].

Egy másik sikeres elválasztást Amberlite CG-50 oszlopon végeztek. Antraquinon-diszulfonsavakat 1,7; 1,5; 1,6 és 1,8 sorrendben eluáltak 1,3-as pH-jú 4 N nátrium-klorid oldattal [84].

Naftilamin-diszulfonsav izomer keverékek, nevezetesen amino-szubsztituált R- és C-sav vagy amino-szubsztituált R- és I-sav keverékek elválasztását Amberlite CG-120 oszlopról történő 2,9-es pH-jú 3 M-os kalcium-klorid oldattal történő elúcióval végezték [85].

A bázisos aminocsoportot tartalmazó aromás szulfonsav izomerek: orto- és para-aminobenzol-szulfonsav (ortanil- és szulfanilsav) kromatográfiás elválasztását Amberlite IRA-400 (Cl^-) oszlopon sósav oldattal történő elúció segítségével érték el.

Az ortanilsav 0,01 N HCl oldattal történő elúciója után a sósav koncentrációt 0,1 N értékre növelték a szulfonsav elúciójához [86].

A különböző elválasztások hatékonyságát megnövelő kisózásos kromatográfiát izomer alkoholok elválasztására használják. Alkoholok — többek között tercier-butanol, sec-butanol, n-butanol — keverékei jól elválaszthatók voltak fokozatosan csökkenő ammónium-szulfát koncentrációjú (4, 0, 2, 5, 2, 0 és 1M) vizes oldattal, lépésenként történő elúció segítségével [87]. Az elválasztást Dowex 1—X8 (SO_4^{2-})-tal töltött oszlopon végezték.

Tercier-amilalkohol és n-amilalkohol elválasztását Dowe. 50-X8 (H^+) oszlopon, 1 M-os ecetsav eluens hasznolatával végezték [88].

Más kísérletek is folytak izomer alkoholok — nevezetesen izo-propanol k-propanoltól és n-butanol terc-butanoltól történő — elválasztására. Az elsőként említett izomerek elválasztását divinilbenzollal térhálósított 2-metil-5--vinilpiridin oszlopon CCl_4 eluens alkalmazásával végezték [89]. Az utóbbiak elválasztására pedig Pellisieve 8 AH oszlop és benzol-ciklohexán-etilacetát (50 : 45 : 5) mozgó fázis bizonyult alkalmasnak [90].

A Dowex 50-X4 gyanta alkalmasnak bizonyult izomer éterek oldékonysági kromatográfiás elválasztásához [91]. A jelzett közlemény tartalmazza három izomer: di-i-propiléter, di-n-propiléter és etil-n-butiléter és két másik

izomer: di-i-amiléter és di-n-amiléter különböző mennyiségű ecetsav koncentrációjú oldatokban mutatott kapacitás arányát (az értékeket az elúciós adatokból számolták). Az eredmények azt mutatják, hogy az elágazó láncú éterek a megfelelő egyenes láncú izomerek előtt eluálódnak, ami annak köszönhető, hogy oldékonyságuk nagyobb a vizes oldószerben. Az izomer éterek teljes elválasztására irányuló kísérletek nem sikerültek annak következtében, hogy a csúcsok átfedték egymást.

Más ketonokkal együtt [92], metil-i-butilketon és metil-n-butilketon egymástól történő elválasztását végezték el. Dowex 50-X8 (H^+)-t használtak álló fázisként, 1 M-metanolt pedig mozgóként.

A Ni(γ-pikolin)$_4$(SCN)$_2$y(γ-pikolin) klatrát oszlopot metilnaftalin izomerek elválasztásához használták. α- és β-izomereket választottak el egymástól 1 M NH_4SCN, 1% γ-pikolin és 45% dimetilformamid koncentrációjú vizes oldattal eluálva [93].

A ligandumcsere kromatográfiát sikeresen használták izomer pikolinok [94] elválasztására. Cu^{2+}, Cd^{2+} és Zn^{2+} formájú KU-2X8 kationcserélő gyantát használtak álló fázisként. Az izomer α-, β- és γ-pikolinokat vizes oldatokkal eluálták.

Két kromatográfiás rendszert alkalmaztak az E vitamin izomerjeinek elválasztására. Az α-, γ- és δ-tokoferol izomerek egymástól történő elválasztását alumínium-oxid oszlopon 2%, 4% és 15% petroléterrel végzett elúcióval oldották meg [96]. Az E vitamin izomerek nagy hatékonyságú kromatográfiás elválasztását Corasil II-vel töltött oszlop és 0,5% tetra-hidrofuránt tartalmazó hexan eluenssel érték el [96].

Pellidon-poliamid oszlop töltetet használtak orto-, meta- és para-fenetidinek elválasztásához [97]. Az izomereket n-hexan-ecetsav (97,5 : 2,5) mozgó fázis alkalmazásával különítették el.

Záró megjegyzések

Az idézett eredmények alapján megállapítható, hogy izomerek elválasztására egy sereg különböző álló fázis fajtát használtak. Mind olyan tipikus töltőanyagok mint a különböző gyanták, mind olyan kevésbé gyakran használtak, mint a klatrátok, vagy a karbamid sikeresen alkalmazhatóknak bizonyultak. Nemcsak a szeparálandó izomerek fizikai tulajdonságaiban levő különbségek, hanem a sztérikus tényezők is befolyásolják az elválasztást. Mind a kolonna töltetként használt szorbens geometriája, mind az izomer molekuláris alakja fontos szerepet játszhat az elválasztásban. Az izomer vegyületek szerkezete és elúciós sajátsága közötti kapcsolat jelentős. Bizonyos esetekben a vegyületek elúciós sorrendje előre megállapítható, mert a kolonnában ható szorpciós faktorok ismertek.

A sikeres izomer elválasztások többségét különböző ioncserélő gyantával

töltött oszlopon érték el. Ezek sok fajta izomer vegyület vonatkozásában szelektívek voltak. Megállapították néhány esetben, hogy az egyenes láncú vegyületek jobban adszorbeálódnak, mint a megfelelő elágazó láncú izomerek. Így az elágazó láncú savak adszorpciója kisebb mértékű, mint a normál savaké [98]. Ugyanezt a viselkedést figyelték meg aminok [50] és éterek [91] esetében.

Az oldat-szorbens kölcsönhatás különböző típusai, melyek az ioncserélőket nem ionos anyagok esetében is felhasználják. Ha az elválasztandó anyagok nem képeznek komplexet, két elválasztási mechanizmus alkalmazható: a kisózási hatásokon vagy a víz-organikus megoszlási rendszerben való oldékonysági különbségeken alapuló mechanizmus.

Az idézett közleményekben sok izomer vegyület keverék elválasztását írták le. A legtöbb esetben az elválasztandó izomerek fizikai tulajdonságaiban levő különbségek tették lehetővé az elválasztást és csak néhány esetben találták úgy, hogy a sztérikus tényezők voltak döntőek. A szerkezeti izomerek elválasztásának általános szabályai még nem ismertek, azonban sok érdekes tapasztalat gyűlt össze néhány izomer vegyületfajta egymástól történő elválasztásával kapcsolatban.

Összefoglalás

Szerző rendszerezve mutatja be az oszlopkromatográfia alkalmazhatóságát a szerkezeti izomerek szétválasztására és az erre vonatkozó újabb eredményeket ismerteti.

Summary

The suitability of column chromatography for use in the separation of structural isomers is presented in a systematical way, and recent results obtained in this field are described.

IRODALOM

1. Gil-Av E., Nurok D., in Advances in Chromatography. vol. 10. ed. J. C. Giddings, R. A. Keller, Marcel Dekker Inc., New York, 1974.
2. Dewar M. J. S., Schroeder J. P., J. Am. Chem. Soc., **86**, 5235 (1964).
3. Dewar M. J. S., Schroeder J. P., J. Org. Chem., **30**, 3485 (1965).
4. Kelker H., Winterscheidt H., Fresenius Z. Anal. Chem., **220**, 1 (1966).
5. Kelker H., Verhelst A., J. Chrom. Sci., **7**, 79 (1969).
6. Cook L. E., Spangelo R. C., Anal. Chem., **46**, 122 (1974).
7. Lederer E., Lederer M., Chromatography. 2nd ed. Elsevier, Amsterdam, 1957, p. 420.
8. Klabunowskij E. J., Usp. Khim., **27**, 949 (1958).
9. Buss D. R., Vermeulen T., Ind. Eng. Chem., **60**, 12 (1968).
10. Rogozin S. B., Davankov S. B., Pesljakas J. J., Khim. Technol. Vysokomol. Soedin., 45 (1973).
11. Linderfors S., Arkiv. Kemi, **10**, 561 (1957).
12. Yoshikawa Y., Kojima M., Fujita M., Iida M., Yamatera H., Chem. Lett., 1163 (1964).
13. Carunchio V., Strazza G. G., in Chrom. Reviews, vol. 8 (1966).
14. Emken E. H., Schofield C. R., Dutton H. J., J. Am. Oil Chem. Soc., **41**, 388 (1966).
15. Schofield C. R., Emken E. A., Lipids **1**, 235 (1966).
16. Patel D. J., Bhatt R. A., Bafna S. L., Chem. Ind. (London), 2110 (1967).

17. Franc J., Collection Czech. Chem. Communs., **21,** 1170 (1956).
18. Franc J., Chem. Listy **52,** 55 (1958).
19. Franc J., Collection Czech. Chem. Communs., **24,** 3624 (1959).
20. Franc J., Chem. Listy, **51,** 2041 (1957).
21. Kelly S. H., Finkle B. J., J. Chromatogr. **63,** 438 (1971).
22. Waksmundzki A., Soczewinski E., Przyborowska M., Chem. Anal. **7,** 989 (1962).
23. Green J., Marcinkiewicz S., in Chrom. Reviews, vol. 5 (1963).
24. Cozzi D., Desideri P. G., Lepri L. and Coes V., J. Chromatogr., **43,** 463 (1969).
25. Clark I. T., J. Chromatogr., **15,** 65 (1964).
26. Thielmann H., Fresenius' Z. Anal. Chem., **265,** 271 (1973).
27. Carič V. D. and Perišič-Janjič, Fresenius' Z. Anal. Chem., **265,** 332 (1973).
28. Petrowitz H. J., Fresenius' Z. Anal. Chem., **230** 250 (1967).
29. Thielemann H., Fresenius' Z. Anal. Chem., **266,** 208 (1973).
30. Snyder L. R., Principles of Adsorption Chromatography, Marcel Dekker Inc., 1968 New York, p. 295.
31. Ramsey L. L., J. Assoc. Office Agr. Chem., **31,** 164 (1948).
32. Bueding E., Yale H. W., J. Biol. Chem., **193,** 411 (1951).
33. Coles L., J. Chromatogr., **32,** 657 (1968).
34. Seki T., J. Chromatogr., **3,** 376 (1960).
35. Skelly N. E., Crummett W. B., Anal. Chem., **35,** 835 (1963).
36. Funasaka W., Fujimura K., Kushida S., J. Chromatogr., **64,** 95 (1972).
37. Fujimura K., Koyama T., Tonigawa T., Funasaka W., J. Chromatogr., **85,** 101 (1973).
38. Katz S., Burtis C. A., J. Chromatogr., **40,** 270 (1969).
39. Schneider H., Kresheck G. C., Scharaga H. A., J. Phys. Chem., **69,** 1310 (1965).
40. Funasaka W., Kojima T., Fujimura K., Kushida S., Bunseki Kagaku (Jap. Anal.), **15,** 835 (1966).
41. Skorokhod D. R., Tabulo M. L., Ionoovmen. Tekhnol., Akad. Nauk SSSR, Inst. Fiz. Khim., 130 (1969).
42. Funasaka W., Kojima T., Fujimura K., Bunseki Kagaku (Jap. Anal.) **14,** 820 (1965)*t*
43. Funusaka W., Fujimura K., Kuriyama. S., Jap. Aual., **19,** 104 (1970).
44. Pawlowitch M. L., Skorohod O. R., Vestn. Beloruss. Univ., **2,** 24 (1972).
45. De Repentigny Y., James A. T., Nature, **174,** 927 (1954).
46. Hatano H., Sumizu K., Rokushika S., Marakami F., Anal. Biochem., **35,** 377 (1970).
47. Funasaka W., Fujimura K., Kuriyama S., Bunseki Kagaku (Jap. Anal.) **18,** 19 (1969).
48. Lepri L., Desideri P. G., Coes V., Cozzi D., J. Chromatogr., **49,** 239 (1970).
49. Romano S., J. Chem. Educ., **47,** 478 (1970).
50. Shimomura K., Dickson L., Walton H. F., Anal. Chim. Acta, **37,** 102 (1967).
51. Stehl R. H., Anal. Chem., **42,** 1803 (1970).
52. Kunzuru D., Frei R. W., J. Chrom. Sci., **12,** 191 (1974).
53. Majors R. E., in Advances in Chromatography, 1973, ed. A. Zlatkis, Chromatography Symposium, Houston, Texas 1973, p. 374.
54. Novotn M., Bektesh S. L., Denson K. B., Grohmann K., Parr W. as Ref. 53, p. 349.
55. Franc J., Chem. Listy, **48,** 1526 (1954).
56. Franc J., Collect. Czechoslov. Chem. Communs., **20,** 298 (1954).
57. White D., Grant D. W., Nature, **175,** 513 (1955).
58. Seki T., J. Chromatogr., **4,** 6 (1960).
59. Bahtia K., Anal. Chem., **45,** 1345 (1973).
60. Sybilska D., Proceedings of International Symposium on Chromatography and Electrophoresis, Brüssels, September 1970.
61. Engelhardt H., Pietrzyk D. J., Anal. Chem., **45,** 1348 (1973).
62. Fujimura K., Matsubora M., Funasaka W. J. Chromatogr., **59,** 383 (1971)
63. Shelly N. E., Anal. Chem. **33.** 271 (1961).
64. Thomas D. E., Thomas J. D. R. Analyst. (London) **94,** 1099 (1969).
65. Grieser M. D., Pietrzyk D. J., Anal. Chem., **45,** 1348 (1973).
66. Kemula W., Sybilska D., Geisler J., Rocz. Chem., **29,** 643 (1955).
67. Kemula W., Geisler J., Rocz. Chem., **38,** 1691 (1964).
68. Kemula W., Sybilska D., Nature, **185,** 237 (1960).
69. Kemula W., Sybilska D., Kwiecinska A., Rocz. Chem., **39,** 1101 (1969).
70. Kemula W., Sybilska D., Anal. Chim. Acta , **38,** 97 (1967).
71. Allison S. A., Barrer R. M., J. Chem. Soc. A., 1717 (1969).
72. Kemula W., Sybilska D., Butkiewicz K., Rocz. Chem., **39,** 61 (1965).
73. Brzozowski S., Lewartowska A., Rocz. Chem., **47,** 1709 (1973).
74. Brzozowski S., Rocz. Chem., **47,** 617 (1973).

75. KEMULA W., SYBILSKA D., Rocz. Chem., 861 (1964).
76. KEMULA W., SYBILSKA D., DUSZCZYK K., Microchem. J., **11,** 296 (1965).
77. KEMULA W., BRZOZOWSKI S., Rocz. Chem., **35,** 711 (1961).
78. CHMIELOWIEC J., KEMULA W., J. Chromarogr., **102,** 197 (1974).
79. CHMIELOWICE J., KEMULA W., in press in Chem. Anal. (Warsaw)
80. RAMSEY L. L., PATTRSON W. J., J. Assoc. Offic. Agr. Chem., **29,** 337 (1946).
81. BUBLITZ C., KENNEDY E. P., J. Biol. Chem., **211,** 963 (1954).
82. FUNASAKA W., KOJIMA T., FUJIMURA K., Bunseki Kagaku (Jap. Anal.), **12,** 1170 (1963).
83. FUNASAKA W., KOJIMA T., FUJIMURA K., Bunseki Kagaku (Jap. Anal.), **10,** 374 (1961).
84. FUNASAKA W., KOJIMA T., FUJIMURA K., Bunseki Kagaku (Jap. Anal.), **11,** 936 (1962).
85. FUNASAKA W., KOJIMA T., FUJIMURA K., Bunseki Kagaku (Jap. Anal.), **17,** 48 (1968).
86. SPILLANE W. J., SCOTT F. L., Lab. Pract., **17,** 352 (1968).
87. SARGENT R., RIEMAN W., J. Phys. Chem., **61,** 354 (1957).
88. SHERMA J., RIEMAN W., Anal. Chim. Acta, **18,** 214 (1958).
89. FREEMAN D. H., ANGELS R. M., ENAGONIO D. E., MAY W., in Advances in Chromatography, 1973, ed. A. Zlatkis, Chromatography Symposium, Houstoú, Texas, p. 365.
90. MC NOIR H. M., CHANDLLER C. D., ibid. p. 359.
91. SHERMA J., RIEMAN W., Anal. Chim. Acta, **20,** 357 (1959).
92. BREYER A., RIEMAN W., Anal. Chim. Acta, **18,** 205 (1958).
93. KEMULA W., BEHR B., CHLEBICKA K., SYBILSKA D., Rocz. Chem., **39,** 1315 (1965).
94. SKOROKHOD D. R., KALININA A. A., Zh. Fiz. Khim., **48,** 2830 (1974).
95. NADIROV W. R., HAFIZOV R. H., SAKAYEVA R. F., Prikl. Biochem. Mikrobiol., **10,** 611 (1974).
96. CAVINS J. F., INGLETT G. E., J. Ceral. Chem., **51,** 605 (1974).
97. RABEL F. M., in Advances in Chromatography, 1973, ed. A. Zlatkis, Chromatography Symposium, Houston, Texas, p. 352.
98. PATEL D. J., BAFNA S. L., Indian J. Chem., **6,** 199 (1968).

Fordította: NAGY GÉZA

Kémiai Közlemények 45. kötet 1976 p. 259—279

A VIZUÁLIS SPEKTROSZKÓPIA MAI HELYZETE*

JANEZ PERMAN

(Slovenske Zelezarne, Zelezarna Ravne, ČSSR)

Érkezett: 1975. szeptember 11-én

A vizuális spektroszkópia, amelyet logikátlanul általában sztiloszkópiának neveznek, az utóbbi években ellentmondásosan tárgyalt témakörré vált. Az ellentmondások forrása az a tény, hogy ennek a viszonylag egyszerű klasszikus emissziós színképelemző módszernek a használata jelenleg is növekedőben van a modern, teljesen automatizált közvetlen mérő berendezések gyors fejlődése ellenére. Felületesen tekintve ez a tény anakronisztikusnak tűnik, de precízebb megfontolással ez a fejlődés teljesen konzisztens. Az ipar, különösen a kohászat és a fémmegmunkáló ipar egyre rövidebb időt követel az anyagok teljes kémiai összetételének megismeréséhez, ami pedig csak a vonalintenzitások közvetlen mérésével érhető el. Ez egyrészről a költséges és bonyolult fényelektromos automata készülékek kifejlődéséhez vezetett, másrészről pedig a viszonylag olcsó és egyszerű vizuális módszerek széles körű alkalmazását és tökéletesítését sürgette. Az ellentmondás oka gyakran a hibás kategorizálásban és a különböző színképanalitikai módszerek használatában rejlik. Annyi a megállapítás, vélemény és javaslat, hogy néha nehéz koordinálni vagy kvantitatíven értékelni. Ennek a közleménynek célja, hogy röviden összefoglalja a jelen helyzetet és a vizuális színképelemzés lehetőségeit, megpróbáljon végül is néhány kvantitatív összefüggést találni és válaszoljon néhány kérdésre a tématerületen belül.

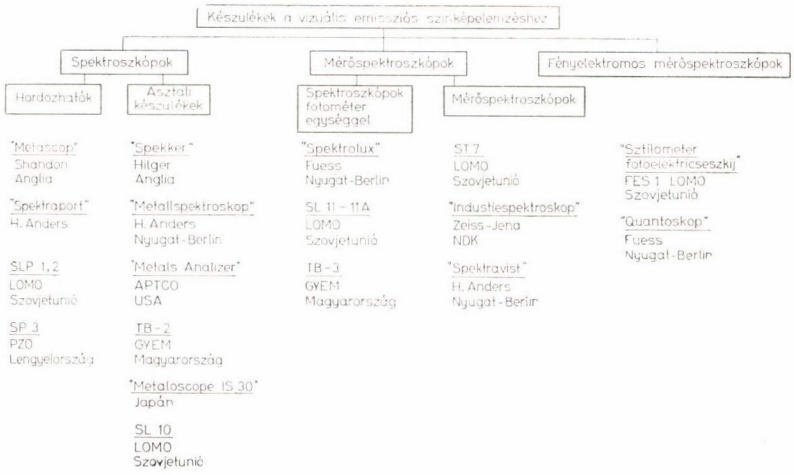
Ismeretes, hogy a vizuális spektroszkópia készülékei nem különböznek az emissziós spektroszkópia egyéb készülékeitől, kivéve természetesen a detektort. Itt a nem túl kielégítő fiziológiai válaszú emberi szem szerepel detektorként. Az összes különböző konstrukciók ennek a ténynek vannak alárendelve. Nagy nehézség ered abból is, hogy a szem teljesen alkalmatlan a fényenergia időbeni integrálásához. Mindkettőt megpróbálták legalábbis részlegesen leküzdeni ismételt fotometriás mérésekkel, amely csak viszonylag hosszabb és állandó fényemissziónál sikerül. A leginkább használt fényforrás a kisfeszültségű, vezérelt, váltóáramú ív és a kisfeszültségű szikra. A munkamódszert,

* Megnyitó előadás az Euroanalysis II. konferencia színképelemző szekciójában, Budapest, 1975. augusztus 25.

mint pl. a minta típusa és előkészítése, a gerjesztő állvány, a gerjesztés típusa és a mérés, meg kell fontolnunk. Az intenzitás összehasonlításhoz leginkább a belső és külső standard elvet és a visszavert sugár módszerét használjuk. A készülék egész konstrukciója függ a használat helyétől és céljától, az óhajtott pontosságtól és az ár ésszerűségétől.

A fenti követelmények alapján a vizuális spektroszkópia készülékeit három csoportba lehet osztani, amint az az 1. táblázatban látható: spektroszkópokra, mérőspektroszkópokra és fényelektromos mérőspektroszkópokra. A spektroszkópok egyszerű és fotometrálás nélküli eszközök. Lehetnek hordozhatók, ami a külső munkákat teszi lehetővé, vagy asztali készülékek, és kihelyezettek, főként speciális állomásokon és laboratóriumokban. Mindkét típus csak kvalitatív vagy félkvantitatív analízist tesz lehetővé. A mérőspektroszkópokkal kvantitatív analízis is lehetséges, mivel ezek az analitika és a viszonyító színképvonal intenzitása viszonyának méréséhez szükséges eszközzel el vannak látva. Ugyanakkor a fotometriás készülékek egyszerűek és az összehasonlítás nem szomszédos vonalakon is elvégezhető. A készüléket úgy tekinthetjük, mint spektroszkópot fotometriás kiegészítéssel. Ezzel kvantitatív fotometriás mérés lehetséges, de csak korlátozott mértékben és mérsékelt pontossággal. Az igazi mérőspektroszkópok szürke ékek vagy polarizációs szűrők elvein alapuló, igen jó minőségű beépített fotométerekkel vannak ellátva. Természetesen a mérőspektroszkóp és a gerjesztő minősége is kielégítő kell legyen. A fényelektromos mérőspektroszkópoknak hasonlóak a követelményeik. Ez esetben az okulárrészt fotoelektronsokszorozó helyettesíti, amely az analízisvonal és a visszavert sugár intenzitásarányát méri. Ezzel és az integráló módszerrel az emberi szem kedvezőtlen tulajdonságait kerülik el.

1. táblázat



A táblázat alsó részén a leginkább használt készülékeket soroljuk fel minden csoportban. A listát a jelenleg használt készülékekből állítottuk össze, nem tekintve a piac jelenlegi helyzetét, amely meglehetősen tisztázatlan. A hordozható készülékek közül az Angliában Shandon gyártotta „Metascop ROW" érdemel figyelmet. A készülék kis térfogatú és könnyen mozgatható, a váltóáramú ívet vibrátor táplálja a volfrámelektród és a minta között. Hasonlóan működik a német „Spektraport", amelyet Nyugat-Berlinben Anders állít elő, és amelynek jobb az optikája és külön van a vibrátor- és tápegysége. A kibocsátott fényt egy maximálisan 180 cm hosszú optikai vezető irányítja, ami lehetővé teszi a vizsgált rész jobb megközelítését. A további hordozható szovjet SLP 1 vagy 2 és a lengyel SP 3 spektroszkópok teljesen hasonlóak, csak nagyobbak és nehezebbek a kisfeszültségű ív- és szikragerjesztő egység miatt. Nem alkalmasak kisebb darabok elemzéséhez.

Az asztali spektroszkópok közül az egyszerű „Spekker" spektroszkóp, amelyet a Hilger cég gyárt, meglehetősen népszerű. Régóta használják a „Metallspektroskop"-ot, amelyet most Anders gyárt, és amely hasonló jellegű, mint a hordozható „Spektraport", de két tárgyasztala, két fényforrása és két színképe van. A magyar TB-2 anyagvizsgáló spektroszkópnak is két fényforrása és két állványa van. Az egyik szolgál a szabad asztalkán elhelyezett nagyobb mintadarb vizsgálatára. A gerjesztő egység külön áll. A japán „Metaloscope IS 30"-nak közös házban van elhelyezve a gerjesztő és az optikai egysége. A szovjet „SL 10" robusztus konstrukció, egy mintaasztala és különálló gerjesztője van.

A fotometráló egységgel ellátott spektroszkópok közül a FUESS gyártmányú ún. „Spektrolux"-ot használják szélesebb körben. Ez lényegében egy polarizációs fotométer, adaptálva a korábban említett „Metallspektroskop"-hoz. Az „SL i1, 11a és 12" szovjet spektroszkópoknak kisfeszültségű ív- és szikragerjesztője van az optikai része alatt elhelyezve, és csak egyetlen mintaasztala, tárcsa alakú ellenelektróddal. A fotometráló okulárrészben szürke ék van. A magyar „TB-3" mérőspektroszkópban egy speciálisan szerkesztett rés a színképet egy álló és egy elcsúsztatható felső részre osztja ketté, amely utóbbi az összehasonlítandó vonalak egymáshoz közelítését szolgálja. A fotometriás mérés a két résfél előtti két szürke ék segítségével végezhető el.

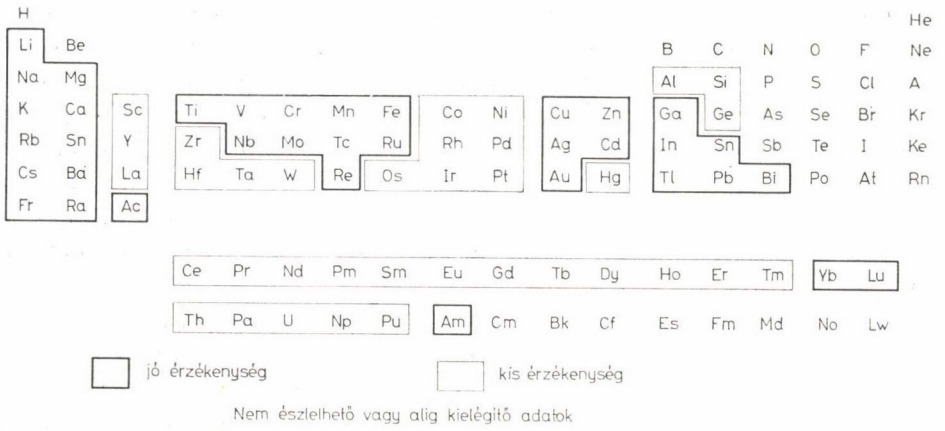
A mérőspektroszkópokat három készülék reprezentálja. Az első a szovjet „ST 7" mérőspektroszkóp, ív- és szikragerjesztéssel és különálló elektródállvánnyal. A készülék egyprizmás és a fotométer része szürke éken alapul. A második a Zeiss-Jena gyártmányú „Industriespektroskop", aminek csak egy ívgerjesztője van. A volfrámlámpa folytonos színképéből izolált fiktív vonal szerepel külső standardként a szürke ékes fotométerhez. Egy további fényképező kamera helyezhető el az okulár helyén. A harmadik az Anders gyártotta „Spektravist", egyprizmás készülék polarizációs szűrős fotometráló egységgel. Ugyanabból a színképből két vonalat hasonlít össze a belső standard

módszer elve alapján. A tápegység kisfeszültségű ívet és szikragerjesztést biztosít. Az okulár helyettesítése kamerával nagyon jól megoldott.

A fotoelektromos mérőspektroszkópok közül megemlítjük a szovjet „FES 1" prizmás mérőspektroszkópot egy mintaasztallal. A különálló tápegység ív- és szikragerjesztést tesz lehetővé. A vonalak beállítása szemmel történik, a vonal és a visszavert fénysugár intenzitásarányát fényelektromosan integrálva mérik. A „Quantoskop", amelyet a FUESS cég gyárt, ugyanezt a mérési elvet használja, de a spektrométerben rács van. Ugyanolyan típusú ív- és szikragerjesztést alkalmaz, mint az a „Spektravist"-nél található.

A minta alkotóinak kvalitatív analízise és tájékoztató becslése természetesen mindegyik vizuális spektroszkóppal lehetséges. Adott standard gerjesztési körülmények között a periódusos rendszer elemei mintegy kétharmadának a vonalai megjelennek a látható színképben, amint az a 2. táblázatban látható.

2. táblázat



Mintegy fele az elemeknek vastag vonallal van körülvéve, ezek jó érzékenységgel vizsgálhatók. A kimutatási határ 10^{-4} és $10^{-2}\%$ között van. Azokra az elemekre, amelyek vékony vonallal keretezettek, rosszabb a kimutatási határ: 0,1 és néhány százalék között van. A többi elemnek nincs kielégítő vonala a látható színképben, vagy speciális gerjesztést kell alkalmazni. Néhány elemnél kielégítő adat egyáltalán nem érhető el. Bizonyos lehetőséget nyújtanak azonban ezen a területen a molekulasávfejek. Szemléltetésképpen a 3. táblázat néhány technikailag fontos elem kimutatási határát mutatja három különböző spektroszkóppal. Természetesen ezek a határok függenek részben az alapelemtől és a munkakörülményektől is. A minta betáplálásának különböző típusait kell alkalmaznunk, mint a spektrográfiából az ismeretes, feltéve, hogy azok hosszabb stabil emisszióval rendelkeznek.

Félkvantitatív analízis is lehetséges mindegyik típusú spektroszkóppal, adott megállapodott eljárással. Az összehasonlító mintás eljáráshoz asztali

3. táblázat

Néhány elem közelítő kimutatási határa %-ban, fémekben

Elemek	Vizuális spektroszkópok		
	Metascop	SLP—1	Spektravist
Ag	0,15	0,10	0,08
Al	—	—	0,7
Cd	0,1	0,05	0,02
Co	1,8	0,5	0,2
Cr	0,07	0,03	0,01
Cu	0,3	0,05	0,03
Fe	0,3	0,06	0,04
Mg	0,03	0,02	0,007
Mn	0,1	0,05	0,02
Mo	0,09	0,03	0,03
Nb	0,2	0,08	0,04
Ni	0,9	0,5	0,3
Pb	0,3	0,2	0,07
Si	—	3,0	0,15*
Sn	0,1	0,06	0,05
Ti	0,1	0,05	0,04
V	0,07	0,03	0,03
W	3,0	0,3	0,25
Zn	0,08	0,06	0,02

* Acélban 0,7%.

spektroszkóp szükséges, valamint összehasonlító spektrum és egy sor összehasonlító minta. Komoly hibát jelent itt a nem azonos minta és sugárforrás.

A vonalkioltás módszere időigényes és elhasználja a bevitt mintát. A fő hiba a nem stabil leégésből és a kioltási idő megállapításából ered. Ötvözetekre ezt a módszert nagyon sokoldalú és hasznos eljárássá fejlesztették a vibrációs és nemvibrációs érintkezés-átvitel technika bevezetésével. Az utóbbit szélesen alkalmazzák és sikeresen használják hegesztési varratok, szerkezetek és gépalkatrészek vizsgálatára.

A homológ vonalpár módszere szélesen alkalmazott. Pontossága függ a rendelkezésre álló vonalpárok száma szerinti koncentráció fokozatok különbségétől és a technikai és módszertani paraméterektől.

A szokásos analitikai program egy példáját két hordozható és egy asztali spektroszkópra, vas, alumínium és rézötvözetekre a 4. táblázat mutatja.

Nehéz bármit is határozottan állítani a spektroszkópos vizsgálatok gyorsaságáról. Ez az adott analitikai programtól, a szükséges mintaelőkészítéstől és a munkafeltételektől függ. Egy gyakorlott szakmunkás 10—100 vagy még több minta azonosítását elvégezheti egy óra alatt. Mivel ezek csak becslések, nem szokás pontosságról beszélni. A relatív analitikai hiba hordozható spektroszkópoknál ± 20 és $\pm 30\%$ közé esik, asztali készülékeknél pedig ± 15 és $\pm 25\%$ közé.

A kvantitatív analízis lényegében csak egy lépés a jobb pontosság felé. Főként a homológ vonalpárok elvét alkalmazzák és az intenzitásarányokat

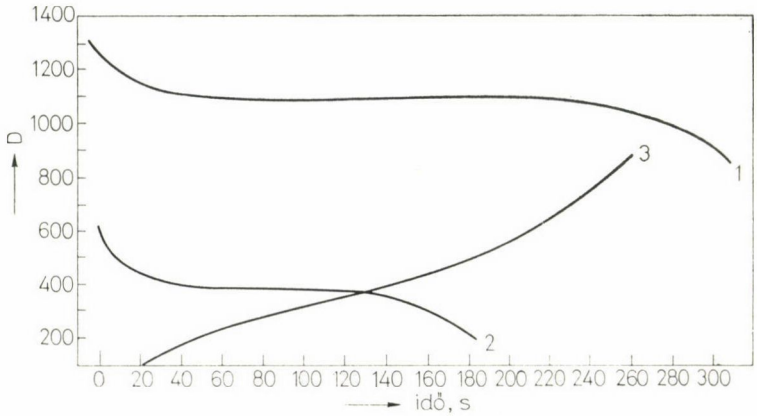
4. táblázat

Félkvantitatív analízis analitikai programjának példái. Ötvözetek vizsgálata spektroszkópokkal

	Acél konc. tartomány %-ban			Al-ötv. konc. tartomány %-ban			Cu-ötv. konc. tartomány %-ban		
	Metascop	SLP–1	Metallspektroskop	Metascop	SLP–1	Metallspektroskop	Metascop	SLP–1	Metallspektroskop
Co		1,0–10,0	2,0–10,0						
Cr	0,10–25,0	0,01–30,0	0,05–30,0	0,10– 0,60	0,05– 1,0	0,05– 1,0			
Cu		0,10– 0,80	0,20– 3,0	0,20– 8,0	0,10– 8,0	0,20– 5,5			
Fe					0,10– 4,0	0,15– 3,0	0,50– 3,0	0,10– 6,0	0,30– 6,0
Mg			0,03– 0,20	0,05– 4,0	0,05– 4,0	0,05– 4,0			0,04– 0,40
Mn	0,20–13,0	0,10–16,0	0,15–12,0	0,05– 1,0	0,10– 1,0	0,10– 2,0	0,30– 3,0	0,10– 3,0	0,05– 3,0
Mo	0,15– 3,0	0,03– 5,0	0,05– 5,0						
Nb		0,40– 1,5	0,40– 1,5						
Ni	3,0–19,0	1,5–30,0	1,4–36,0				1,5– 7,0	1,0– 6,0	0,80– 6,0
Pb							0,50–16,0	0,50–17,0	0,40– 9,0
Si				5,0–13,0	5,0–20,0	5,0–13,0			
Sn							4,0–22,0	0,20–22,0	0,80–22,0
Ti	0,20–0,60	0,15– 0,70	0,10– 1,0	0,20– 0,60	0,10– 1,0	0,20– 1,0			
V	0,10– 4,0	0,10– 4,0	0,10– 4,0						
W		0,40–20,0	0,50–20,0						
Zn				0,10– 3,0	0,10–10,0	0,10– 5,0	0,10–45,0	0,10–45,0	0,05–45,0

mérik nagyobb pontossággal fotometriás eszközzel, valamint nagyobb koncentrációtartományban. A fotométerek jó minősége és a mérőspektroszkópok jobb optikai karakterisztikái ellenére a mérést néhányszor meg kell ismételni a szem mérsékelt fotometriás képessége és a nem stabil emisszió miatt. Ezért jól stabilizált fényforrás szükséges, amely hosszabb gerjesztési idővel képes működni. Emellett a geometriai változásokat, az előszikrázási hatást, az elektródfolyamatokat stb. is figyelembe kell venni.

Az 1. ábra a mangánvonal intenzitásának időbeni változását mutatja acélban, salak tablettában és oldatban. Az első esetben (acél) az előszikra után



1. ábra. Az emisszió időbeni változása. Gerjesztés: Fuess 88 K LVS-5 A 1. Mn: 1,24% acélban, point-to-plane techika 2. Mn: 1,68% salakban, salak : Cu-por = 1 : 3, 4 t/cm² 3. Mn: 0,31 mg/ml oldat, forgókorongos eljárás

2 perc marad a mérésre, a második esetben (salak) csak 1 perc, a harmadikban (oldat) konstans emissziós intervallum nem érhető el. Az említett idő alatt a mérést el kell végezni és azután az eljárást megismételni a minta friss felületén. Mivel az észlelést a különböző elemekre egymás után kell végezni, az elektródtechnika lassúvá válik, ezért a spektroszkópokat ellátják mintaasztallal a point-to-plane technikához és tárcsa alakú ellenelektróddal. Ez kielégítő számú mérést és gyors meghatározást tesz lehetővé, ugyanazzal a mintával és ellenelektróddal.

Néhány mérőspektroszkóp úgy használható, mint egy kis üvegspektrográf, ha az okulárrészt fényképező kazettával helyettesítjük. Így elveszítjük a gyorsaság előnyét és a közvetlen mérés lehetőségét, de kihasználható a nagyobb színképi érzékenység és az emulzió integráló képessége. A feketedések értékelését S. P. D. skála segítségével végezhetjük a fotográfiai munkákhoz használt egyszerű vetítővel. 2—4-szer hosszabb idővel hasonló pontosság érhető el a nem látható és a kedvezőtlenebb színképtartományban, mint

a vizuális spektroszkópiában, és jobb pontosság nem stabil emisszió esetén. Ez bizonyos esetekben hasznos kiegészítés a spektroszkópiához.

A fémek gyakorlatban három formában jelentkeznek, mint fémolvadék, késztermék és forgács. Bár jelenleg már kidolgozott a vákuum ampullás mintavevés, mint gyors és sokoldalú módszer olvadékokból elektródok készítésére, mégis a mintákat főleg a point-to-plane technikához készítik. Különböző formájú tárcsák és öntvények léteznek. A próbákat a különböző olvadékokból szabályozott metallurgiai feltételek között öntik. Egy vagy két esztergált felületet készítenek, figyelembe véve, a makro és mikro geometriát, az ún. „aktív felületet". Az átlagmintához a felületnek mintegy 10 cm^2-nek kell lennie, és a minta súlyának legalább 50 g-nak, hogy a túlhevülést elkerüljük. A késztermékekkel és forgácsokkal foglalkozva, hasonló próbát, végül is alkalmas felületet kell esztergálással kialakítani. Nem megfelelő geometriai alakú minta, pl. élek esetén a túl kis felület ismételt előkészítést igényel. A drótokat össze kell hajtogatni szita formára, azután megmunkálni és préselni. Vékony falú, üreges mintákat olvadt ólommal vagy ónnal kell megtölteni és ezután préselni, hogy megfelelő felületet kapjunk. Vékony lemezeket tányér alakúra kell préselni, és szintén megtölteni ólommal vagy ónnal. A sík felületet ezután megmunkálják. A töltet mint súly és a túlhevülést megakadályozó szerepel. Pontosságcsökkenés lehet amiatt, hogy nem ismerjük a minta metallurgiai előéletet. A fent említett speciális eljárások időigényesek és a pontosságuk kisebb.

A fémekre vonatkozó analitikai programok összetettek és legalább 6—12 elemet tartalmaznak 0,01—40% koncentrációzónában. Az 5. táblázat néhány

5. táblázat

Analitikai program példák vasfémek kvantitatív vizsgálatára „Spektravist"-tal

Elemek	A szokásos koncentráció %-ban		
	Acél	Öntött vas	Nikkel ötvözet
Co	2,5 —20,0		
Cr	0,02—30,0	0,02—3,0	8,0 —28,0
Cu	0,05— 2,5	0,15—2,0	1,0 —30,0
Fe			0,40— 6,5
Mg		0,009—0,20	
Mn	0,10—15,0	0,15— 2,0	0,35— 4,0
Mo	0,05— 5,0	0,05—0,60	
Ni	0,20—40,0	0,60—8,0	
Si	0,10— 3,0*	0,80—4,0	
Ti	0,10— 1,5		0,15— 3,0
V	0,05— 6,0		
W	0,35—30,0		8,0 —20,0
Nb	0,10— 1,0		
Al	0,20— 2,0**		

* 0,8% alatt fényképező technika.
** Fényképező technika.

programot mutat vasalapú ötvözetekre, amelyet néhány évvel ezelőtt használtunk a „Spektravist" készülékhez. A program csaknem teljesen fedhető a vizuális technikával, ívgerjesztéssel és réz ellenelektróddal. A 6. táblázat

6. táblázat

Példák nemvasfémek kvantitatív analitikai vizsgálatának analitikai programjára „Spektravist"-készülékkel

Elemek	A szokásos koncentráció zóna %-ban			
	Alumínium ötvözet	Sárgaréz	Bronz	Cink ötvözet
Cr	0,05— 1,0			
Cu	0,15— 8,0			0,20—3,0
Fe	0,10— 2,0	0,10— 1,5	0,10— 6,0	
Mg	0,06— 8,0			0,02—0,3
Mn	0,05— 2,0	0,10— 3,0	0,10— 3,0	
Ni	0,20— 1,5[1]	0,10— 3,0	0,30— 6,5	
Pb	0,05— 1,0	0,10— 4,0	0,10—15,0[3]	
Si	0,10—14,0[2]	0,20— 1,3[1]	0,20— 1,5	
Sn		0,20— 4,0	0,10—22,0	
Ti	0,05— 1,0			0,10— 1,0
Zn	0,10— 8,0			
Al		0,20— 2,5[1]	0,20—12,0[4]	2,0— 6,0[1]

[1] Fényképező technika.
[2] 0,5% alatt fényképező technika
[3] 0,3% alatt fényképező technika.
[4] 1,0% alatt fényképező technika.

ugyanezzel a módszerrel néhány nemvasfém ötvözetre mutatja a vizsgálati programot. Kisfeszültségű szikrát és vas ellenelektródot használtunk itt általában.

A gondos kísérletekkel megállapított legjobb munkafeltételeket gyakran egyszerűsíteni kell racionális kompromisszumként. A paraméterek gyakori változtatása befolyásolja a meghatározás sebességét és növeli a hibás eredmények lehetőségeit. Gyakran nehéz megfelelő vonatkoztató vonalat találni vonalszegény matrixokban. Ez esetben fém ellenelektródot, pl. vasat, rezet vagy nikkelt használunk. Használják a háttérsugárzást is összehasonlítóként. Az utóbbi időben számos mesterséges ötvözetet, az ún. „kevert elektródokat" találták igen hasznosnak. Ezek az ötvözetek számos lehetőséget nyújtanak megfelelő homológ vonalpárok kiválasztásához.

Jól szervezett és előkészített mérőspektroszkópos ellenőrzéssel egy gyakorlott szakmunkás, beleértve a minta előkészítését is, 20—30 perc alatt vizsgál 6—10 elemet.

A következő kérdés a pontosság. A 7. táblázat megadja a fent említett programokra a közepes variációs együtthatókat és a relatív analitikai hibákat a közepes koncentrációtartományokra. Mindkettő függ a minta alapanyagának homogenitásától és szerkezetétől, a munkafeltételektől és az adott elem koncentrációjától. Nem stabil emisszió és fotometriás problémák is nagy hatással

7. táblázat

*A vas- és nemvasfémeknél kapott pontosság. Variációs együttható és relatív analitikai hiba**

Elemek	Acél		Öntött vas		Ni-ötv.		Al-ötv.		Sárgaréz		Bronz		Zn-ötv.	
	v, %	$\Delta c/c$, %	v, %	$\Delta c/c$, %	v, %	$\Delta c/c$, %	v, %	$\Delta c/c$, %	v, %	$\Delta c/c$, %	v, %	$\triangle c/c$, %	v, %	$\Delta c/c$, %
Al**													8,1	6,0
Co	4,6	2,8												
Cr	6,5	3,8	8,1	5,2	7,2	6,5	5,5	6,9						
Cu	4,9	4,8			5,7	6,1	5,7	5,2					8,3	4,9
Fe					7,8	7,5	7,3	6,9	7,1	6,6	7,9	6,2		
Mg			6,2	9,4			5,6	4,8					7,2	6,3
Mn	5,9	5,6	9,2	7,8	6,8	5,9	10,9	8,7	12,0	7,1	9,4	7,4		
Mo	8,5	5,4	9,1	8,4										
Nb	7,6	5,9												
Ni	8,6	5,3	9,3	7,9					10,0	8,8	7,6	4,6		
Pb							10,8	6,4	12,6	9,2	8,3	8,8		
Si	9,6	5,0	10,3	5,6			5,5	4,1			10,7	8,6		
Sn							13,0	5,6	14,2	10,9	8,7	6,4		
Ti	7,4	4,2			7,7	6,4	9,2	6,9					8,7	7,5
V	5,3	5,4												
W	4,5	4,3			5,6	5,0								
Zn							6,3	4,8			6,8	5,6		
	$\overline{6,7}$	$\overline{4,8}$	$\overline{8,7}$	$\overline{7,4}$	$\overline{6,8}$	$\overline{6,2}$	$\overline{8,0}$	$\overline{6,0}$	$\overline{11,2}$	$\overline{8,5}$	$\overline{8,5}$	$\overline{6,8}$	$\overline{8,1}$	$\overline{6,2}$

* Megjegyzés: számítás az 5. és 6. táblázat koncentráció zónáinak középértékéből.
** Fényképező technika.

lehetnek ezekre. Következésképpen, viszonylag nagy variációs koefficienseket kaptunk, mint 6,7—11,2, mint középértéket az egyes ötvözetekre. A koefficiens objektív értéke, mint az összes vizsgált ötvözet középértéke: 8,3. Annak ellenére, hogy viszonylag jó precizitás volt elérhető, az analitikai hibát tekintve ez 4,8 és 8,5% közé esett, általában tehát 6,6%.

Nemvezető anyagoknál, mint pl. salakok, ásványok és geológiai minták, szilikátipari termékek stb. időigényes előkészítés szükséges. Ezeknek az anyagoknak spektroszkópos elemzése, viszonyítva a fémek elemzéséhez, kevésbé ismert terület. Ennek két oka van, az időproblémák és a technikai nehézségek. Szükséges, hogy a mintát befújjuk vagy beszórjuk az ívközbe, ami csak viszonylag bonyolult eljárással vihető keresztül a spektroszkópok szokásos fényforrásainál. Könnyebb, ha kis tablettákat használunk, amelyet a pormintából és fémporból préselünk, ami aztán elektródul szolgál. Variációs koefficiensként 5—17%-ot és 10% körüli relatív analitikai hibát közöltek. Azonban az emisszió időben gyorsan változik és minden méréshez új mintát kell venni. A point-to-plane technika kedvéért nagyobb, 40 mm ∅-jű és 6 mm vastag tablettákat próbálnak használni, ahogy az a közvetlen mérő módszereknél ismeretes. Ellenelektródként tárcsát használnak. A 8. táblázat két programpéldát mutat, egyet salakra, egyet cementre. Az elérhető pontosság a félkvantitatív tartományba esik. További metodikai vizsgálatokat kellene végezni, mivel a módszer jó eredményeket ígér.

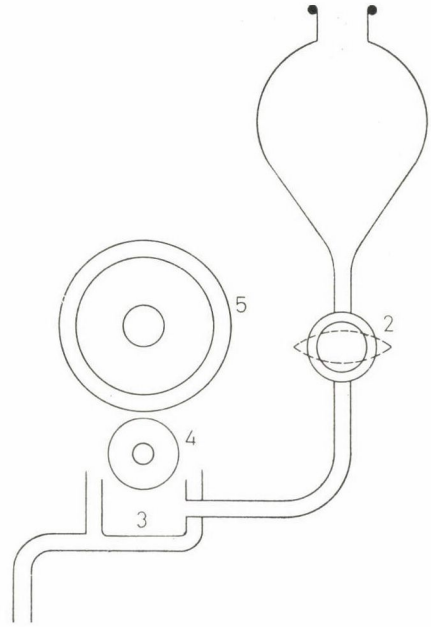
8. táblázat

Példa nemvezető anyagok vizsgálatának analitikai programjára. Salak és cement vizsgálata „Spektravist"-tal

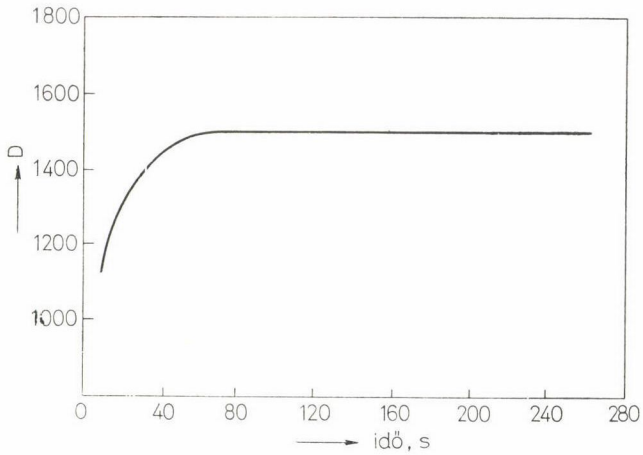
Elemek	Koncentráció zóna %-ban	
	Salak	Cement
Si	2,0—10,0	3,0—15,0
Ca	20,0—36,0	20,0—50,0
Mg	1,0— 5,0	1,0— 8,0
Mn	1,0— 5,4	1,0— 5,4
Al*	0,1— 1,0	1,0—25,0
Fe	2,0— 8,0	1,0—15,0

* 5% alatt csak fényképező technikával.

Oldatokat ritkán vizsgálnak mennyiségileg, mivel ez a módszer, hasonlóan a spektrográfiásakhoz nem biztosít kielégítően állandó emissziós intervallumot és kielégítő pontosságot. A forgótárcsás módszer nagyon sokoldalú, de az emisszió intenzitása gyorsan növekszik az időben az oldat párolgása és dúsulása miatt. Ezen kívül a spektrográfiában használt megfelelő készülékek sem biztosítanak alkalmas hosszú időtartamot a spektroszkópokhoz. Ezért egy robusztusabb készüléket terveztünk tárcsa ellenelektróddal és speciális



2. ábra. Áramlási cella. 1. tölcsér, 2. csap, 3. cella, 4. forgó korong, 5. ellenelektród



3. ábra. Az emisszió időbeni változása. Gerjesztő: Fuess 88 K LVS-5 A Oldat, forgótárcsa és áramlási cella

áramlási cellával, ami a 2. ábrán látható. Az edényke felül nyitott, ahol a forgó tárcsa belemerül. Egy kis táplálótölcsér csappal és az áramló rendszer biztosítja a vizsgált oldat állandó folyássebességét. Ez kiküszöböli a túlhevülést és az oldat dúsulását, és hosszabb időn keresztül állandó emissziót biztosít, ahogy azt a 3. ábra mutatja. Az egész készülék a „Spektravist" optikai padján

helyezkedik el és a kezelési technikája igen egyszerű. A 9. táblázat három példát mutat oldatos programra, egyet alumíniumötvözetekre, egyet salakra, egyet pedig nikkel bevonatok galvánfürdőjére. Ahogy az a közepes variációs együtthatókból, amelyet a közepes koncentrációértékekre számoltunk, és a relatív analitikai hibából evidens, jó precizitást (7,5% variációs együtthatót) és megbízhatóságot (7,0% relatív analitikai hibát) lehetett elérni. A módszer oldatok elemzésére gyors és sokoldalú. A szilárd mintákat előzőleg fel kell oldani. Ez időigényes folyamat, ezenkívül a minta így felhígul, és megfelelő laboratórium is szükséges. Ennek ellenére a módszer flexibilis és számos lehetőséget ígér.

A fényelektromos mérőspektroszkópokkal történő kvantitatív analíziseket külön nem tárgyaljuk, mivel véleményünk szerint ezek azonos elvekhez tartoznak, csak eredetük és nevük szerint különböznek. A technika és egyéb kívánalmak ugyanazok, csak szélesebb zónában alkalmazhatók az objektív észlelés, valamint az integrálás és jobb pontossági lehetőségek miatt. Ezért a fent említett fémekre a közepes variációs együttható 6,4 körül van, a közepes relatív analitikai hiba pedig 4,5%. Nemvezető anyagoknál az előny nagyobb és az értékek 10% körül vannak. Nincs viszont különösebb előnyük az oldatos elemzéseknél.

A csak vizuális spektroszkópiát tekintve, próbáljuk figyelembe venni a közeli fejlődés lehetőségeit. Ez apparatív és módszertani téren lehetséges. Az előbbi feloszthatő a fényforrások és az optikák fejlődésére. A 10. táblázat mutatja illusztrációként a precizitás és megbízhatóság tökéletesítését nagyobb stabilitású „Multisource" gerjesztő használatával a standard 88 K jelű gerjesztő helyett, az egyéb paraméterek pedig azonosak. A 7. táblázatban megadott programot a „Multisource" gerjesztővel is elvégeztük és a középértékeket összehasonlítottuk mindegyik mátrixra és a két fényforrásra. A precizitásban mintegy 27%, a megbízhatóságban pedig kb. 17% javulást tapasztaltunk. Hasonló vizsgálatokat végeztünk változtatva a spektroszkóp optikai teljesítőképességét és a fotometráló egység minőségét.

A 11. táblázat azt mutatja, hogy a pontosság háromszorosára nőtt, ha ugyanazt a fényforrást a kisebb teljesítményű „Metallspektroskop" helyett a fotometriás adapterű „Spektrolux"-ot használtuk. Mindkét esetben az érzékenységnek is kismértékű növekedését tapasztaltuk.

Ugyanazt vagy még jobb eredményeket értünk el a technika és metodika egyszerű fejlesztésével. Példaként szolgáljon a 12. táblázat. Összehasonlítva a porózus csésze módszert a forgótárcsás technikával és az áramlási cellával, 50% javulás volt tapasztalható a precizitásban és 30% a megbízhatóságban. Változtatva a paramétereket, mint pl. a homológ vonalpárokat, ellenelektródot és a vonatkoztató vonalat, a fényforrást és egyebeket, a precizitás és a megbízhatóság kétharmadával, illetve háromnegyedével javult. Ezeket a lehetőségeket alig vizsgálták nemvezető anyagokra, ahol a mintával újabb problémák

9. táblázat

Példák analitikai programokra „Spektravist"-tal való kvantitatív oldatelemzésekre. Precizitás és megbízhatóság az oldatoknál, variációs együttható és relativ analitikai hiba

Alumínium-ötvözet				Salak				Ni-elektrolizáló fürdő			
Elem	koncentráció zóna %-ban	v	$\Delta c/c$ %	Elem	koncentráció zóna %-ban	v	$\Delta c/c$ %	Elem	koncentráció zóna %-ban	v	$\Delta c/c$ %
Cr	0,1 — 1,0			Al	0,3 — 1,0*	8,3	9,4	Ni	20,0 — 60,0	4,8	6,3
Cu	0,2 — 8,0	6,2	6,2	Ca	20,0 — 36,0	8,3	8,1	Ni	0,3 — 6,0	9,4	7,5
Fe	0,2 — 4,0	6,3	8,1	Fe	2,0 — 8,0	7,2	7,7	Mg	0,2 — 1,0	6,7	8,4
Mg	0,1 — 12,0	5,9	6,4	Mg	1,0 — 5,0	4,8	5,6	Fe	0,05 — 2,0	8,1	8,9
Mn	0,1 — 1,0	7,7	6,8	Mn	1,0 — 6,0	8,3	9,1	Cu	0,05 — 5,0	7,4	6,9
Ni	0,2 — 1,5	9,1	8,0	Si	2,0 — 10,0	7,6	7,1	Pb	0,1 — 4,0	9,8	7,2
Pb	0,2 — 1,0	8,1	7,4					Zn	0,05 — 2,0	5,9	6,5
Si	0,5 — 25,0	8,5	6,6								
Ti	0,1 — 1,0	9,8	5,8								
Zn	0,1 — 22,0	8,3	6,1								
		$\overline{7,8}$	$\overline{6,8}$			$\overline{7,4}$	$\overline{7,8}$			$\overline{7,4}$	$\overline{7,4}$

* Csak fényképező technikával.

10. táblázat

A gerjesztő készülékek befolyása a pontosságra „Spektravist"-tal

Gerjesztők	Acél		Öntött vas		Ni-ötv.		Al-ötv.		Sárgaréz		Bronz		Zn-ötv.		Középé.	
	v	$\Delta c/c$ %	v	$\Delta c/c$ %	v	$\Delta c/c$ %	v	$\Delta c/c$ %	v	$\Delta c/c$ %	v	$\Delta c/c$ %	v	$\Delta c/c$ %	v	$\Delta c/c$ %
88 K gerjesztő	6,7	4,8	8,7	7,4	8,6	6,2	8,0	6,0	11,2	8,5	8,5	6,8	8,0	6,2	8,3	6,6
Multisource 6800	4,8	3,9	6,6	6,5	4,6	5,0	5,9	4,7	8,7	7,9	5,4	5,2	5,9	5,3	6,1	5,5
+ Δ absz.	1,9	0,9	2,1	0,9	2,2	1,2	2,1	1,3	2,5	0,6	3,1	1,6	2,1	0,9	2,2	1,1
+ Δ rel. %	28	19	24	12	32	19	26	22	22	7	37	24	26	15	27	17

11. táblázat

A mérőspektroszkóp és a fotométer minőségének befolyása a precizitásra és megbízhatóságra. Gerjesztő: 88 K gerjesztő berendezés

Spektroszkóp	Acél		Öntött vas		Ni-ötv.		Al-ötv.		Sárgaréz		Bronz		Zn-ötv.		Középé.	
	v	$\Delta c/c$ %	v	$\Delta c/c$%	v	$\Delta c/c$ %	v	$\Delta c/c$ %	v	$\Delta c/c$ %	v	$\Delta c/c$ %	v	$\Delta c/c$ %	v	$\Delta c/c$ %
„Spektrolux"	9,5	6,7	11,2	9,3	9,0	8,1	10,7	8,3	14,0	10,4	11,1	9,2	10,4	8,0	10,8	8,6
„Spektravist"	6,7	4,8	8,7	7,4	6,8	6,2	8,0	6,0	11,2	8,5	8,5	6,8	8,1	6,2	8,3	6,6
— Δ absz.	2,8	1,9	2,5	1,9	2,2	1,9	2,7	2,3	2,8	1,9	2,6	2,4	2,3	1,8	2,5	2,0
— Δ rel. %	42	40	20	26	32	31	34	38	25	22	31	35	28	29	30	30

12. táblázat

A technika és metodika hatása a precizitásra és megbízhatóságra

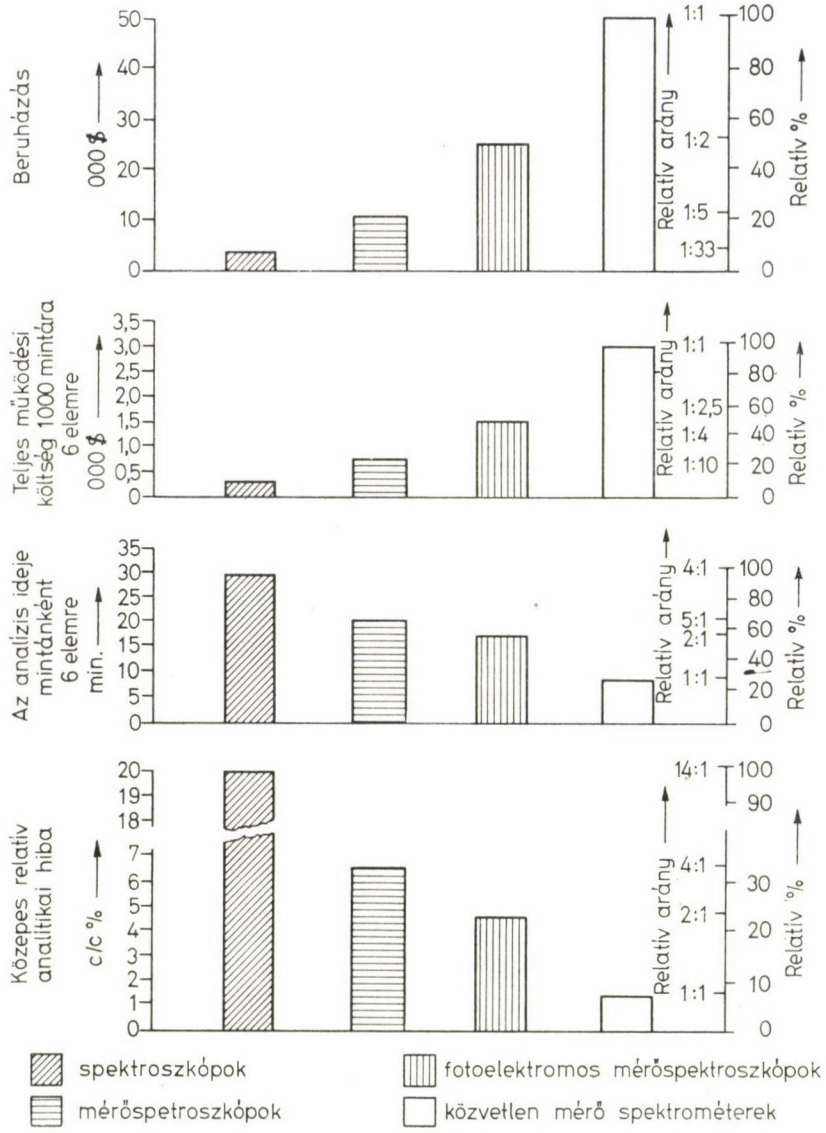
Minta	El.	Gerjesztés	Technika	Ellenel.	Analitikai/vonatkoztató vonal, Å	v	c/c %
Salak-oldal	Mg	szikra 5 A	porózus csésze	Fe	Mg 5183,6/Fe 5198,7	9,4	8,7
Salak-oldat	Mg	szikra 5 A	forgó tárcsa áramlási cella	Fe	Mg 5183,6/Fe 5198,7	4,8	5,6
Acél-oldat	Co	ív 4,5 A	point-to-plane	Cu	Co 4121,3/Fe 4132,1	6,5	3,7
Acél-oldat	Co	ív 4,5 A	point-to-plane	Cu	Co 5483,3/Fe 5497,5	4,6	2,8
Zn-ötv.-oldat	Mg	ív 5,8 A	point-to-plane	Fe	Mg 5183,6/Fe 5198,7	11,0	8,3
Zn-ötv.-oldat	Mg	ív 5,8 A	point-to-plane	Ni	Mg 5183,6/Ni 5184,6	7,2	6,3
Al-ötv.-oldat	Pb	szikra 5,8 A	point-to-plane	Cu	Pb 4057,8/Cu 4062,7	14,2	8,6
Al-ötv.-oldat	Pb	ív 5,8 A	point-to-plane	Cu	Pb 4057,8/Cu 4062,7	10,8	6,4

adódnak. Ez a fejlődés nem változtatja meg lényegében a vizuális spektroszkópia helyzetét, de növeli alkalmazhatóságát és minőségét. Részben javítható az analízis gyorsasága jobb berendezésekkel, valamint jobb technikával és metodikával.

Szélesebb körű változások törhetnek be a fényforrások és fotometráló készülékek távlati fejlődésével, ha több technikai és gazdasági probléma megoldódik. A fényfelbontó rendszer egyszerűsítésével és az árak csökkentésével talán a módszer általánossága jelentősen csökken és egyben össze lesz kötve szelektív gerjesztéssel, amely talán még hosszú ideig nem fog betörni erre a területre. Ugyanez vonatkozik az UV és IR mérőspektroszkópos fotométerekre energetikai és optikai problémák miatt. Nagyobb esélye van a jobb fénykihasználásnak és a speciális fényforrásoknak, ismerve a spektroszkópia egyéb területeit, ha azok megvalósítása egyszerű és nem költséges. Mindkét sajátság a jobb pontosságot és a kimutatási határ csökkentését eredményezheti akár egy nagyságrenddel is, és talán megnövelheti a meghatározható elemek számát.

Visszatérve a jelen helyzetre, hasonlítsunk össze néhány lényeges karakterisztikát a vizuális és a közvetlen mérő spektrometriás módszereknél fémmintákra a 4. ábrán látható nomogramok segítségével. Mint egy példáját a közvetlen mérő spektrométereknek, egy automatikus programmal és digitális kijelzéssel működő egyszerű letapogató készüléket választunk ki. A befektetett és a teljes működési költség szintje és aránya exponenciálisan nő a készülék minőségével. Az analízis sebessége az invesztált költségekkel nem arányosan, hanem lassabban nő. A közepes analitikai hiba gyorsabban változik mindkét oldaló oszloppal, de nincs lényeges különbség a két középső oszlopban. Összehasonlítva a vizuális spektroszkópiával és tekintettel egy adott problémára, a fényelektromos mérőspektroszkópoknak van a legkedvezőtlenebb mérlege. De ha azt óhajtjuk, hogy a vizuális spektroszkópia ne veszítse el előnyeit, a befektetett összegnek nem szabad meghaladnia az 1 : 4 arányt. Ezt figyelembe kell venni a további fejlesztésnél és a járulékos eszközöknél.

Adott technológiai folyamatoknak ellenőrzéséhez a készülék megválasztása három egymásnak ellentmondó paramétert ír elő: gyorsaság, pontosság és gazdaságosság. A gyorsaságot a technológia vagy a nagyobb mintaszám követeli meg. A megkívánt pontosságot a technológiai szabályok írják elő, amelyet el kell érni, vagy meg kell állapítani, vagy pedig a befektetett anyag értéke. Tekintettel az analitikai megterhelésre, spektrométert tanácsos választani és használni, ha a vizsgálati minták száma oly nagy, hogy az évi teljes költség eléri nagyjából ugyanazt a szintet, mint a készülék költsége. A 13. táblázat a viszonylagos gazdasági és technológiai határokat mutatja a tárgyalt készülékekre. Kivéve a fényelektromos mérőspektroszkópokat, a határok kedvezőbbek és marad még szabad kapacitás is. Evidens, hogy mérőspektroszkópokkal javulás érhető el az irányban, hogy az 1 : 4 befektetésarányt elérjük. Egy ilyen jellegű táblázat segítségével, és ismerve a technológiai követelmé-



4. ábra. A vizuális és a közvetlen mérő színképanalitikai módszerek karakterisztikáinak összehasonlító nomogramjai

nyeket, az adott problémához alkalmas készüléket kell megválasztani. Így a gyakorlatban elfogadható, hogy a fémiparban forgácsokra és késztermékekhez spektroszkópok vagy mérőspektroszkópok a legtöbb szempontból teljesen kielégítőek. Kis- és középüzemekben nemvas fémekre mérőspektroszkópokat lehet használni. A pontosság a minták kb. 5%-ánál lesz nem kielégítő. Ha ismételt olvasztási eljárásokat alkalmaznak, ugyanez a típusú készülék használható

13. táblázat

Néhány típusú spektroszkópos készülék közelítő gazdasági és technológiai teljesítőképessége

Vizuális spektroszkópos brendezések	Gazdasági határ ~minta/nap	Gazdasági határ ~minta/óra	Technológiai határ ~minta/óra	Szabad kapacitás, %
Spektroszkópok	20	1	2	100
Mérőspektroszkópok	50	2	3	30
Fényelektromos mérőspektroszkópok	70	3	3	0
Közvetlen mérő spektrométerek	60	3	7	130

vasötvözetekre is, csupán a technológiai szabályok szigorúbbak és a vitatható eredmények százaléka kétszeres. A gyorsasági követelmények egyéb olvasztási folyamatoknál, mint pl. az oxigénbefúvás, a fürdőbe magasötvözésű acéloknál, megnövekednek. Figyelembe kell venni, hogy spektroszkóppal a karbon, kén és foszfor meghatározása nem lehetséges. A közvetlen mérő spektrométerek alkalmazása az acéliparban és a nagyobb üzemekben magától értetődő. Az analitikai megterhelésre való tekintettel a legtöbb esetben a letapogatós készülékek nem kielégítőek és párhuzamos berendezések szükségesek esetleg automatizációval. De hibás arra gondolni, hogy ilyen üzemekben nincs szükség vizuális készülékekre. Például egy magas ötvözésű acél üzemben, amelynek két Quantométere van, csaknem 50 000 vizuális spektroszkópos mérést végeznek forgácsra, vegyes nyersanyagokra és késztermékekre, a dezoxidálóként használt alumíniumra, gépalkatrészekre és egyéb mintákra. Emellett a vizuális készülék kiváló didaktikai eszköz, ha a klasszikus nedveskémiai analitikai módszertől a modern spektrometriás termékellenőrzés felé haladunk.

Foglaljuk össze a következőket:

1. A spektroszkópok sikeresen használhatók válogatáshoz, ahol relatív analitikai hibaként $\pm 20\%$-ot elfogadnak. Nincs vetélytársa az alkalmasság, gyorsaság és gazdaságosság tekintetében. A gazdaságosság határa mintegy 20 minta naponta.

2. A mérőspektroszkópokkal olyan problémák oldható meg, amikor relatív analitikai hibaként 5—9%, és egy minta analízisének gyorsaságára 15—30 perc elfogadható. A gazdaságosság határa 30—50, a technológiai pedig 50—70 minta naponta. Ez vonatkozik az oldatokra is, feltéve, ha az előkészítés nem több, mint 10 perc. Nemvezető anyagokra a helyzet nem elég tisztázott.

3. Nem szokás vitatkozni a mérőspektroszkópok és a direkt mérő berendezések közötti rivalizálásról, mivel ezek kiegészítik egymást és az alkalmazásuk eléggé tisztán definiált. Ha az analitikai megterhelés a napi 60—70 minta fölé emelkedik, vagy a technológia szigorúan megköveteli a nagyobb gyorsaságot és pontosságot, közvetlen mérő spektrométer szükséges. Kétes határzónában gyakran tanácsos spektroszkóppal kezdeni és azután automatikus készülékkel folytatni.

4. A műszerezés fejlődése a vizuális spektroszkópiában szükséges és lehetséges, de ez ne rontsa el a technikai egyszerűséget és a gazdaságos beszerezhetőséget. Az ár nem haladhatja meg észrevehetően az automata spektrométerek árának 25%-át. Mindenekelőtt a 20—25%-os hiba javulása és a programok kiterjesztése várható.

5. Közelítőleg azonos javulás várható a technikában és metodikában való fejlődéstől is. Itt új beruházások nem szükségesek, de kemény gyakorlati és kísérleti munka igen, talán a színképelemzés jobb ismeretével, mint pl. a modern automata berendezések. Annak ellenére, hogy ez a hasznos munka nem hálás és tudományosan kevésbé kiemelkedő, kérek minden spektroszkópost szoros együttműködésre és az elért eredmények publikálására.

Összefoglalás

Szerző bemutatja a vizuális spektroszkópia alkalmazhatóságának területét és annak előnyeit.

Summary

The field of applicability of visual spectroscopy is surveyed and the advantages of its use are described.

IRODALOM

1. H. P. Siebert, Ch. Mäkelt: Visuelle Metall-Spektroskopie, Carl Hansen Verlag, München 1965.
2. B. I. Petrov: Opticseszkij i rentgenoszpektralnij analiz, Metallurgija 1973, Moszkva.
3. I. C. Szventickij: Vizualnije metodi emisszionnovo szpektralnovo analiza, Goszudarsztvennoje izdatyeljsztvo fiziko-matyematyicseszkoj lityeraturi, Moszkva 1961.
4. Kéthelyi, Szakács, Török, Zimmer: Acélok és fémötvözetek spektroszkópos elemzése, Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1969.
5. Československa spektroskopicka společnost pri ČSAV: Vizualni Spektroskopie, Prága 1972.
6. Rajszkij, Zajgyel, Prokofjev, Sreider: Tablici szepktralnih linij, Goszudarsztvennoje izdatyelsztvo, Fiziko-matyematyicseszkoj lityeraturi, Moszkva 1962.
7. V. I. Vovk: Fotoelektricseszkij analiz tyitanovih szplavov na pribore FESZ-1 v atmoszfere argona, Zavod. lab. 1970, No 8, 940—942.
8. V. M. Ragyjanszkij, L. Z. Kurtasova: Primenyenyije sztilometra dlja plamenno-fotometricseszkovo analiza sz vnutrennyim sztandardom, Zs. prikladnoj szpektroszkopii, Tom 8, 5, 1973, 910—911.
9. I. F. Zaharija, L. I. Karpenko, L. A. Fagyejeva: Sztyilometricseszkoje opregyelenyije redkozemeljnih elementov v rasztvorah. Zs. prikladnoj szpektroszkopii, Tom 7, 5, 1967, 795—797.
10. A. A. Nyizivceva: Opregyelenyije ugleroda v sztaljah i csugunah na sztyiloszkope SZL-12 („Szpektr"), Zs. prikladnoj szpektroszkopii, Tom 22, 1, 1975, 126—127.
11. E. F. Nyikiforova: Szpektrograficseszkij i sztyilometricseszkij analiz szplavov DAM 9—1,5, Zavod. lab. 6, 1967, 715.
12. V. I. Cvet, S. E. Loksina: Analiz aglomerata na fotoelektricseszkom sztilometre FESZ-1, Zavod. lab. 33, 4, 1967, 445—446.
13. G. I. Zavorotnova: Primenyenyije metodov szpektralnovo analiza dlja uszkorennovo opregyelnyija olova i fluorida, Zavod. lab. 33, 4, 1967, 446.
14. Z. A. Szilinis, T. D. Maszlobojeva: K metodike szpektralnovo analiza sz kontaktnoelektroiszkrovim otborom probi, Zavod. lab. 24, 5, 1963 560—570.

15. J. N. Novikova: Analiz szplava ASZK-12 na FESZ-1, Zavod. lab. 31, 12, 1965, 1466.
16. Horst Moenke, Frank Sasama: Sowjetische spektralanalysengeräte für die Laboratórien der metallurgischen und metallverarbeitenden Industrie, Neue Hütte 19, 12, 1974, 753—755.
17. B. S. Baszkov, M. N. Pallagyin: Bezvibracionij probootbiratyel, Zavod. lab. 30, 6, 1964, 761—762.
18. B. S. Baszkov, M. N. Pallagyin: Kolicsesztvennij szpektralnij analiz zsaroprocsnoj sztali sz primenyenyijem kontaknoelektroiszkrovovo otbora probi, Zavod. lab. 30, 12, 1964, L 464—1465.
19. K. D. Mielenz: Zur Genauigkeit der spektroskopischen Werkstoffanalyse, insbesondere von Stählen, Werkstatt und Betrieb 80, 1956, Heft 5, 239—244.
20. K. D. Mielenz: Ein visuelles spektralphotometer für emission- und Absorptionsanalysen, nK. D. Mielenz, Chemiker-Ztg. 80, Nr. 3, 1956, 70—74.
21. K. D. Mielenz: Ein neues Gerät zur visuellen Metallspektroszkopie, Werksatt und Betrieb 92, Heft 3, 1959, 127—130.
22. R. H. Tyas: A new spectroscope for visual Analysis, Metallurgia, vol. L III, No. 320, June 1956, 285—288.
23. H. Waschull: Die Metallspektroskopie — ein leistungsfähiges und rationelles Schnellprüfverfahren in metallerzeugenden und -verarbeitenden Betrieben, Feingerätetechnik 16, 1, 1967, 18—24.
24. E. Kranz: Die Arbeitsweise und die Anwendungsmöglichkeiten des ROW-Metallspektroskopes in Betrieben der Energietechnik, Energietechnik 8, Heft 9, September 1958, 413—415.
25. W. Rudolph: Erfahrungen mit der spektroskopischen Werkstoffüberwachtung bei Automobilstählen, Werkstatt und Betrieb, 86, Heft 3, 1953, 115—117.
26. K. Britze: Besseres Sortierens des NE Metallschrotts mit dem „Metallspektroskops nach Berthold", Fertigungstechnik 8, Heft 3, 1958, 139—140.
27. M. Berthold: Spektroskopische Schnellanalyse von Metallen, Fertigungstechnik 4, Heft 7, 1954, 313—315.
28. G. Jacob: Eine neue Verwendungsmöglichkeit des Metallspektroskops Giessereitechnik 6, Heft 2, 1960, 47—48.
29. E. Brunhuber: Die Spektroskopische Metallanalyse, Giessereipraxis 73, Nr. 23, 1955, 457—459.
30. O. Niezoldi: Die Spektralanalyse, ein Hilfsmittel zur zerstörungsfreien Erkennung von Werkstoffverwechslungen, Energie, 5, Nr. 3, 1953, 75—76.
31. G. Limmer, Th. Ehrler: Eine Schnellmethode der Metall-Analyse, Werkstatt und Betrieb 85, Heft 3, 1952, 87—89.
32. K. D. Mielenz: Schnellanalyse von Stählen, Alxminixm- und Kupferlegierungen mit dem Metall-Spektroskop, Metall 7, April 1953, Heft 7/8, 256—260.
33. J. Perman: Stiloskopija u industriji, I. jugoslovensko savetovanje, Spektroskopija u industriji, Ravne na Koroškem, oktober 1966.
34. M. Grobelnik: Stilometarsko odredjivanje vanadiuma u legiranom celiku, I. jugoslovensko savetovanje „Spektroskopija u industriji", Ravne na Koroškem, oktober 1966.
35. A. Pavčer, J. Perman: Komplet za elektrokontaktno uzimanje stiloskopskih uzoraka, I. jugoslovensko savetovanje, Spektroskopija u industriji, Ravne na Koroškem, oktober 1966.
36. E. Perman: Stilometarsko odredivanje hroma u nelegiranim i legiranim čelicima, I. jugoslovensko savetovanje Spektroskopija u industriji, Ravne na Koroškem, oktober 1966.
37. J. Perman: Stilometarsko odredivanje molibdena u nelegiranim i legiranim celicima, I. jugoslovensko savetovanje, Spektroskopija u industriji, Ravne na Koroskem, oktober 1966.
38. A Lečnik, E. Perman, J. Žlof, J. Perman: Stiloskopska analiza aluminium legura, II. jugoslovensko savetovanje, Spektrohemija u industriji, Bor, oktober 1968.
39. J. Žlof, F. Merkač, E. Perman, J. Perman: Stiloskopska kontrola bez razaranja na terenu, II. jugoslovensko savetovanje, Spektrohemija u industriji, Bor, oktober 1968.
40. J. Perman: Instrxmentalna i metodijska organičenja u stilometriji, III. jugoslovensko savjetovanje „Primijenjena spektroskopija", Zenica, 1970.
41. J. Perman, E. Perman, E. Jezernik: Analiza nikaljnih slitina sa stiloskopom SL 11 A, IV. jugoslovensko savjetovanje, Primjenjena spektroskopija, Zagreb, 1972.
42. J. Perman, J. Žlof, E. Perman, A. Lečnik: Pracenje proizvodnje bakrenih legura sa stiloskopom, IV. jugoslovensko savjetovanje, Primjenjena spektroskopija, Zagreb, 1972.
43. J. Perman, J. Žlof, E. Perman, A. Lečnik: Stiloskopska kontrola aluminijum legura u

motornoj industriji, IV. jugoslovensko savjetovanje, Primjenjena spektroskopija Zagreb, 1972.
44. J. PERMAN, J. ŽLOF, E. PERMAN, A. LEČNIK: Analiza bakrenih legura sa „Industriespektroskopom", IV. jugoslovensko savjetovanje, Primjenjena spektroskopija, Zagreb, 1972.
45. J. PERMAN, E. PERMAN, A. LEČNIK: Sortiranje aluminijevih i bakrenih slitina sa presosnim stiloskopom, IV. jugoslavnesko savjetovanje, Primjenjena spektroskopija, Zagreb, 1972.
46. A. STERMEC, J. PERMAN, E. PERMAN, J. ŽLOF: Mogućnost sortiranja legiranih čelika sa prenosnim stiloskopom SLP-1, V. jugoslovensko sovetuvanje, Primeneta spektroskopija, Skopje, 1974.
47. J. ŽLOF, A. LEČNIK, E. PERMAN, J. PERMAN: Stilometarska analiza cinkovich legura, V. jugoslovensko sovetuvanje, Primeneta spektroskopija, Skopje, 1974.
48. J. PERMAN: Stiloskopska kontrola u livnici, Ljevarsko strucno savjetovanje, Portorož 1975.
49. T. TÖRÖK, J. BARABÁS: Spektroskop für Materialprüfung, Acta Chim. Hung. Tomus 19 51—54, 1959.
50. T. TÖRÖK: Ungarisches Spektroskop für Materialsprüfung, Experimentelle Technik der Physik, Jahrgang 3, Heft 1, S. 33—34, 1955.
51. J. PERMAN, J. ŽLOF, E. PERMAN: Stiloskopska kontrola v metalurgiji in predelavi aluminijevih zlitin, II jugoslovenski simpozij o aluminiju, Radenci, 1974.
52. A. S. T. M. Methods for emission spectrochemical analysis, American Society for Testing and Materialy 1971.

Fodította: SZABÓ ZOLTÁN LÁSZLÓ

Kémiai Közlemények 45. kötet 1976 p. 281—291

3d FÉMEK TRIPOD LIGANDUMOKKAL KÉPZETT KOMPLEXEI*

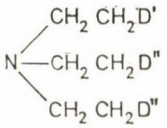
L. SACCONI

(Institute of General and Inorganic Chemistry of the University and Laboratorio of the Italian Research Council, Firenze)

Érkezett: 1975. szeptember 15-én

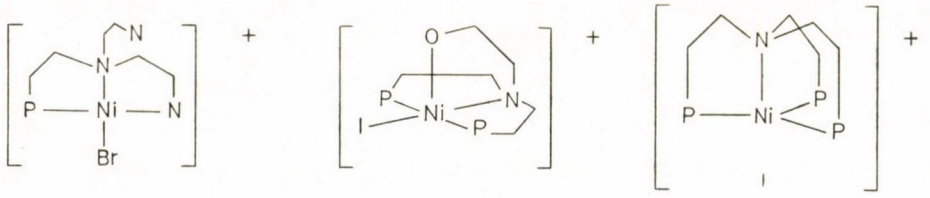
Az utóbbi években különböző féle, főleg négyfogú tripod ligandumokat tanulmányoztunk laboratóriumunkban. Ezek a ligandumok donoratomként nitrogént, oxigént, ként, foszfort vagy arzén atomokat tartalmaztak.

Ezek a ligandumok a következő általános alakban írhatók:



ahol a D donorcsoportok lehetnek O—Me, O—Alk, N—Et_2, P—Ph_2, As—Ph_2. A legfontosabb donor sor, amelyet előállítottunk: NP_3, NAs_3, NO_3, NS_3, N_2P_2, N_2As_2, NOP_2, $NOAs_2$, N_2O_2, N_2S_2, N_3O, N_3S. Ezek a ligandumok nagy hajlékonyságuk és a különböző donoratomokból következően változó koordinációs készségük miatt kétvegyértékű 3d fémsókkal kapcsolódva különböző térbeli elrendeződésű és különböző koordinációs számú komplexek képzésére képesek.

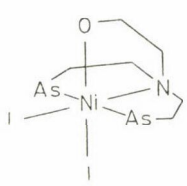
Így sík (II) [21], négyzetes piramisos (III) [9], trigonális bipiramisos (IV) [10] és torzult oktaéderes (V) [31] elrendezésű komplexeket állítottunk elő.



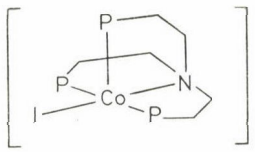
II III IV

Bizonyos esetekben geometriai izomériát is megfigyeltünk, például a $[CoI(NP_3)]^+$ kation tetragonális piramis (VI) [20] vagy torzult trigonális bipiramis (VII) [32] geometriájú lehet a jelenlevő ellen-iontól függően. Így jodid jelenlétében a (VI), míg tetrafenilborát jelenlétében a (VII) szerkezet alakul ki.

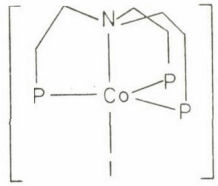
* Elhangzott a Fizikai-kémiai szervetlen kémiai Bizottság ülésén.



V



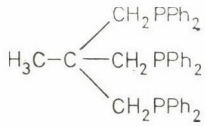
VI



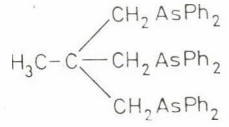
VII

Ezek a kobalt(II) és nikkel(II) komplexek nagy vagy kis spinszámúak lehetnek a donoratomok elektronnegativitásától és nukleofilitásától függően. Mindemellett a határoló geometria torzulása is befolyással van a spin állapotra. Pl. a négyzetes piramis geometria csúcsirányú torzulása az alacsonyabb spin állapotnak kedvez, míg a trigonális bipiramis kobalt(II) komplexek tetraéderes torzulása a magas spinszámú állapotnak kedvez. Ezeknek a ligandumoknak nagy része néhány érdekes reakciót ad $3d^6$, $3d^7$ és $3d^8$ fém ion sókkal, speciális redukálószer (mint pl. a nátrium-bórhidrid) jelenlétében és távollétében egyaránt. Legfontosabb ilyen reakciók: a) a fém redukciója alacsonyabb oxidációs állapotba; b) fémhidrid képződése; c) hidrolízis; d) fém—C σ kötés kialakulása.

Azok a ligandumok, amelyeket ebből a szempontból leginkább tanulmányoztunk az (I) vegyülettípusba tartoznak, amelyekben D = PPh_2 és $AsPh_2$, trisz(2-difenilfoszfinoetil)-amin és trisz(2-difenilarzinoetil)-amin, azaz $N(CH_2CH_2PPh_2)_3$ és $N(CH_2CH_2AsPh_2)_3$. Ezeken kívül még két tripod ligandumot tanulmányoztunk, amelyek csak 3 donoratomot tartalmaznak: a 1,1,1-trisz(difenilfoszfinometil)-etánt (p_3) (VIII) és a 1,1,1-trisz(difenilarsinometil)-etánt (as_3) (IX).



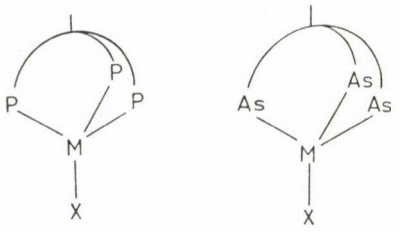
(P_3) VIII



(as_3) IX

A (VIII) ligandum a háromszög három csúcsán elhelyezkedő 3 foszforatomjával koordinálódhat a fémhez, tetraédert, négyzetes piramist, trigonális bipiramist vagy oktaédert képezve.

Ismeretesek ennek a ligandumnak 3d fémionokkal képzett négyzetes sík komplexei is, ezekben a ligandum csak kétfogú. Csak a kobalt(II)-izociocianáttal képzett $[Co(NCS)_2(p_3)]$ komplexeiben kapcsolódik mind a 3 foszforatomjával és ötös koordinációjú komplex jön létre. A (VIII) ligandum alkoholos oldatban redukálni képes a cobalt(II) és nikkel(II) jodidokat, a redukció során (X) [33] szerkezetű kobalt(I) és nikkel(I) komplexek képződnek.



X XI

Feltételezhetően a következő reakció megy végbe:

$$2\ NiI_2 + P_3\ (\text{fölöslegben}) \rightarrow 2\ NiI(p_3) + I_2p_3,$$

amely során 5 értékű foszfor jodidja keletkezik. A megfelelő kloridok és bromidok, [MCl(p_3)] és [MBr(p_3)], kipreparálásánál nátrium-bórhidridet kell használni. Analóg nikkel(I) komplexek a (IX) ligandummal is előállíthatók hasonló reakciókörülmények között [35]. Ily módon arzin komplexek (XI) [MX(as_3)] állíthatók elő.

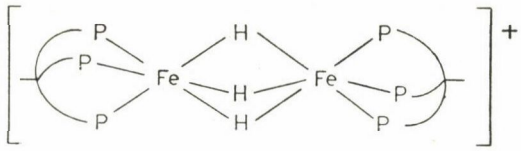
A NiI(p_3) komplexet [34, 36] röntgendiffrakciós analízisnek vetettük alá. A ligandum geometriája nem teszi lehetővé, hogy a 3 foszfor atom a nikkel körül a tetraéderes koordinációs helyeket foglalja el, az átlagos kötésszög a P—Ni—P kötéseknél kb. 93°.

Egy más érdekes reakció játszódik le, amikor p_3 és as_3 ligandumok vas(II) és kobalt(II) sókkal reagálnak nagyméretű anionok (pl. Pf_6^- és BPh_4^-)jelenlétében. Ezekben a reakciókban a nátrium bórhidrid a hidrogénező ágens szerepét tölti be. Ily módon dimer vas(II) és cobalt(II) hidrid komplexek képződnek, ezek képlete:

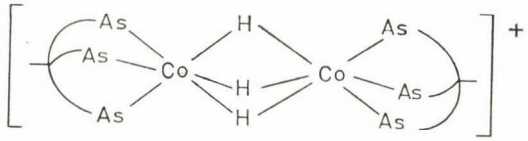
$$[Fe_2H_3(p_3)_2]Y\ (Y = PF_6^-, BPh_4^-)\ (XII)$$

$$[Co_2H_3(p_3)_2]BPh_4 \text{ és } [Co_2H_3(as_3)_2]BPh_4\ (XIII)\ [38, 39].$$

A XII. és XIII. komplexeknek elvégeztük a röntgendiffrakciós analízisét. Mindkét komplexnek egy közös lappal bíró bioktaéderes geometriája van, amelyben a 3 hidrogén a két kondenzált oktaéder közös lapjának csúcsain helyezkedik el. A szerves ligandumok P, ill. As atomjai viszonylag erősen árnyékolt helyeket foglalnak el. A P—Fe—P és az As—Co—As szögek igen jó közelítéssel 90°-nak mondhatók, ez megfelel a fémion körüli oktaéderes koordináció szögeinek. A fém—fém távolságok különlegesen kicsik: a Fe—Fe távolság a (XII) komplexben csupán 2,33 Å és a Co—Co távolság a (XIII) komplexben 2,38 Å.



XII

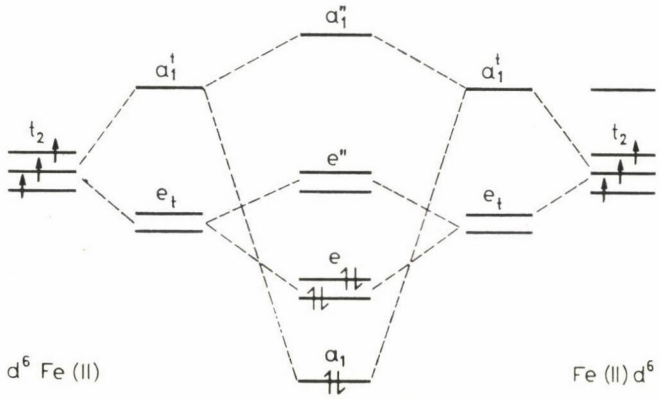


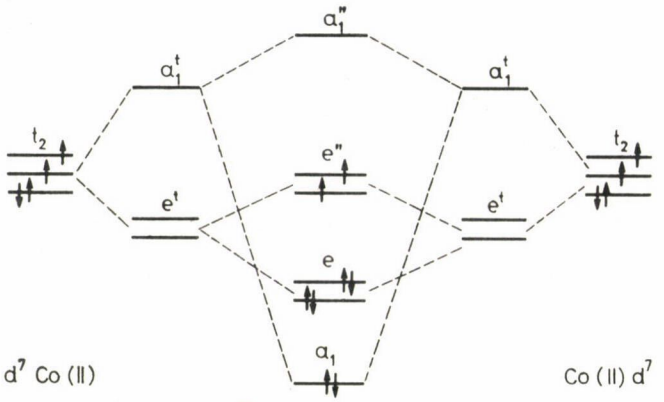
XIII

A vas komplex diamágneses, míg a kobalt komplex mágneses momentummal rendelkezik, amely a dimér egységben két párosítatlan elektron jelenlétét bizonyítja. Ez könnyen értelmezhető, felhasználva a molekulapálya elméletét, amelyet a $[Fe(CO)_9]$ és $[Co(CO)_8]$ [40] közös lapú bioktaéderes szerkezetű komplexek kötésének megmagyarázására vettek elő. Az M—P és M—H kötések létrejötte után a vas és a kobalt atomoknak külön-külön 6 és 8 elektronja marad és mindkét fématomnak van 3 „vegyérték héjon levő pályája". Ez a 3 pálya megfelel az oktaéder egységek háromszorosan degenerált t_2 pályáinak, amelyek a trigonális tér hatására „e" és a_1 pályákra hasadnak fel az egyes molekulatengelyek mentén.

Feltételezzük, hogy mindegyik fématom e^t és a_1^t pályája kapcsolatba kerül a másik atom megfelelő pályáival, így 3 kötő és 3 nem-kötő pálya jön létre.

Az $[Fe_2H_3(L)_2]^+$ esetében a 3 kötő pályán 3 párosított elektron helyezkedik el, így ez diamágneses, míg a $[Co_2H_3(L)_2]^+$ esetében további két elektron az „e" nem-kötő pályákon helyezkedik el, az ionnak két párosítatlan elektronja van. Mindkét esetben erős fém—fém kötést kapunk.



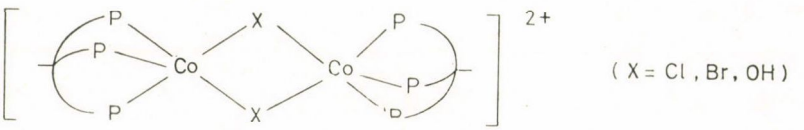


A p_3 ligandummal komplexek különböző sorai állíthatók elő, ha aceton/etanol oldatban kobalt(II) sókkal reagáltatjuk redukálószer nélkül és az oxigént is eltávolítjuk [41]. Így a p_3 ligandum nem oxidálódik foszfin-oxiddá, amely az előző kísérletek során [37, 42] előfordulhatott. Kobalt(II) sókból kiindulva nátriumtetrafenilborát jelenlétében $[(p_3)CoX_2Co(p_3)](BPh_4)$ (ahol X = Cl, Br) képletű dimér kobalt(II) komplexek képződnek; kivéve a kobalt(II) jodidból indulunk ki, akkor az előzőekben leírt kobalt(I) komplex keletkezik.

Ha hidratált sóból indulunk ki $[Co(H_2O)_6](BF_4)_2$, a tercierfoszfin az akvokation hidrolízisét idézi elő, amely a következő egyenlettel írható le:

$$2[Co(H_2O)_6]^{2+} + p_3 \text{ (fölöslegben)} + 2\ BPh_4^- \rightarrow$$
$$\rightarrow [(p_3)Co(OH)_2Co(p_3)](BPh_4)_2 + 2\ Hp_3^+.$$

A röntgendiffrakciós szerkezet vizsgálat szerint ezekben a komplexekben a két kobalt ion pentakoordinációs állapotban van, amelyeket két halogenid vagy hidroxid ion híd [41] köt össze a következőképp (XIV):



XIV

Ezek a dimérek szobahőmérsékleten mágneses momentummal rendelkeznek az alacsony spinszámú d^7 konfigurációnak megfelelően.

Azonban a mágneses moentum a hőmérséklet csökkenésével csökken, mutatva, hogy itt egy antiferromágneses kölcsönhatásról van szó. Az adatokat helyettesítve a Bleaney—Bowers egyenletbe, megkaptuk a párcsere konstan-

sok (J) értékeit. Ezek az értékek a hídban levő atom elektronnegativitásának csökkenésével növekednek:

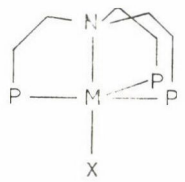
$$|J_{OH}| < |J_{Cl}| < |J_{Br}|$$

Ugyanezzel a módszerrel a kobalt(II)-nitrátból, -acetátból, -acetilacetonátból készített komplexek 2,0—2,1 BM mágneses momentummal rendelkeznek, és ezek az értékek szobahőmérséklet és a cseppfolyós nitrogén forráspontja közötti hőmérsékletintervallumban állandónak bizonyultak. Ezért ezek a vegyületek monomereknek $[Co(CH_3COO)(p_3)]BPh_4$, $[Co(NO_3)(p_3)]BPh_4$ és $[Co(acac)(p_3)]BPh_4$ [41] tekinthetők. A formula helyességét alátámasztja a röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálat, amelyet acetátból készült komplexen végeztek el. A szerkezetvizsgálat szerint a kobalt pentakoordinált állapotban van, és a szerves ligandum 3 foszfor atomjához, valamint az acetát karboxil csoportjának két oxigénjéhez kötődik [41].

Nátrium bórhidrid jelenlétében a $N(CH_2—CH_2—PPh_2)_3$ (np_3) ligandum nikkel(II) és kobalt(II) halogenidekkel és pszeudohalogenidekkel reagálva trigonális bipiramisos pentakoordinált komplexeket képez, amelyekben a fémek +1 oxidációs állapotban vannak,

$$[MX(np_3)] \quad (X = Cl, Br, I, NCS, \text{ és } M = Co, Ni),$$

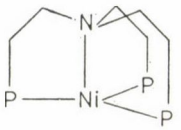
és a következő szerkezeti képlettel írhatók le [44].



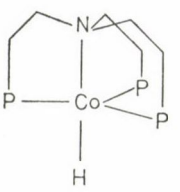
XV

A nikkel komplexek olyan mágneses momentumokkal rendelkeznek, amelyek a d^9 elektronkonfigurációra utalnak, míg a kobalt komplexek mágneses momentumai a nagy spinszámú d^8 konfigurációval vannak összhangban.

Némi különbség tapasztalható, ha kobalt(II) és nikkel(II) ionok kis koordinációs készségű anionokkal képzett sóit reagáltatjuk (np_3) ligandummal, változó mennyiségű nátrium-bórhidrid jelenlétében. Ha nikkel(II) nitrátot np_3-mal acetonos/etanolos oldatban reagáltatjuk és az oldatban a $NaBH_4$ mólaránya 2-nél nagyobb, egy narancsvörös Ni(O) komplex — képlete: $[Ni(np_3)]$ — keletkezik. A röntgensugaras szerkezetvizsgálat szerint a nikkel 4-es koordinációs állapotban van és a komplexnek egy különleges trigonális piramisos szerkezete van (XVI), amelyben a nikkel az alaplapon elhelyezkedő 3 foszfor atommal egy síkban foglal helyet [45].



XVI



XVII

Ugyanilyen körülmények között $[Co(H_2O)_6](BF_4)_2$-ből kiindulva vörös, diamágneses kobalt(I) hidrid komplex $CoH(np_3)$ képződik, amely izomorf és izoelektronos a nikkel(0) komplexszel. A kobalt komplex képzeletben származtatható a nikkel(0) komplexből úgy, hogy a nikkel atom magjából kiemelünk egy protont és tengelyirányban a megfelelő kötéstávolságú helyre helyezzük. A röntgen szerkezetvizsgálat szerint a kobalt vegyület trigonális ligandum a nikkel komplexben üresen maradó koordinációs helyen van. A két komponensnek egymással képzett szilárd oldatai könnyen előállíthatók, diamágnesesek, valamint a spektrumuk a két komponens spektrumának egyszerűen az összege. Ez azt bizonyítja, hogy a hidrogén csak a cobalthoz kötődik és a két fématom külön-külön d^{10} és d^8 és nem d^9 és d^9 konfigurációval rendelkezik.

Nikkel(II)-tetrafluoroborát vagy -perklorát butanolos/acetonos oldatában a $[Ni(H_2O)]^{2+}$ akvo ionok np_3 ligandummal reagálva nem sztochiometrikus összetételű hidrid komplexeket $[NiH_x(np_3)]Y$ ($Y = BF_4^-$, ClO_4^-) képeznek [46]. Ugyanilyen komplexek képződnek nátriumbórhidrid jelenlétében is, de az x koefficiens értékei nagyobbak. X értéke mindig nagyobb nullánál és közel 1, ha a $NaBH_4$ koncentrációja nagy. A hidrid ligandum jelenlétét bizonyítják: 1. az infravörös spektrumban 600 cm^{-1} táján megjelenő sáv, amely a Ni—H kötésnek tulajdonítható, és amely a mágneses momentum csökkenésével nő (a mágneses momentum 0,8 és 2,08 BM között változhat); 2. a hidrogéngáz mennyisége, amely akkor fejlődik, ha a komplex tetrahidrofurános oldatához sósavat adunk. Ezeknek a nem sztochiometrikus összetételű hidrideknek az általános képlete a következőképp írható:

$$[Ni^{I}_{(1-x)}Ni^{II}_{x}H_x(np_3)]\,BF_4$$

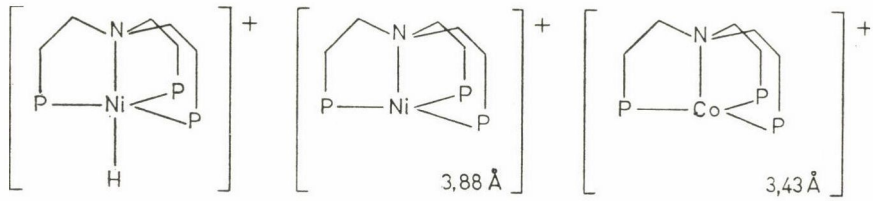
a sósav hatására végbemenő reakció pedig az alábbi egyenletekkel írható le:

$$[Ni(np_3)]^+ + H^+ \rightarrow 1/2\ H_2 + Ni^{2+} + np_3$$

$$[NiH(np_3)]^+ + H^+ \rightarrow H_2 + Ni^{2+} + np_3$$

Kobalt(II) tetrafluoroborátból kiindulva, hasonló körülmények között diamágneses $[Co(np_3)]BF_4$ komplex képződik, amelyben a kobalt d^8 konfigurációval rendelkezik [46]. Ez a vegyület izomorf a fent leírt nem sztochio-

metrikus összetételű nikkel-hidrid-komplexekkel. Az utóbbinak a röntgenvizsgálata azt mutatja, hogy BF_4^- anionból, valamint $[NiH(np_3)]^+$ (XVIII) és $[Ni(np_3)]^+$ kationokból áll, ezek a kationok kristallográfiásan nem különböztethetők meg.

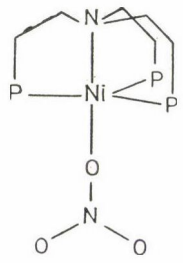


XVIII XIX XX

A (XVIII) trigonális bipiramis szerkezetű, a (XIX) trigonális piramisos geometriájú, és az utóbbi a trigonális bipiramisból származtatható a hidrid ion eltávolításával.

A hidrid ligandum távollétében a nikkel atom alatt egy üres hely van, hidrid ligandum jelenlétében ez a hely be van töltve. Ennek a helynek a létezését megerősíti az izomorf kobalt(I) komplex (XX) szerkezete [46]. Az egyetlen említésre méltó különbség a két vegyület szerkezete között az, hogy a nikkel vegyületben a fématom és a legközelebbi fluor távolsága 3,88 Å, míg ugyanezen atomok távolsága a kobalt vegyületekben 3,43 Å.

Analóg nem sztöchiometrikus összetételű hidrid komplexek állíthatók elő, ha fémsóként nikkel(II) nitrátot használunk. Bár nátrium-bórhidrid távollétében a nitrát csoport a nikkelhez koordinálódik és egy pentakoordinált komplex (XXI) [46] képződik, amelyben a nitrát egyfogú ligandum. Az infravörös spektrum azt mutatja, hogy a hidridekben a nitrát nem koordinálódik a nikkel atomhoz, így a $[NiH_x(np_3)]NO_3$ komplexek a várakozásnak megfelelően 1 : 1 ionpárok.



XXI

Azok a komplexek, amelyekben a hidrid ion mennyisége csaknem maximális (azaz x értéke majdnem 1), előállíthatók oxidatív addícióval. Ilyen oxidatív addíció HBF_4 vagy $HClO_4$ segítségével végezhető (XV) típusú vegyületekkel.

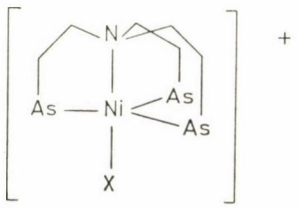
$$[Ni(np_3)] + HBF_4 \rightarrow [NiH(np_3)]BF_4$$

$$[Ni(np_3)] + HClO_4 \rightarrow [NiH(np_3)]ClO_4$$

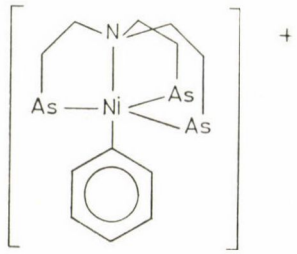
A trisz(2-difenilarsinoetil)-amin (nas_3) ligandum is ad néhány érdekes és meglepő reakciót nikkel(II) sókkal. $NaBPh_4$ jelenlétében a nikkel(II)-bromid és -jodid ezzel a ligandummal a következőképp reagál:

$$NiX_2 + nas_3 + NaBPh_4 \rightarrow [NiX(nas_3)]BPh_4 + NaX$$

Ezek a komplexek diamágnesesek és trigonális bipiramis szerkezetűek (XXII):



XXII



XXIII

Másrészt, ha nikkel(II) kloridból indulunk ki a kapott vegyületben a halogenid helyén egy fenil csoport kapcsolódik a nikkelhez. Ezt a szerkezetet (XXIII), amelyben egy fenil csoport tengelyirányú pozícióban helyezkedik el, röntgenvizsgálatok megerősítették [47].

Bromid és jodid komplexek butanolos oldatának hosszas forralásával is ugyanilyen σ-kötésű fenilcsoportot tartalmazó komplex keletkezik. A kitermelés megnő, ha a reakcióelegyhez $NaBPh_4$-t adunk.

Nem képződik ilyen típusú komplex, ha az analóg nas_3 ligandumot használjuk a np_3 helyett. Ez azt bizonyítja, hogy az nas_3 valamilyen módon részt vesz a reakcióban. Hasonló komplexek képződnek, a QAS [48] vagy a trisz-(2-dimetilarsinometil)-amin ($nasMe_3$) ligandum jelenlétében. Ezek alapján a következőket állapíthatjuk meg: a) a reakcióhoz szükséges a tercier arsin jelenléte; b) a nikkelhez kapcsolódó fenil a tetrafenil-borátból származik a következőképp:

$$NiX(L)BPh_4 + BPh_4^- \rightarrow Ni(Ph)LBPh_4 + X^- + BPh_3$$

A reakcióelegyben BPh_3 és halogenid ion analízissel kimutatható.

Összefoglalás

A szerzők vizsgálták a háromágú, 3 vagy 4 donoratomot tartalmazó ligandumok 3d fémekkel: vassal, kobalttal és nikkellel képzett komplexeit. A ligandumok a következő donorcsoportokat tartalmazták: O—Me, O—Alk, N—Et_2, P—Ph_2, As—Ph_2. Röntgensugaras szerkezetvizsgálat segítségével meghatározták a komplexek molekulageometriáját.

Summary

The authors studied the complex-formation reactions between tripod ligands containing 3 or 4 donoratoms and 3d metall: Fe, Co, Ni. The donor group in the ligands are: O—Me, O—Alk, N—Et_2, P—Ph_2, As—Ph_2. With the help of x-ray examination they determined the molecular geometry of these complexes.

IRODALOM

1. L. Sacconi, I. Bertini, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2235 (1967).
2. L. Sacconi, R. Morassi, *Inorg. ucl. Chem. Letters*, **4**, 449 (1968).
3. L. Sacconi, I. Bertini, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 5443 (1968).
4. P. L. Orioli, L. Sacconi, *Chem. Comm.*, 1012 (1969).
5. P. Dapporto, L. Sacconi, *Chem. Comm.*, 1091 (1969).
6. L. Sacconi, R. Morassi, *J. Chem. Soc.* (A), 2904 (1969).
7. L. Sacconi, *J. Chem. Soc.* (A), 248 (1970).
8. L. Sacconi, R. Morassi, *J. Chem. Soc.* (A), 575 (1970).
9. P. Dapporto, R. Morassi, L. Sacconi, *J. Chem. Soc.* (A), 1296 (1970).
10. P. Dapporto, L. Sacconi, *J. Chem. Soc.* (A), 1804 (1970).
11. L. Sacconi, M. Di Vaira, A., Bianchi, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 4133 (1970).
12. F. Mani, L. Sacconi, *Inorg. Chim. Acta.* **4**, 365 (1970).
13. R. Morassi, L. Sacconi, *J. Chem. Soc.* (A), 492 (1971).
14. M. Di Vaira, *J. Chem. Soc.* (A), 148 (1971).
15. A. Bianchi, C. A. Ghilardi, *J. Chem. Soc.* (A), 1096 (1971).
16. R. Morassi, L. Sacconi, *J. Chem. Soc.* (A), 1487 (1971).
17. P. Dapporto, L. Sacconi, *J. Chem. Soc.* (A), 1914 (1971).
18. P. Dapporto, M. Di Vaira, *J. Chem. Soc.* (A), 1891 (1971).
19. A. Dei, R. Morassi, *J. Chem. Soc.* (A), 2024 (1971).
20. C. Mealli, P. L. Orioli, L. Sacconi, *J. Chem. Soc.* (A), 2691 (1971).
21. I. Bertini, P. Dapporto, G. Fallani, L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, **10**, 1703 (1971).
22. M. Bacci, R. Morassi, L. Sacconi, *J. Chem. Soc.* (A(, 3686 (1971).
23. P. Dapporto, G. Fallani, L. Sacconi, *J. Coord. Chem.*, **1**, 269 (1971).
24. P. Dapporto, G. Fallani, *J. Chem. Soc.* Dalton, 1498 (1972).
25. M. Di Vaira, A. Bianchi Orlandini, *J. Chem. Soc.* Dalton, 1704 (1972).
26. L. Sacconi, *Coord. Chem. Rev.*, **8**, 351 (1972).
27. A. Bianchi, P. Dapporto, G. Fallani, C. A. Ghilardi, L. Sacconi, *J. Chem. Soc.* Dalton, 641 (1973).
28. A. Bianchi Orlandini, C. Calabresi, C. A. Ghilardi, P. L. Orioli, L. Sacconi, *J. Chem. Soc.* Dalton, 1383 (1973).
29. M. Di Vaira, A. Bianchi Orlandini, *Inorg. Chem.*, **12**, 1292 (1973).
30. R. Morassi, I. Bertini, L. Sacconi, *Coord. Chem. Rev.*, **11**, 343 (1973).
31. L. Sacconi, J. J. Van der Zee, K. G. Shields, C. H. L. Kennard, *Cryst. Struct. Comm.*, **2** 229 (1973).
32. M. Di Vaira, *J. Chem. Soc.* Dalton, in press.
33. L. Sacconi, S. Midollini, *J. Chem. Soc.* Dalton, 1213 (1972).
34. P. Dapporto, G. Fallani, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1161 (1972).
35. S. Midollini, F. Cecconi, *J. Chem. Soc.* Dalton, 681 (1973).
36. P. Dapporto, G. Fallani, L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, **13**, 2846 (1974).
37. D. L. Berglund, Ph. D. Dissertation, The Ohio State University (1969), University Microfilms, Inc., Ann Arbor, Michigan.
38. P. Dapporto, G. Fallani, S. Midollini, L. Sacconi, J. Am. Chem. Soc., **95**, 2021 (1973).

39. P. Dapporto, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, in press.
40. G. Gardner Summer, H. P. Klug, L. E. Alexander, *Acta Cryst.*, **17**, 732 (1964).
41. C. Mealli, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.*, in press.
42. R. Davis, J. E. Fergusson, *Inorg. Chim. Acta*, **4**, 23 (1970).
43. Bleaney, Bowers, *Proc, Rpy. Soc.*, A, 214, 451 (1952).
44. C. A. Ghilardi, C. Mealli, L. Sacconi, F. Zanobini, *Inorg. Chem.*, in press.
45. C. Mealli, L. Sacconi, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 886 (1973).
46. L. Sacconi, A. Orlandini, S. Midollini, *Inorg. Chem.*, **13**, 2851 (1974).
47. P. Dapporto, L. Sacconi, *Inorg. Chim. Acta*, **9**, L2 (1974).

Fordította Meszticzky Aranka

Kémiai Közlemények 45. kötet 1976 p. 293—309

A SPEKTROFOTOMETRIÁS ANALITIKAI MÓDSZEREK ALKALMAZÁSÁNAK HATÁRAI*

G. ACKERMANN

(Bergakademie Freiberg, NDK)

Érkezett: 1975. szeptember 15-én

Bevezetés

Kis anyagmennyiségek meghatározására a spektrofotometria ma egyike a legmegfelelőbb analitikai módszernek. Ez azon alapul, hogy viszonylag egyszerű, tehát ennélfogva olcsó készülékkel is jól reprodukálható eredményeket kaphatunk, és a fémorganikus reagensek bevonásával különösen széles alkalmazási terület nyílik meg. Az alkalmazott szerves ligandumok folyamatosan emelkedő száma azt is jelenti, hogy ez a kutatási terület még nem tekinthető lezártnak. Az említett állandó dinamikus fejlődés a fotometrikus analízis alkalmazóinak nehézségeket is okoz, mivel az előrehaladást alig lehet részleteiben követni, s így az esetek legnagyobb részében nem lehet azonnal eldönteni, hogy egy új módszer vagy egy új reagens valóban előnyt jelent-e.

Egy módszer meghonosításához, különösen a gyakorlatban tevékenykedő analitikus számára, olyan méréssorozatot kell bemutatni, amelyből az adott módszer vagy reagens alkalmazási területe és az alkalmazási terület határai egyértelműen adódnak.

Ez a követelmény természetesen nemcsak a spektrofotometriára érvényes, hanem az összes többi — klasszikus és modern — analitikai módszerre is. Csak ilyen alapon lehetséges az adott feladathoz legmegfelelőbb módszert kiválasztani. Gazdasági szempontokat ilyen általános kutatásnál csak alárendelten lehet figyelembe venni, mivel a munkafeltételek igen különbözőek lehetnek az egyes felhasználóknál. Azonkívül egy meghatározás előírásait, amelyek az addigi szisztematikus munka eredményeként alakultak ki, nem lehet egy mátrixban úgy összefoglalni, hogy azok speciális esetben egy adott komponens meghatározásához pontosan alkalmazhatók legyenek.

Egy analitikai módszer alkalmazási területének határait meg lehet állapítani, ha meghatározzuk a méréshatárokat, amelyek egyrészt a mérőberendezés, másrészt az alkalmazott színes vegyület sajátságaiból adódnak. Fontos követelmény tehát, hogy mindkét kérdésre választ adjunk.

Mivel a spektrofotometriás analitikai módszerek fő alkalmazási területe a kis anyagmennyiségek meghatározása, a nagyobb koncentrációk másodlagos

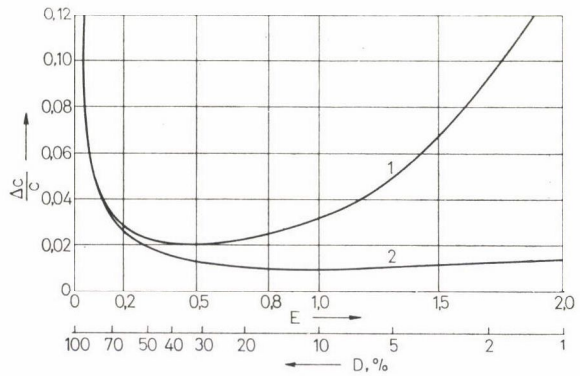
* Az Analitikai Kémiai Bizottság ülésén elhangzott előadás.

szerepet játszanak. Ezért ezzel a kérdéssel itt egyáltalán nem foglalkozunk. Ahhoz, hogy egy spektrofotometriás elemzőmódszert megfelelően alkalmazni lehessen, szükséges a még meghatározható legnagyobb koncentráció ismerete is. Bár egy analitikai módszer exakt jellemzésének kérdésével egész sor publikáció foglalkozott [1, 2, 3], mégis sok szerző elmulasztja egy új módszer vagy reagens bemutatásánál a jellemző adatok pontos meghatározását és publikálását. Emellett nincs még egységesen elfogadott álláspont arra vonatkozóan, hogy mi lenne az optimális mérésszám, amelyet általánosan alkalmazni kellene. Jelen közleményemben szeretném felhívni újra a figyelmet erre a problémára, és a példaként bemutatott méréseredményekkel igyekszem hozzájárulni az analitikában alkalmazható reakciók (valamint az elemzésekhez használandó reagensek) összes sajátságát bemutató jellemzési módszer kialakításához. Ehhez a mérőműszer, az elemzési módszer és az alkalmazott reakció miatt fellépő hibákat külön-külön és összevetve is meg kell határozni.

A fotometriás méréseknek a készülék jellemzőiből adódó hibái

Ma már spektrofotometriás mérésekre igen sokféle készülék áll az analitikusok rendelkezésére, amelyek — mivel azonos osztályba tartoznak — pontosságban nem különböznek egymástól, legfeljebb kényelmi szempontból (pl. digitális kivitelezés esetén) vannak eltérések [4].

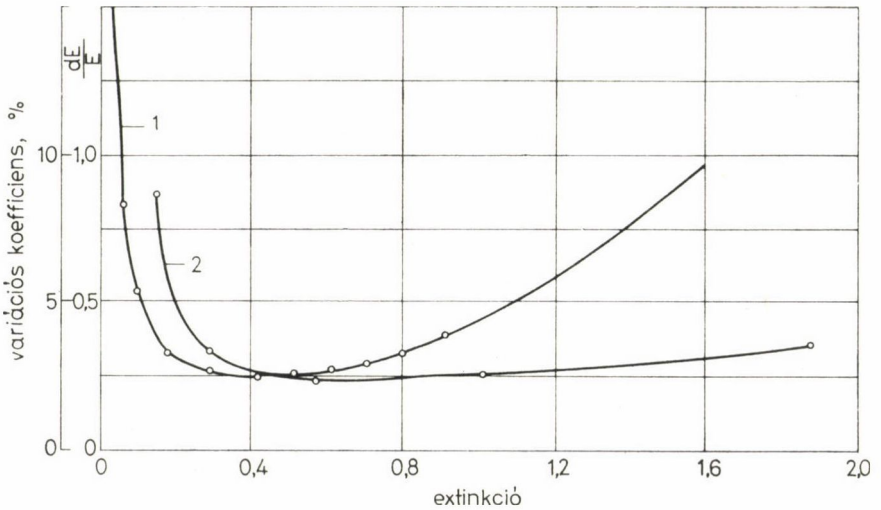
A spektrofotometria fizikai és technikai kérdéseiről és ezek megoldásairól igen jelentős kutatásokat és eredményeket közöl pl. KORTÜM munkája [5]. Az analitikus kénytelen alkalmazkodni a rendelkezésére álló berendezés adott jellemzőihez, s általában nem választhatja meg szabadon a számára optimális technikai paramétereket. De igen fontos lenne, hogy több információhoz jusson a műszer jellemzőiről, mint amennyit általában ismert, mert így a műszer adta lehetőségeket jobban ki tudná aknázni. Ismeretes, hogy fizikai-optikai okok miatt 0,44-es extinctiónál minimum alakul ki, ahogy az 1. ábra (1) görbéjén



1. ábra. A fotometrikus mérések relatív hibája: (1) fotocella alkalmazásával, (2) szekunder elektronsokszorozó alkalmazásával [6] szerint

látható. UMLAND szerint egyes szekunder-elektronsokszorozónál ezek az adatok nem érvényesek. Ezeknél minden 0,4-nél nagyobb extinctióértéket azonos pontossággal lehet mérni, ahogy azt az 1. ábra (2) görbéje mutatja.

KADEN különböző vastagságú küvettákban végzett vas(II)-1,10 fenantrolinkomplex oldatok mérésével meghatározta az így keletkezett hibákat. Az eredményeket a 2. ábrán mutatom be [7].



2. ábra. Az extinkciómérések relatív szórása: (1) Mint az 1. ábrán (1), (2) Vas(II) — 1,10-fenantrolin komplex oldatának eredményei 0,5—5,0 cm-es küvettákban

Felismerhető, hogy a változókoefficiensnek, az előzőekkel összhangban, $E \approx 4$-nél minimuma van. Annak ellenére, hogy fotocellát alkalmaztak, a 2. ábrán látható (2) görbe is azt a lefutást követi, amelyet UMLAND a szekunder-elektronsokszorozóra adott meg.

Ezek a kutatások bebizonyították, hogy a 0,1 alatti extinkcióskoefficiens értéknél a hiba erősen megnövekszik, tehát lehetőleg el kell kerülni, hogy ebben a tartományban mérjünk.

Az ACKERMANN és KADEN által megadott hatásokat speciálisan a VSU 2-re meghatároztuk újra, hogy a bemutatott mérések a műszerhibát kiküszöbölve a mérés pontosságának határain keresztül — amely az alkalmazott készülék jellemzőitől (a hullámhossz beállításától, az elektromos kompenzáció minőségétől és a skálaérték leolvasásától) függ — a meghatározás tartományára általános irányelveket adjanak. A méréseket egy kékeszöld ORWO-szűrőfólián (Nr. 572) keresztül végeztük. Minden leolvasáshoz a hullámhosszat, a résszélességet és a nullaértéket újra beállítottuk, hogy így lehetőleg minél több hibaforrást kiküszöböljünk. A kapott eredményeket az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat

Műszerhiba VSU 2 készüléken végzett méréseknél ORWO-Filter 572

Hullámhossz nm	Áteresztőképesség középértéke %	Relatív standard-eltérés %
360	17,683	0,059
530	45,766	0,036
1000	68,683	0,031

Látható, hogy a relatív standardeltérések mind igen kis értékek, de csökkenő hullámhosszaknál a bizonytalanság nagyobb lesz.

Összegezve megállapíthatjuk, hogy egy rutinspektrofotométerrel elérhető eredmények, amelyek — legalábbis nagyságrendi szempontból — a pontosság határait megszabják, kielégítőnek bizonyultak.

Méréstechnika

A fotometrikus méréseknél további hibaforrást rejt a folyadékok vizsgálatához elengedhetetlen küvetta alkalmazása. Minden analitikus tudja, hogy csak azonos vastagságú küvettapárt szabad használni. Mivel a küvetták névleges vastagságát az előállítótól pontosan megtudhatjuk, vagy a valódi vastagságot a küvettán feltüntették, ennek a követelménynek könnyen eleget tehetünk. Hasonlóan meg kell vizsgálni, hogy az egyfényutas fotométerben alkalmazott küvetta sugárirányban álljon, és elmozdulás nélkül működjön.

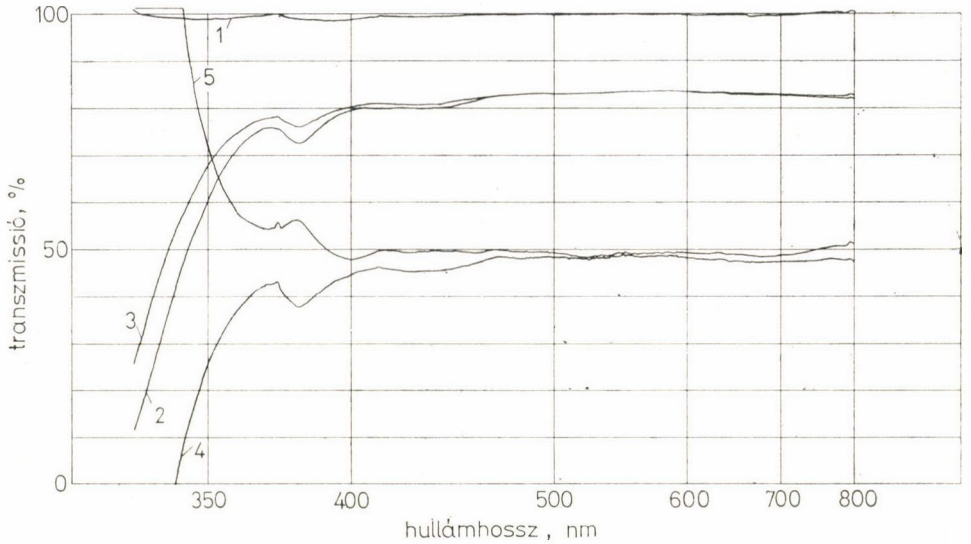
KADEN azt is ki tudta mutatni, hogy a kereskedelemben kapható küvetták áteresztése kedvezőtlen esetben nincs összhangban [7].

A 3. ábrán egyes küvettapárok áteresztését mutatjuk be. Látható, hogy ezeknél olyan nyilvánvaló eltérések mutatkoznak $\lambda \leq 450$ nm-nél, amelyek precíziós méréseknél nem megengedhetőek. Meg kell azonban jegyezni, hogy ilyen mértékű eltérések viszonylag ritkán fordulnak elő. A 4. ábrán olyan küvettapár áteresztési görbéi láthatók, amelyet egy jóminőségű kereskedelmi UV küvettapárnál elvárhatunk.

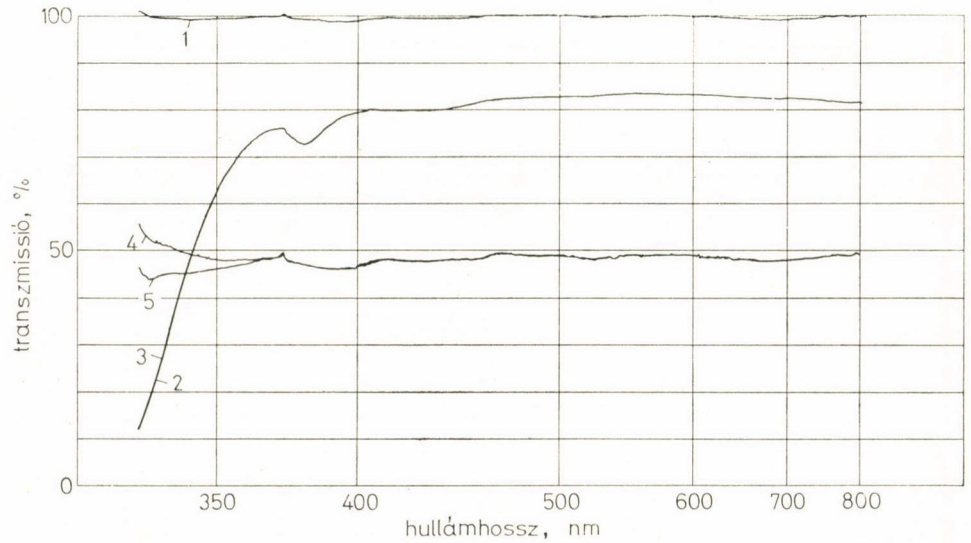
Minden analitikus számára természetes, hogy a küvettákat minden használat előtt tisztítani kell. Ahogy azt már HETHERINGTON és HUTSCHINSON megmutatta, az alkalmazott tisztítószer hatását nem szabad lebecsülni [9].

Az 5. ábrán olyan kvarcküvetták áteresztőképessége látható, amelyeket előzőleg különböző ideig kezeltek egyes tisztítószerekkel. Ahogy az ábrán is látható a krómsalétromsavas kezelés után kapjuk a legjobb eredményt.

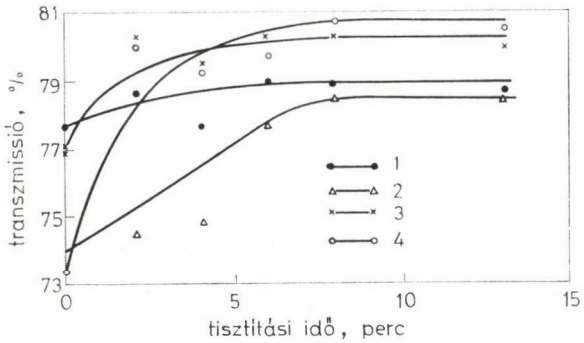
Hatásosabb még az ábrán nem szereplő krómkénsavnál is. Ragasztott ablakkal készült küvettákat természetesen nem szabad ilyen agresszív anyaggal tisztítani. Ezek a vizsgálatok azt is megmutatták, hogy az ultrahangos kezelés nem eredményez javulást.



3. ábra. Egyes küvettapárok áteresztésének hullámhosszfüggése: (1) 100%-vonal, (2) III. küvetta levegővel szemben, (3) IV. küvetta levegővel szemben, (4) III. küvetta a IV. küvettával szemben, (5) IV. küvetta a III. küvettával szemben



4. ábra. Egyes küvettapárok áteresztésének hullámhosszfüggése: (1) 100%-vonal, (2) I. küvetta levegővel szemben, (3) II. küvetta levegővel szemben, (4) I. küvetta a II. küvettával szemben, (5) II. küvetta az I. küvettával szemben



5. ábra. A kvarcküvették UV áteresztőképességének függése a tisztítószertől és a tisztítás időtartamától

2. táblázat

Kvarcküvetta áteresztőképessége %-ban különböző körülmények között

Hullámhossz nm	Pormentes atmoszféra		Laborlevegő	
	4 óra	48 óra	4 óra	24 óra
200	73,0	73,0	72,3	70,0
220	78,7	78,6	77,8	76,8
240	74,7	74,7	74,0	73,2
260	83,6	83,5	83,0	81,8
280	85,6	85,5	85,0	84,0

KADEN megmutatta továbbá azt is, hogy különösen ultraibolya tartományban történő méréseknél, figyelmet kell szentelni a küvették tárolásának is. Ahogy azt a 2. táblázat mutatja, a küvetta áteresztőképessége jelentősen csökken, ha tisztítás után a laborban szabadon állni hagyjuk, még akkor is, ha szabad szemmel semmiféle változást nem észlelünk, hiszen a levegő minden valószínűség szerint igen tiszta volt (mikroanalitikai labor). Ezért szükséges tisztítás után a küvettákat befedni, pl. exszikkátorban tárolni.

Összegezve leszögezhetjük, hogy lelkiismeretes munkával egy modern egyfényutas spektrofotométeren igen pontos méréseket végezhetünk. A fellépő hiba — ahogy azt később még bemutatjuk — elsősorban a vizsgált oldat kémiai előkészítésétől, és ezzel összhangban a keletkező színes komplex képződésétől függ.

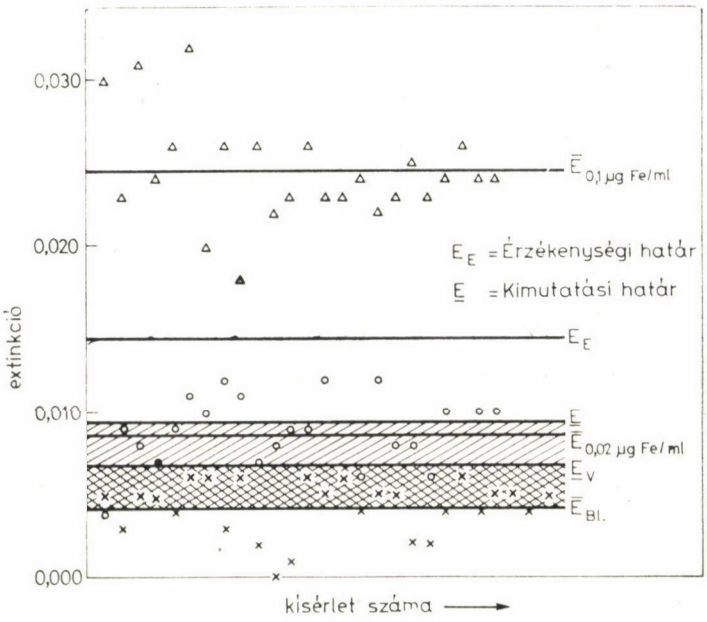
A fotometrikus eljárások érzékenysége és alkalmazásának határai

Ahogy azt már említettem, a spektrofotometriás meghatározó módszereket elsősorban kis anyagmennyiségek és nyomkomponensek meghatározására alkalmazzák. Ezért tehát pontos ismeretekre van szükségünk a még megfelelő

pontossággal mérhető legkisebb koncentrációról. A nyomkomponensek analízisének gyakorlatában nagy szerepe van a különböző dúsító eljárásoknak. Ebben a cikkben a téma bemutatásakor ezeket a fontos módszereket nem vesszük figyelembe.

A további vizsgálódások témáját egy olyan kísérletsorozat adja, amellyel a vas(II) meghatározhatóságának alsó határát mutatjuk ki 1.10 fenantrolinnal.

Ez a reagens igen előnyös, mivel nincs saját színe. A többi reagens alkalmazásánál általában, a jelenlevő vastartalom következtében, viszonylag magas



6. ábra. A vakpróba és a mérések szórása 1,10-fenantrolinnal történő vasmeghatározásnál

a vakpróbánál kapott érték. A vas(II)-1,10-fenantrolinkelát a komplexképzés szempontjából is igen kedvező, mivel semmilyen más ion nem képez vörös kelátot, és mivel a $Fe(Phen)_3^{2+}$ komplex igen stabil.

A 6. ábrán keresztekkel jelöltük a vakpróbák értékeit. Látható, hogy az extincióértékek 0,005 körül mozognak, ami méréstechnikailag általában kivitelezhető. A méréseredményt csak akkor szabad érvényesnek elfogadni, ha ezzel a háttérértékkel korrigáljuk a kapott értéket. Az analíziseredményekkel szemben állított követelményektől függ, hogy mekkora statisztikus hibával kell a feladatot megoldani. Általában 99,73%-os pontossággal dolgoznak az olyan méréseknél, ahol az eredmény nagyobb, mint a KAISER [10, 11] szerinti

ún. kimutatási határ, amely nem más mint a standardeltérés háromszorosának és a vakpróbára kapott érték összege.

$$x = \bar{x}_{vak} + 3\, s_{vak}$$

x = kimutatási határ
$\bar{x}_{vak}$ = vakpróba átlagos értéke
s_{vak} = a vakpróbára kapott értékek megbecsült standard eltérése.

Magasabb igények kielégítésére alkalmas a SVOBODA és GERBATSCH [12] által javasolt érzékenységhatár:

$$x_E = \bar{x}_{vak} + 6\, s_{vak} .$$

Ahogy azt a 6. ábra mutatja, a kimutatási határ értéke $E = 0{,}008$-nál 0,023 μg Fe ml^{-1} és az érzékenységi határ értéke $E = 0{,}014$-nél 0,05 μg Fe ml^{-1}.

Az elmondottak azt is mutatják, hogy ebben az esetben nem várható, hogy a BEER-törvény (c.d = const) érvényes legyen, és ennek alapján a határértéket csökkenteni, mivel a vakpróbára kapott érték a küvettavastagság növekedtével természetesen szintén nagyobb lesz. KADEN szerint a vakpróbára kapott értékek megbecsült standard eltérése nem függ a vastagságtól [7]. A vakpróbák statisztikus szórása miatt nincs sok értelme a „szórást" lecsökketeni, és ezáltal olyan határértéket megadni, amire az adott oldat nem alkalmas.

A leírt vizsgálatok újra megmutatták, hogy a LAMBERT—BEER-törvény

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

alapján nem lehet pl. egy adott igen kis E értékből a fotometrikus elemzési módszer kimutatási határára valamiféle adatot nyerni. Azt azonban feltételezhetjük, hogy a moláris decimális extinkcióskoefficiens és a legkisebb még biztosan meghatározható koncentráció között valamiféle összefüggés van, és ezt az értéket el lehet fogadni az alsó határ közelítő jellemzésére, ha a módszerre más pontosabb adat nem áll rendelkezésre. Ennél az összefüggésnél arra kell elsősorban ügyelni, hogy különösen színes ligandumok esetében a moláris decimális extinkcióskoefficiens meghatározásánál problémák lehetnek, mivel nem mindegy, hogy az oldószerrel vagy a reagens oldatával szemben végezzük a mérést. Ezért nem lehet csodálkozni azon, hogy az irodalomban egy adott komplexre megadott ε értékek gyakran eléggé szórnak.

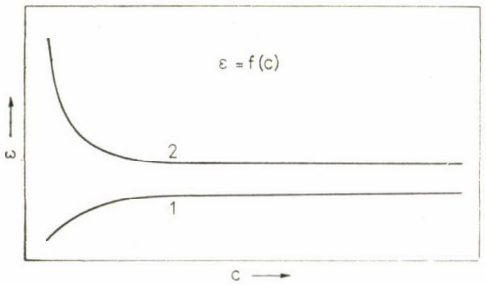
Ha az ε a fotometrikusan alkalmazható reakció jellemzésére akarjuk használni, felmerül a kérdés, hogy mekkora lehet maximálisan az extinkció értéke.

Tételezzük fel, hogy egy $5 \cdot 10^{-8}$ cm átmérőjű golyó alakú molekula áll rendelkezésünkre, és hogy az adott hullámhosszon a részecske teljes kereszt-

metszetére érkező összes foton abszorbeálódik, akkor ε maximális értékére $5 \cdot 10^5$ l.mól^{-1}cm^{-1}-t kapunk [15].

Egy ilyen extrém nagy extinkcióskoefficiensű komplexet $E = 0{,}005$-nél 100-as atomsúlyú központi ion esetében is 1 μg.ml^{-1} koncentrációban még meg lehet határozni. Ez 10^{-8} mólos oldatot jelent. Az azonban minden analitikus számára kézenfekvő, hogy ilyen kis koncentrációt kémiai analitikai módszerrel direkt módon nem lehet meghatározni. A kiszámított alsó határ már csak azért sem reális, mivel a komplexstabilitás a legtöbb esetben nem kielégítő, és az említett extrém híg oldatokban a fémionok csak közelítőleg kvantitatíven képeznek kelátot.

Ezt minden speciális esetben könnyen beláthatjuk, ha elkészítjük az $\varepsilon = f(c)$ hitelesítőgörbét. Legtöbb esetben a 7. ábra (1) görbéjéhez hasonló lefutást tapasztalunk.



7. *ábra.* Az extinkciós koefficiensek koncentrációfüggése

Meg kell említeni, hogy az $\varepsilon = f(c)$ függvény a 7. ábra (2) görbéjéhez hasonló lefutású is lehet [16]. Az ilyen típusú görbék jól reprodukálhatók, és nemcsak kelátoknál, hanem pl. egyszerű szerves anyagok akvokomplexeinél is előfordulnak. Ezt a viselkedést nem lehet a vegyületek kémiai sajátságaival magyarázni, hanem a méréshez alkalmazott fény monokromatikus voltának mértékével (lásd még HOLZAPFEL kutatásainak eredményeit [17]).

Csakúgy, mint a moláris decimális extinkcióskoefficiens, a SANDELL-féle „sensitivity" sem alkalmas egy adott reagens vagy reakció esetében a legalacsonyabb még meghatározható koncentráxió exakt megállapításához.

A „sensitivity" egy olyan koncentrációt ad meg, amelynél $d = 1$ cm vastagság mellett 0,001 lesz az extinkcióskoefficiensek különbsége.

A moláris extinkcióskoefficiens és a „sensitivity" az úgynevezett érzékenységre adnak meg adatokat, ez az érzékenység ellentétben a szóhasználattal, a hitelesítő görbe emelkedését adja meg:

$$S = \frac{\Delta E}{\Delta c} .$$

Ahogy azt a vas(II)-1,10-fenantrolinnal történő meghatározásának példáján már bemutattuk, az anyagnak azt a legkisebb mennyiségét, illetve koncentrá-

cióját, amelyet egy reagenssel még meg lehet határozni, a vakpróbára kapott értékekből és ezek ingadozásából lehet megállapítani. Ezt igen tanulságosan mutatja be BARTH a gallium fotometriás meghatározásához alkalmazott reagensek vizsgálatának közlésével [19]. Ennek a munkának egyes eredményeit a 3. táblázatban összefoglalva mutatjuk be [20].

3. táblázat

Galliumreagensek extinkciós koefficiensei ε és kimutatási határa c

	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$ l. mól^{-1}.cm^{-1}	s_B	E	c μg ml^{-1}
Gallion	1,77	0,001	0,089	0,016
Malachitzöld (extr.)	7,01	0,005	0,065	0,016
Glicintimolkék	2,42	0,009	0,098	0,078
Glicinkrezolvörös	2,40	0,002	0,014	0,014

Látható, hogy ha Galliont vagy malachitzöldet alkalmaztak reagensként, azonos érzékenységet kaptak, annak ellenére, hogy a malachitzölddel kialakult ionasszociátumnak lényegesen magasabb az extinkcióskoefficiense. Az eltérések az ε értékben abból adódnak, hogy a Gallionnál kisebb a vakpróbára kapott értékek szórása.

Fordítva viselkedik a glicintimolkék és a glicinkrezolvörös. Az azonos extinkcióskoefficiensek ellenére jelentős eltérések mutatkoznak az érzékenységben. A c magasabb értékei a glicintimolkéknél a magasabb közepes vakpróbaértékén, és ennek az értéknek nagyobb szórásán alapulnak.

Ellentétben a többi analitikai eljárással, mint pl. az emissziós spektrofotográfia vagy a polarográfia, a spektrofotometriában a háttér az esetek legnagyobb részében a reagensek saját színéből és tekintélyes számú kelátképzőnél az organikus szennyeződések mennyiségéből adódik.

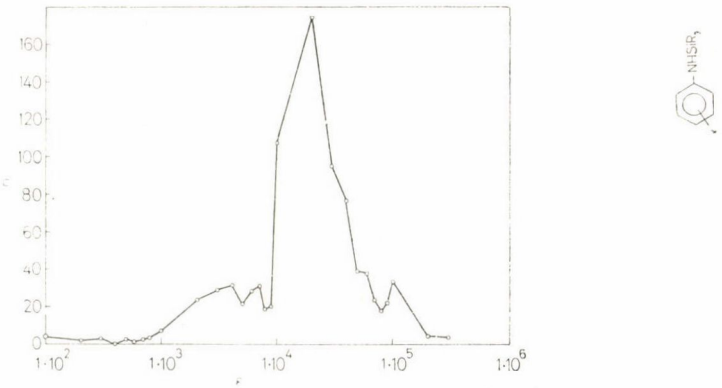
Ezt a kérdést elég kevéssé vizsgálták eddig. Pedig újabb kromatográfiás és elektroforetikus vizsgálatok megmutatták, hogy nemcsak a bonyolult felépítésű reagensek, hanem olyan egyszerű komplexképzők is, mint a diacetildioxim, szennyeződéseket tartalmaznak, amelyek meghamisíthatják az analízis eredményét. A figyelmen kívül hagyott szennyeződésekkel magyarázható az is, hogy az irodalomban egyes, az analitika számára fontos kelátok összetételét különbözőképpen adják meg [21].

A reagensek kiválasztása

Egy adott probléma megoldásánál arra kell törekednünk, hogy lehetőleg azzal a legkisebb hibával dolgozzunk, amit a készülék paraméterei még lehetővé tesznek (lásd 1. ábra). Ennek eléréséhez egy olyan kelátképzőt kell kiválasztani, amelynek megfelelő az érzékenysége és az extinkciós koefficiense.

Fent már említettem, hogy a moláris decimális extinkcióskoefficiens maximális értéke 5 · 10^5 l.mol^{-1}.cm^{-1} körül van, és hogy ilyen magas értékek a gyakorlatban nem fordulnak elő. Felmerül tehát a kérdés, hogy a gyakorlatban alkalmazott kelátok, illetve reagensek esetében mekkora ε nagyságrendjének reális értéke.

Véletlenszerűen kiválasztott 1000 irodalmi adatból kapott értékek gyakoriságeloszlást mutatnak, amint a 8. ábrán látható. Szembetűnő, hogy az extinkcióskoefficiensek nagy része 2 · 10^4 és 5 · 10^4 l.mól^{-1}.cm^{-1} között van.



8. ábra. Az extinkciós koefficiens gyakoriságeloszlása

Ha a fent említett számítást megismételjük egy olyan komplexre, amelynek $\varepsilon = 5 \cdot 10^4$ l.mól^{-1}.cm^{-1} az extincióskoefficiense és $E = 0{,}05$-ös extinciót mérünk, ez 10^{-6} mól/l, illetve 10^{R4} g/l koncentrációt jelent. Ha feltételezzük, hogy 1 g anyagot mérünk be, s ezt feloldjuk 100 ml megfelelő oldatban, kiderül, hogy fotometrikus eljárással 10^{-5}% illetve 0,1 ppm koncentráció még kimutatható.

Ezen alapul a spektrofotometriás analitikai eljárások széles körű gyakorlati alkalmazhatósága, amely nagyságrendileg az egyenáramú polarográfia alkalmazhatóságával azonos (a dúsító eljárások felhasználása nélkül és a kinetikai módszereket sem figyelembe véve).

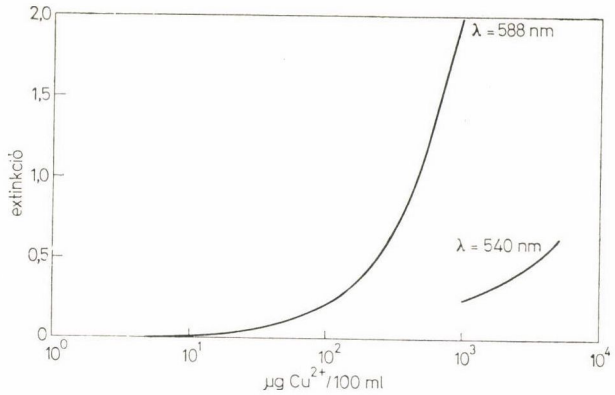
A különösen nagy számban rendelkezésre álló fotometrikus reagensek közül bizonyosan ki tudjuk választani az adott feladathoz (a lehető legnagyobb pontosság szempontjából) legmegfelelőbb reagenst, ill. reakciót.

A fotometrikus módszer alkalmazhatóságának felső határa

Ahogy a fentiekben említettem, a fotometrikus analitikai módszerek alkalmazási területének felső határáról a gyakorlat szempontjából nem érdemes fejtegetésekbe bocsátkozni. Itt csak abból a szempontból vizsgáljuk meg ezt

a kérdést, hogy az adott reagenssel magasabb koncentrációnál is kedvező feltételek mellett folytathatjuk-e a mérést, ha az abszorpciós minimumon mérünk. Ez csak abban az esetben lehetséges, ha az analizálandó oldathoz a megfelelő komplexképzéshez elegendő mennyiségű reagenst tudunk juttatni.

Példaként a 9. ábrán a bis-acetecetsavészter-oxalilhidrazonnal (Neocuprizon) történő rézmeghatározás hitelesítőgörbéje látható [22]. Az első görbét $\lambda = 588$ nm-nél készltették, itt az oldat extinkcióskoefficiense $1{,}39 \cdot 10^4$ $\mathrm{l.mól^{-1}.cm^{-1}}$ volt. 1 mg/100 ml-nél nagyobb koncentrációnál $\varepsilon = 4{,}8 \cdot 10^3$ $\mathrm{l.mól^{-1}.cm^{-1}}$ lett ez az érték $\lambda = 450$ nm-nél.



9. ábra. Hitelesítő görbék bisz-acetecetészter-oxalildihidrazonnal történő rézmeghatározáshoz

Elegendően nagymennyiségű reagenst a vizsgálandó oldathoz adni a differenciálfotometria alkalmazásakor is szükséges lehet [5, 23]. Ennek a módszernek az a hátránya, hogy gyakran a gyenge fényintenzitás miatt a jel—szórás arány az észlelő egységben (szekunder-elektronsokszorozó vagy fotocella) nem megfelelő, ezért nagy résszélesség alkalmazásával kell dolgozni, ami azt eredményezi, hogy a fény nem eléggé monokromatikus. Ez nemcsak a hitelesítőgörbe emelkedését eredményezi, hanem a módszer szelektivitását is korlátozza.

Mivel az említett kísérleti feltételek a gyakorlatban csak ritkán fordulnak elő, az itt említett fotometrikus elemzések jelentősége nagyobb koncentrációk meghatározására csekély.

A mérések pontossága

Jellemző adatként egy az analitikai gyakorlatban használatos elemzési módszernél az eljárással elérhető pontosságot is meg kell adni. Mint már említettem, ez az érték gyakorlatilag az oldattól és az oldat előkészítésétől függ.

Eszerint az egyszer kiszámított adatok általánosan érvényesek az adott analitikai eljárásra, ha feltételezzük, hogy az alkalmazott mérőműszerek összehasonlítható osztályba tartoznak.

Általánosan ismert, hogy a mérés pontosságát a standardeltérés, illetve (korlátozott számú mérés esetén) ennek megbecsült értéke jellemzi. Az irodalomban megadott standardeltérések alkalmazásánál ügyelnünk kell arra, hogy az s értéket elvileg két úton lehet meghatározni [24].

Az egyik módszer szerint, különböző értékeknél mért adatokból hitelesítő görbét készítünk, a LAMBERT—BEER-törvény érvényességi határán belül, és ebből számoljuk ki a standardeltérés középértékét. A másik út az, hogy állandó koncentrációnál nagyszámú (10-nél több) mérést végzünk, és a megbecsült standardeltérést ebből határozzuk meg. A koncentrációt ehhez a fotometriában úgy kell megválasztani, hogy 1 cm-es vastagságnál $\approx$0,4-es extinkcióértéket kapjunk.

Még teljesen azonos körülmények között végzett mérések esetében is eltérhet egymástól a kétféle módszerrel számolt s érték. Ezért igen fontos, hogy a publikációban azt is megadjuk, hogy a közölt értéket melyik módszerrel számolva kaptuk.

Triviálisnak hat majd, de újra felhívom a szerzők figyelmét arra, hogy a statisztikus jellemző adatoknak csak akkor van értelmük, ha kellően nagyszámú mérésből vontunk le következtetést. Sajnos egyes szerzők irtóznak a biztonságos, optimális mérésszám elvégzéséhez feltétlenül szükséges munkától.

Előírások az analitikai eljárás kivitelezésére

Az eddig említett mérési adatok alkalmasak arra, hogy egy analitikai eljárást objektíven jellemezzenek, valamint hogy a mérés kivitelezésére vonatkozó előírások részei legyenek [3]. Ennek az összeállításnak mindent tartalmaznia kell, amire egy alkalmazónak szüksége lehet, még akkor is, ha módosított eljárást követ. Sok szerző [1, 2] foglalkozott már ezzel a problémakomplexussal anélkül, hogy ezeket a meggondolásokat általánosan elfogadták volna. A megadandó adatok nagy fontossága miatt kísérletet tettem arra, hogy az eddig felvetett követelményeket néhány pontban összefoglaljam [25].

Anélkül, hogy részletekbe bocsátkoznék, kiemelem, hogy a reagens tisztasága, az oldat eltarthatósága stb. az analízis eredményének és természetesen az átlagos határértékek szempontjából döntően meghatározó lehet, tehát az analitikai módszer előírásai között feltétlenül szerepelnie kell.

A 4. táblázatban egy javaslatot közlök, hogy a szükséges oldat készítésének előírásai mellett az analízis kivitelezéséhez még milyen adatot kellene megadni.

4. táblázat

Fotometrikus vizsgálati módszer jellemzői

A reagens jellemzői

- Oldhatóság
- Az oldat eltarthatósága
- λ_{max}; ε_λ

A reakció jellemzői

- λ_{max} (komplex)
- ε_{opt}
- pH
- Médium, segédkomplexképző
- Reagensfelesleg
- Az oldat stabilitása

Az eljárás jellemzői

- ε_λ (komplex)
- A Lambert—Beer-törvény érvényessége
- Vakpróba
- Alkalmazási terület
- Kimutatási és alkalmazási határ
- Változókoefficiens

Zavaró körülmények

- A zavaró ionok határkoncentrációja
- Maszkírozási vagy elválasztási lehetőségek

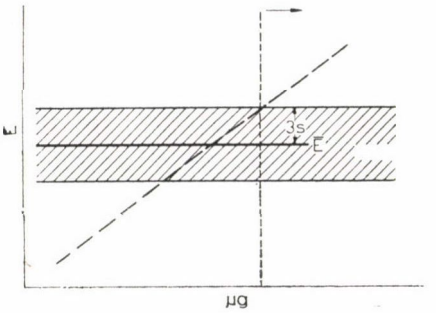
Zavaró hatások

A 4. táblázat utolsó sorának különös figyelmet kell szentelni.

Mivel a gyakorlatban nincs specifikus reagens, az organikus ligandumok alkalmazhatóságát az analizálandó oldatban levő egyéb ionokkal kialakuló reakciók zavarhatják. Ezeknek a zavaró hatásoknak a minőségét és jellegét lehetőség szerint pontosan ismerni kell ahhoz, megfelelő módszerrel (elválasztási módszerrel, maszkírozással) a szelektivitást biztosítani tudjuk. A zavaró hatás megfelelő jellemzéséhez először pontosan meg kell határozni, hogy a zavaró hatás milyen körülmények között érvényesül. Alapvető, hogy a publikációban megadjuk, mely elemeket vizsgáltuk meg. Természetesen az ilyen kutatások igen költségesek. De nem lehet ezt a lépést kihagyni, csakúgy mint a kimutatási határ és a standardeltérés meghatározását.

A zavarás meghatározásához a fotometrikus analízisben célszerű az alapelemekből egy olyan oldatot készíteni, amelynek extinkciója 0,4—0,5 között van. Majd ezt az oldatot növekvő mennyiségben (illetve koncentrációban) a vizsgálandó ionhoz adjuk. Amint a zavaró hatás jelentkezik (hatáskörülmények), a koncentrációhoz képest nagyobb extinkció jelentkezik, melynek értéke az alapelemre kapott M mérési eredmény standardeltérésének háromszorosánál nagyobb eltérést is mutathat az M középértéktől.

A 10. ábrán ezt a jelenséget mutatjuk be sematikusan.



10. ábra. Fotometrikus meghatározás zavaró körülményeinek sematikus ábrázolása

5 táblázat

Cink reagensek

A reakció jellemzői	Arsenazo I	PAR	TAR	XO
λ_{max} (komplex) [nm]	565	495	526	575
λ_{max} (komplex) [nm]	505	415	482	435
pH	7—9	7,5—10	7—11	5,5—6,0
Médium	Borátp.	borátp.	Trietil amin/NaOH	Acetátp.
Ionerősség	0,01	1,0	0,5	0,02
Reagensfelesleg	3-szoros	4-szeres	2,5-szörös	2-szeres
Oldatstabilitás	2 hónap	2 óra	3 óra	45 perc

6. táblázat

Cink reagensek

A módszer jellemzői	Arsenazo I	PAR	TAR	XO
Lambert—Beer törv. [μg ml^{-1}]	5—50	0,026—1,2	0,2—1,8	0,5—4,0
Kimutatási határ [μg ml^{-1}]	1,28	0,009	0,026	0,022
Kalibráló egyenlet [μg ml^{-1}]	(0,0324 $\pm$ 0,0006) · c	(1,3175 $\pm$ 0,0065) · c	(0,1719 $\pm$ 0,0012) · c	(0,3688 $\pm$ 0,0030) · c
[l.mol^{-1}cm^{-1}]	0,21 · 10^4	8,7 · 10^4	1,14 · 10^4	2,4 · 10^4
Sandell-index [μg cm^{-1}]	0,031	0,0008	0,0059	0,0027
Standard eltérés [μg ml^{-1}-re]	3,0	0,6	1,0	1,2
rel %	0,29	0,47	1,68	1,34

Az itt elmondott eljárásokhoz egy sor cinkreagenst vizsgáltunk meg [26]. Az így nyert eredményeket az 5. és 6. táblázatban foglaltuk össze. A 11. ábra összefoglaló áttekintést ad a megvizsgált zavaró ionokról. Ennek a vizsgálatnak az eredményeit a 7. táblázat mutatja be.

7. táblázat

Zavaró hatások 60 μg cink xilenolorange-al történő meghatározásakor

Azonos vagy kisebb koncentrációban zavaró ionok:

Al(III), Be(II), Ca(II), Cd(II), Ce(IV), Co(II), Cu(II), Fe(III), Ga(III), Hg(II), Ir(IV), La(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II), Sb(III), Sc(III), Sn(II), Sn(IV), Th(IV), Y(III).

20-szoros feleslegben zavaró ionok:

Bi(III), Ge(IV), In(III), Mg(II), Te(II), Ti(IV), UO_2, V(V), Zr(IV).

200-szoros feleslegben zavaró ionok:

Ag(I), As(III), Au(III), Ba(II), Cr(III), Cr(VI), K(I), Li(I), Mo(VI), Na(I), Nb(V), Os(VIII), Pd(III), Pt(IV), Rb(I), Rh(III), Ru(III), Se(IV), Sr(II), TL(I), W(VI).

Összefoglalás

A fejtegetésekből kitűnik, hogy a spektrofotometria területén haladás oly módon is elérhető, hogy ismert reakciókat alkalmazhatóságuk határáig követünk, és ezekkel a vizsgálatokkal nemcsak az alkalmazónak bocsátunk rendelkezésére egzakt számadatokat valamely eljárás megítéléséhez, hanem azáltal is, hogy ilyenfajta vizsgálatokból azután lehetőségek adódhatnak valamely meghatározási módszer tökéletesítésére. Ilyen természetű vizsgálatoknak gyakran nagyobb jelentősége lehet, mint egy új reagens felfedezésének.

Summary

The discussions showed that advances in the field of spectrophotometry can be attained also in the way that known reactions are followed up to the limits of their applicability, and exact numerical data are made available to the user by these investigations for the evaluation of a given process, but also in the way that investigations of this nature present possibilities for the improvement of a method of determination. Investigations of this nature may be often of a significance greater than that of finding a novel reagent.

IRODALOM

1. Püschel, R.: Mikrochim. Acta, 82 (1968).
2. Wilson, A. L.: Talanta, **17,** 21, 31 (1970); **20,** 725 (1973) **21,** 1109 (1974).
3. Kaiser, H., Specker, H.: Z. analyt. Chemie, **149**, 46 (1956).
4. Pohl, H.: Chemiker-Ztg., **79,** 401, 471, 551, 629 (1955); **80,** 819, 855 (1956); **81,** 785 (1957); **83,** 512 (1959); **85,** 12 (1961); **87,** 551 (1963); **88,** 245 (1964); **89,** 445 (1965).
5. Kortüm, G.: Kolorimetrie, Photometrie und Spectrometrie 4. kiadás, Berlin 1962.
6. Umland, F.: Theorie und praktische Anwendung von Komplexbildern Frankfurt/Main 1971.
7. Kaden, W.: Disszertáció Bergakadémie Freiberg (1970).
8. Ackermann, G., Kaden, W.; Jenauer Rdsch. **14,** 168 (1969).
9. Hetherington, G., Hutschinson, E.: Lab. Pract. **16,** 310 (1967).
10. Kaiser, H.: Spectrochim. Acta, **3,** 40 (1947/48).
11. Kaiser, H.: Z. analyt. Chemie, **216,** 80 (1966).

12. SVOBODA, V., GERBATSCH, R.: Z. analyt. Chemie, **242**, 1 (1968).
13. FEIGL, F.: Mikrochemie, **1**, 4 (1923).
14. FEIGL, F.: Chemistry of specific, selective and sensitive reactions New York 1949.
15. PESTEMER, M.: Anleitung zum Messen von Absorptionsspektren im Ultravioletten und Sichtbaren Stuttgart 1964.
16. ACKERMANN, G., KÖTHE, J.: Nem közölt eredmények.
17. HOLZAPFEL, H.: J. prakt. Chemie Reihe 4, **14**, 323 (1961).
18. SANDELL, E. B.: Colorimetric determination of traces of metals New York 1959.
19. BARTH, K. H.: Disszertáció Bergakademie Freiberg 1968.
20. ACKERMANN, G.: Jenauer Rdsch., 17, 176 (1972).
21. ACKERMANN, G.: Wiss. Ztschr. Karl-Mark-Universität Leipzig, megjelenés alatt.
22. ACKERMANN, G., KADEN, W.: Z. analyt. Chemie, **234**, 409 (1968).
23. BABKO, A. K., PILIPENKO, A. T.: Fotometrikus analízis Moszkva 1968.
24. DOERFFEL, K.: Statistik in der analystischen Chemie Leipzig 1966.
25. ACKERMANN, G., KÖTHE, J.: Vortrag zur Tagung Komplexbildner der analytischen Chemie Friedrichroda 1974.
26. ACKERMANN, G., KÖTHE, J.: Nem közölt eredmények.

Fordította: WÁGNER ZSÓFIA

Kémiai Közlemények 45. kötet 1976 p. 311—319

AZ ELEKTRONDIFFRAKCIÓS ÉS SPEKTROSZKÓPIAI MÓDSZER KOMBINÁLT ALKALMAZÁSA A MOLEKULASZERKEZET-VIZSGÁLATOKBAN*

K. KUCHITSU

(The University of Tokyo, Japan)

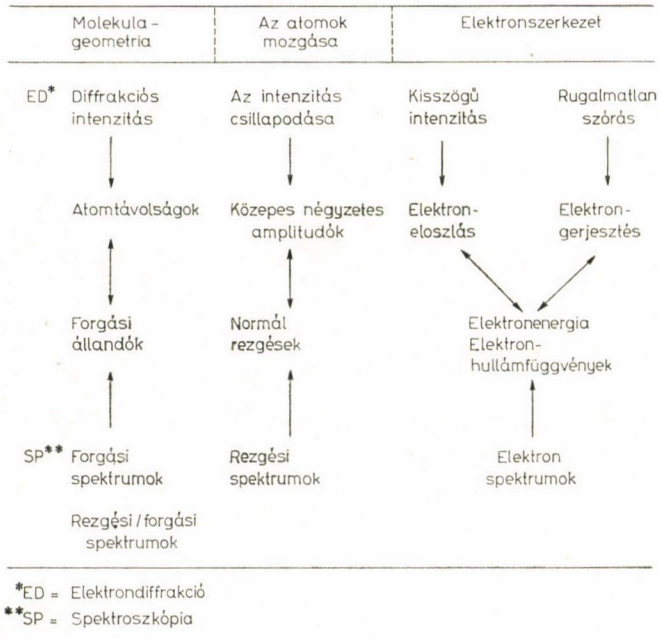
Érkezett: 1975. október 15-én

Az elektrondiffrakciós és spektroszkópiai módszereknek megvan a maguk előnye és hátránya és a legtöbb esetben kombinált alkalmazásuk teszi lehetővé a szabad molekulák szerkezetének legpontosabb meghatározását. Az 1. táblázat bemutatja az elektrondiffrakciós és spektroszkópiai módszerekkel végzett mérések és nyert szerkezeti információk közötti kapcsolatot.

A molekulageometriára vonatkozó információ az elektrondiffrakcióban a kötéshosszak és a kötésben nem levő atomok közötti távolságok meghatáro-

1. táblázat

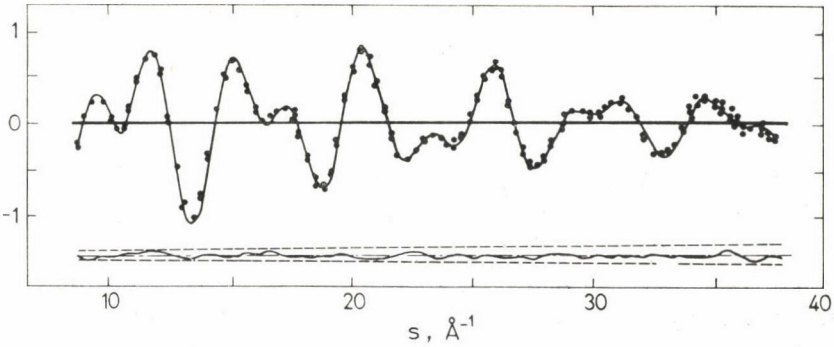
Az elektrondiffrakciós és spektroszkópiai mérések közötti kapcsolat



*ED = Elektrondiffrakció
**SP = Spektroszkópia

* Az Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság 1975. június 3-i előadói ülésén elhangzott előadás alapján.

zásából származik, míg a spektroszkópiai mérések a forgási állandókat szolgáltatják. Természetesen nagy jelentősége van azt megvizsgálni, hogy a kétféle módszertől származó szerkezeti információk mennyire konzisztensek. Ezzel kapcsolatban a bór-trifluoridra vonatkozó eredmények szolgálnak alkalmas példával. Az 1. ábra bemutatja az elektrondiffrakciós molekuláris inten-

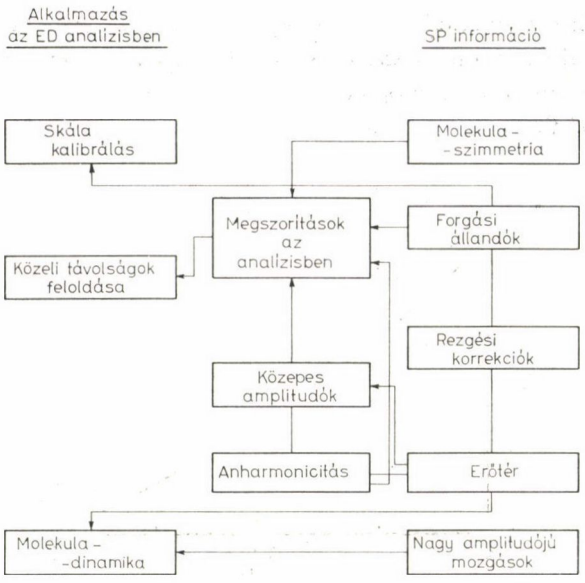


1. ábra. A bór-trifluorid elektronszórási molekuláris intenzitása KUCHITSU és KONAKA [1] nyomán. Az elektronszórási kísérletben előállított három felvételből származó értékeket a pontok képviselik. A folytonos vonalú eloszlást nagyfelbontású spektrumokból meghatározott B_0 forgási állandók alapján számítottuk ki megfelelő rezgési korrekciók alkalmazásával. Az alsó görbe a kísérleti és elméleti eloszlás különbsége egyetlen elektrondiffrakciós felvétel esetére. Ez a különbséggörbe jól demonstrálja a véletlen kísérleti hibát, amely a szaggatott vonallal ábrázolt becsült kísérleti hibahatáron belül marad

zitásokat (a mérési adatokat a pontok jelzik) [1], valamint a nagyfelbontású infravörös spektrumok alapján meghatározott forgási állandókból [2] számított elméleti eloszlást. A számításokban figyelembe vettük és alkalmaztuk a megfelelő rezgési korrekciókat.

Az elektrondiffrakciós vizsgálatokban különösen gyakran okoz nehézséget egymáshoz közel eső atomtávolságok meghatározása. Ebben fontos segítséget nyújthat a kiegészítő spektroszkópiai információ. Ez azonban csak egy példa a sok közül, amikor a spektroszkópiai módszerek elősegítik, vagy éppen lehetővé teszik az elektrondiffrakciós szerkezetmeghatározást. A 2. ábra a spektroszkópiai adatok alkalmazási lehetőségeit mutatja be az elektrondiffrakciós szerkezetanalízisben.

A továbbiakban néhány kémiai alkalmazással szeretném a fentieket illusztrálni. Az elektrondiffrakció és a spektroszkópiai módszerek kombinálásával tanulmányoztuk például egész sor szervetlen foszfor-vegyület molekulageometriáját. A meghatározott kötéshosszakat és kötésszögeket a 2. táblázatban gyűjtöttük össze. A geometriai paraméterek változását mind jól lehet értelmezni a Gillespie-féle vegyértékhéj elektronpár taszítási (VSEPR) modell segítségével. Tárgyalásunk szempontjából azonban az a lényeges, hogy ezeket



2. ábra. Spektroszkópiai (SP) adatok alkalmazása az elektrondiffrakciós (ED) szerkezetanalízisben

2. táblázat

*Foszfil- és tiofoszforil-halogenidek kötéshosszai (Å) és kötésszögei (°)**

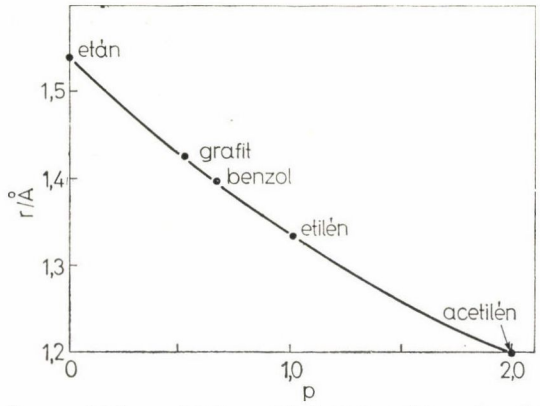
	r(P–S) SPX	r(P–O) OPX_3	r(P–X)			X–P–X		
			PX_3	SPX_3	OPX_3	PX_3	SPX_3	OPX_3
X=F	1,866(5)	1,436(6)	1,570(1)	1,538(3)	1,524(3)	97,8(2)	99,6(3)	101,1(2)
Cl	1,885(5)	1,449(5)	2,040(1)	2,011(3)	1,993(3)	100,3(1)	101,8(2)	103,3(2)
Br	1,89(6)	1,41(7)	2,220(3)	2,13(3)	2,06(3)	101,0(4)	106(3)	108(3)

* Részletes megjegyzéseket és a hivatkozásokat lásd KUCHITSU [3]; az SPF_3 eredményeit lásd [11]

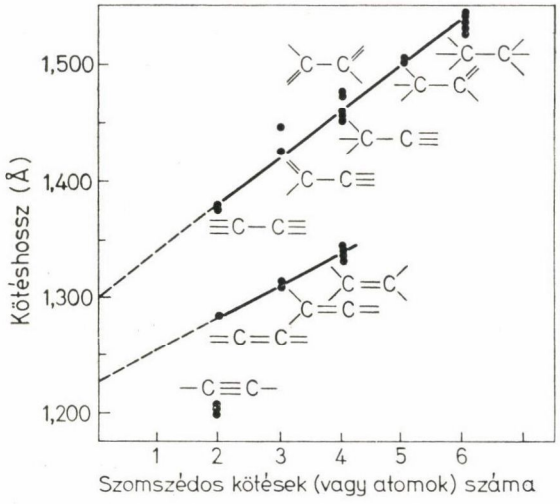
az eredményeket spektroszkópiai adatokat is felhasználó elektrondiffrakciós szerkezetanalízisből nyertük.

Következő példáimat a konjugált rendszerek köréből veszem. Coulson már sok évvel ezelőtt felhívta a figyelmet a kötéshossz és kötésrend közötti összefüggésre [4]. Ezt mutatja be a 3. ábra jól ismert görbéje. Stoicheff [5] azután még részletesebben tanulmányozta ezt a kérdést, és vizsgálatai nyomán a 4. ábra bemutatja a szén—szén kötés hosszának változását annak függvényében, hogy az egyes szénatomokhoz hány szomszédos atom kapcsolódik. Stoicheff azonban nem foglalkozott azzal a kérdéssel, hogy a C—C kötés hossza hogyan változik meg a szénatomokhoz kapcsolódó atomok, ill. atomcsoportok természetétől függően. Ennek a kérdésnek a részletes felderítése céljából szisztematikus vizsgálatokat végeztünk laboratóriumunkban az elektrondiffrakciós és spektroszkópiai adatok kombinált analízisét alkalmazva.

Az 5. ábra bemutatja a C—C egyes kötés hosszának alakulását egész sor konjugált alifás molekulában. Az eredmények elektrondiffrakciós vizsgálatokból származnak és a meghatározott szerkezetek összhangban vannak a spektroszkópiai forgási állandókkal [6]. Látható, hogy elektronegatív szubsz-

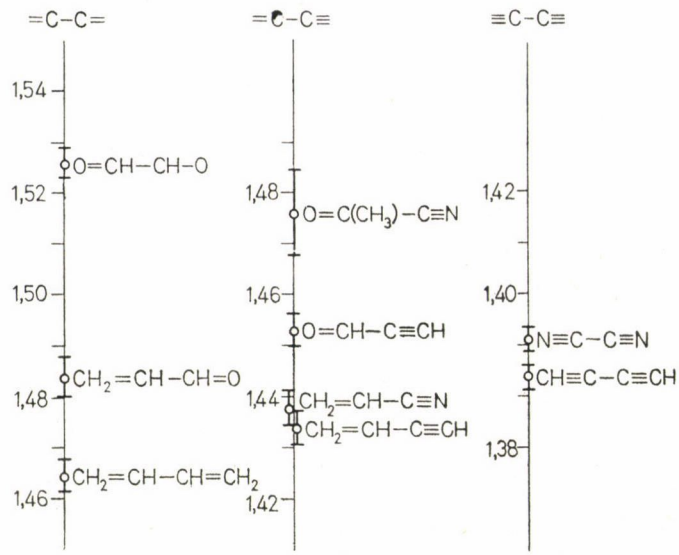


3. ábra. A C—C kötés hossza (r) és a π-kötés rendje (p) közötti összefüggés COULSON nyomán [4]

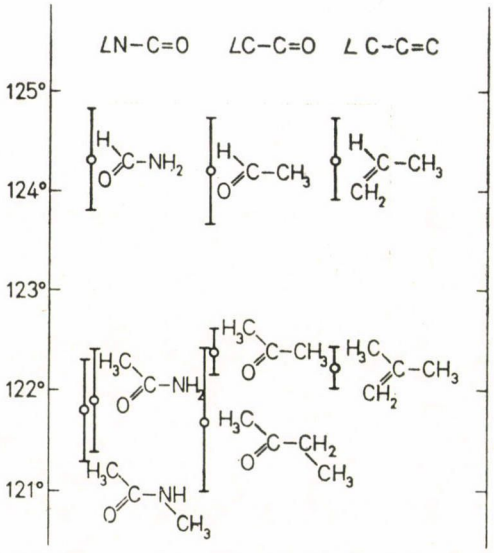


4. ábra. A C—C kötés hosszának változása a szénatomokhoz kapcsolódó atomok számának függvényében STOICHEFF [5] nyomán

tituensek kapcsolódása a C—C egyes kötéshez egyértelműen a kötés megnyúlását eredményezi. Hasonlóan, szisztematikus változásokat figyelhetünk meg egyes és kettős kötésekhez csatlakozó kötésszögekben metil-helyettesítések hatására, amit a 6. ábra illusztrál elektrondiffrakciós vizsgálataink nyomán [7].

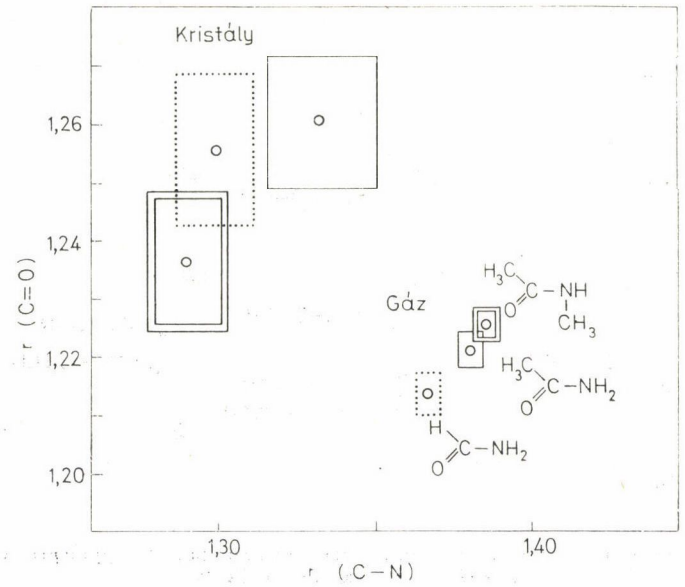


5. ábra. A C—C egyes kötés hossza konjugált alifás molekulákban. A függőleges vonalszakaszok a kísérleti hibahatárt jelzik [6]

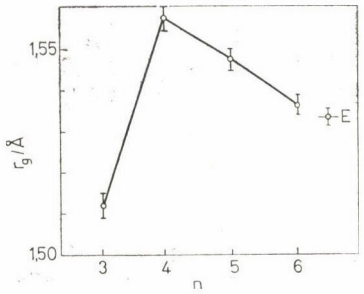


6. ábra. Egyes és kettős kötéshez csatlakozó $< N-C=O$, $< C-C=O$ és $< C-C=CH$ kötésszögek változásai metil-helyettesítések esetén. KITANO és KUCHITSU elektrondiffrakciós vizsgálatai nyomán [7]. A függőleges vonalhosszak a kísérleti hibahatárt jelzik

Az utóbbi években biokémiai érdekességük miatt fokozódott az érdeklődés az amidok molekulaszerkezete iránt. A 7. ábra a C=O és C—N kötés hosszának alakulását mutatja be néhány egyszerű amidban gázfázisban elektrondiffrakciós vizsgálatok eredményeként [7—9] és kristályos fázisban rönt-



7. ábra. A C=O és C—N kötés hossza egyszerű amidokban gázfázisban (elektrondiffrakció) és kristályos fázisban (röntgendiffrakció)



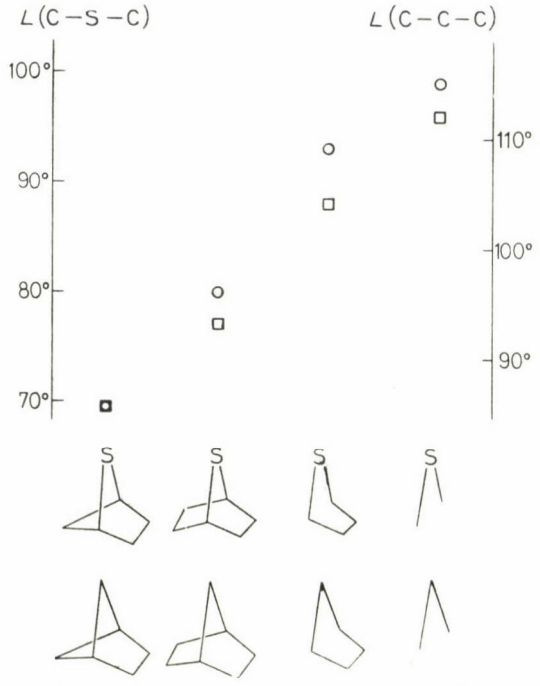
8. ábra. A C—C kötés hosszának alakulása cikloalkánokban, C_nH_{2n} (n = 3, 4, 5, 6). *E*-vel jelöltük az etánra vonatkozó adatot. A függőleges vonalak hossza a kísérleti hibahatár becsült értékét jelzi. A hivatkozásokat lásd [3]-ban

gendiffrakciós vizsgálatok nyomán. Mind a gázfázisú, mind pedig a kristályos fázisú adatok érdekes változásokat mutatnak a helyettesítések hatására. Ugyanakkor jelentős eltérés figyelhető meg a két fázisban meghatározott szerkezetek között, ami az erős hidrogénhidak kialakulásának következménye a kristályos fázisban.

Érdekes változásokat figyelhetünk meg a cikloalkánok C—C kötéshosszában. A ciklopropán, ciklobután, ciklopentán és ciklohexán adatát a 8. ábra jól ismert görbéjével mutatjuk be. A ciklobutánban a leghosszabb a kötés,

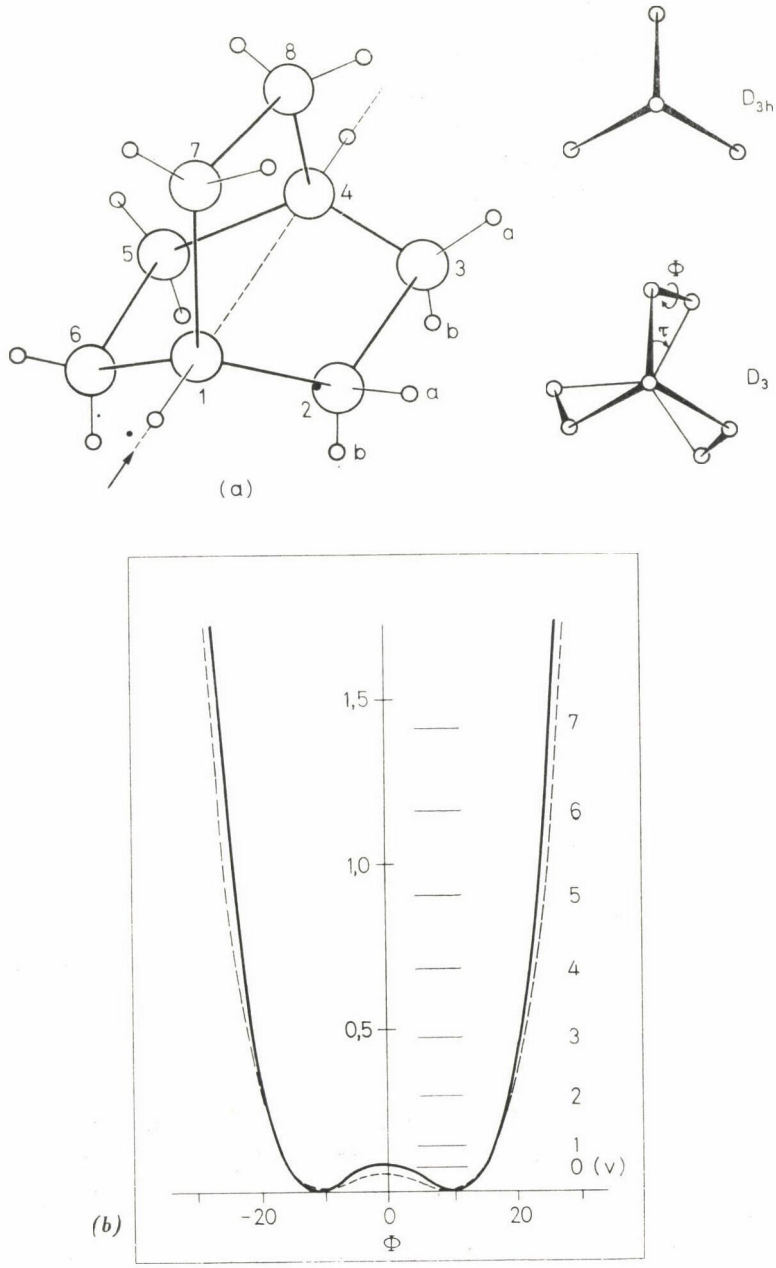
ami intramolekuláris feszülés következménye, míg a legrövidebb kötést a ciklopropánban találjuk, ezt pedig a hajlított kötések koncepciójával értelmezik.

A biciklikus vegyületek molekulageometriájának érdekes jellegzetességeiből csak egy példát ragadok ki. Analóg $<$C—S—C és $<$C—C—C kötés szögek hasonló módon változnak a 9. ábrán bemutatott két vegyület-sorban, a különbség lényegében konstans érték ($\approx$17,5°).



9. ábra. Szén—kén—szén és szén—szén—szén kötésszögek összehasonlítása

Befejezésül intramolekuláris tvisztelő mozgásra mutatok be egy példát. A biciklo[2.2.2.]-oktán kvázi-D_{3h} szimmetriájú molekula, amely a C1—C4 tengely körül 7,2°-os közepes négyzetes amplitúdójú torziós mozgást végez. Ezt illusztrálja a 10. ábra. Látható a Φ torziós szög függvényében a potenciális energia változása is. A kísérleti adatok összhangban vannak egy olyan modellel, amelyben a C—C kötés körül torziós gát is fellép a hajlító mozgás és az atom—atom kölcsönhatások következményeként fellépő intramolekuláris feszülésen kívül.



10. ábra. (a) A biciklo[2.2.2.]oktán torziós mozgása a Cl-C4 tengely körül [10]. (b) A potenciális energia a Φ torziós szög függvényében. A folytonos vonal az elektrondiffrakciós adatokon alapuló becslésből származik, a szaggatott vonal pedig egy modell-függvénynek felel meg [10]

Összefoglalás

A legegyszerűbb eseteket kivéve, a molekulaszerkezetet gáz-elektrondiffrakcióval legjobb a spektroszkópiai információ teljes felhasználásával tanulmányozni. A kombinált módszerrel feloldhatók a közeli atomtávolságok, és a szerkezet egyértelműen meghatározható. Viszonylag merev rendszerekre a rezgési korrekciók módszere jól megalapozott és a pontos fizikai tartalmú atomtávolságok és kötésszögek néhány ezreléknyi pontossággal meghatározhatók. Bemutatunk néhány, az említett módszerrel Tokióban tanulmányozott és kémiai szempontból érdekes kérdést, így kötéshosszak és kötésszögek szisztematikus változásának pontos mérését analóg molekulák sorozatában, gázfázisú és kristályos fázisú szerkezetek összehasonlítását és nagy amplitúdójú mozgásokat.

Summary

Except in the very simplest cases, molecular structure can be best studied by gas electron diffraction only by making full use of spectroscopic information. Closely spaced internuclear distances can be resolved, and a unique structure can be obtained by this technique. A method for correcting various vibrational effects appears to be well-established in a semirigid system, and internuclear distances and bond angles defined with physical significance can be determined with the accuracy of a few parts per thousand by this technique. Various problems of chemical interest, such as precise measurements of systematic changes of bond distances and angles in a series of analogous molecules, comparison of structures in the gas and crystal phases, and large-amplitude intramolecular motions being studied in Tokyo by this technique are presented.

IRODALOM

1. KUCHITSU, K., KONAKA, S.: J. Chem. Phys. **45**, 4342 (1966).
2. GINN, S. G. W., KENNY, J. K., OVEREND, J.: J. Chem. Phys. **48**, 1571 (1968).
3. KUCHITSU, K.: MTP International Review of Science, Series 1, Volume 2, Physical Chemistry, szerk.: ALLEN, G. Butterworths, London, 1972.
4. COULSON, C. A.: Valence, Clarendon Press, Oxford, 1952.
5. STOICHEFF, B. P.: Tetrahedron **17**, 135 (1962).
6. SUGIÉ, M., KUCHITSU, K.: J. Mol. Struct. **20**, 437 (1974).
7. KITANO, M., KUCHITSU, K.: Chem. Soc. Japan **47**, 67 (1974).
8. KITANO, M., KUCHITSU, K.: Bull. Chem. Soc. Japan **46**, 384 (1973).
9. KITANO, M., KUCHITSU, K.: Bull. Chem. Soc. Japan **46**, 3048 (1973).
10. YOKOZEKI, A., KUCHITSU, K., MORINO, Y.: Bull. Chem. Soc. Japan **43**, 2017 (1970).
11. KARAKIDA, K., KUCHITSU, K.: Inorganica Chimica Acta **16**, 29 (1976).

Fordította: HARGITTAI ISTVÁN

Kémiai Közlemények 45. kötet 1976 p. 321—330

NÉHÁNY GYŰRŰS RENDSZER ELEKTRON-DIFFRAKCIÓS KONFORMÁCIÓS ANALÍZISE*

L. SCHÄFER

(Department of Chemistry, University of Arkansas, Fayetteville, Arkansas 72701, U. S. A.)

Érkezett: 1975. október 15-én

Bevezetés

A gőzfázisú szerkezetvizsgálatok lehetőséget nyújtanak arra, hogy a molekulákat a környezeti hatásoktól mentesen tanulmányozzuk, és így sok esetben a kondenzált fázisban nem tapasztalt érdekes dinamikus jelenségeket is megfigyelhessünk. A gőzfázisú szerkezet felderítésének egyik leghatékonyabb módszere az elektrondiffrakció, amelynek alkalmazási lehetőségeit a más módszerekkel történő kombinálás tovább növeli. Laboratóriumunkban az elmúlt évek során igyekeztünk az elektrondiffrakcióval együtt rezgési spektroszkópiai és molekula-mechanikai információt is felhasználni a molekulaszerkezet teljesebb meghatározására.

A molekula-mechanikai számításokat a minimum energiájú konformerek meghatározására használjuk fel. Az ilymódon kialakított erőteret alkalmazzuk azután a rezgési analízisben és kiszámítjuk a közepes rezgési amplitúdókat. Így lényegében mindazok a paraméterek rendelkezésünkre állnak, amelyekből az elméleti elektronszórási intenzitáseloszlásokat meghatározhatjuk. Ezekből a radiális eloszlásokat a szokásos úton, Fourier-transzformációval állítjuk elő, és az elméleti eloszlásokat összehasonlítjuk a kísérleti adatokkal. Ezután már csak kissé kell a paramétereket módosítani, és a kísérleti adatokkal a legjobb egyezést rendszerint azok a modellek adják, amelyek a legkevesebb geometriai megszorítást tartalmazzák, vagy pedig olyan modellek, amelyeket egyforma geometriai megszorításokat tartalmazó konformerek keverékeként állítottunk elő. A nem a minimum energiának megfelelő konformerek, illetve lokális minimum energiának megfelelő konformerek olyan elméleti eloszlásokat szolgáltatnak, amelyek a kísérleti adatoktól jelentékenyen eltérnek, vagy amelyek esetében jó egyezést a kísérleti adatokkal csak egyes paraméterek ésszerűtlen, nyilvánvalóan hibás megválasztásával lehet elérni.

A számításainkban alkalmazott erőterek kialakításában támaszkodunk az irodalmi adatokra is, vagy lehetőség szerint rezgési analízissel határozzuk meg az erőteret. Az [1—3] munkákban közölt erőterek például hasznosan

* Az Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság 1975. június 3-i előadói ülésén elhangzott előadás alapján.

alkalmazhatók szénhidrogén és keto-molekulák molekula-mechanikai számításaiban. A konformációs energiát optimalizáló saját készítésű programunk a belső koordinátákkal operál és a kiindulási geometriát az energia-függvény másodrendű Taylor sorfejtésével finomítja. Rezgési analízisünkben többnyire GWINN [4] és STØLEVIK, SEIP és CYVIN [5] programját használjuk fel. Az elektrondiffrakciós szerkezetanalízisekben alkalmazott elektronszórási függvények SCHÄFER, YATES és BONHAM [6] munkájából származnak.

A fentiekben ismertetett módszert eddig a következő feszült gyűrűs rendszerekre alkalmaztuk:

cisz-1,4-ditercier-butil-ciklohexán [7]
2,2,6-trimetil-ciklohexanon [8]
transz-2-dekalon [9]
10-metil-2-dekalon [10]
1,1,10-trimetil-*transz*-2-dekalon [11].

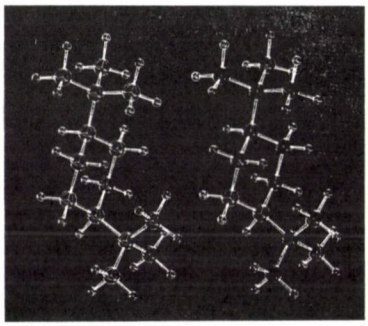
Az elektrondiffrakciót rezgési analízissel kombinálva (molekula-mechanikai számítások nélkül) jelenleg tanulmányozzuk néhány átmenetifém komplexének belső forgását. A vegyületsor első képviselője a benzol-trikarbonil-króm [12], amelynek közepes rezgési amplitúdóit [13, 14] infravörös és Raman-spektrum [15] alapján meghatározott erőtér segítségével számítottuk ki.

A továbbiakban ismertetésre kerülő eredményekhez az Indianai Egyetem és az Oslói Egyetem elektrondiffrakciós berendezésével végzett kísérletek szolgáltattak anyagot; a trimetil-ciklohexanonnal már az Arkansasi Egyetem nemrég üzembe helyezett berendezésén is végeztünk elektronszórási kísérleteket [16].

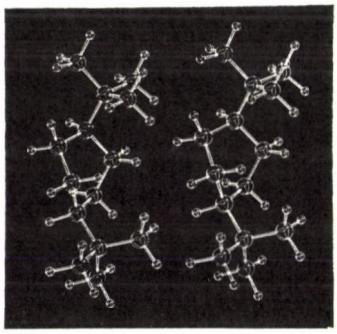
Az eredmények

1. *Cisz*-1,4-*ditercier-butil-ciklohexán*

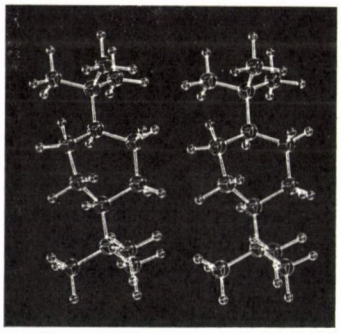
A *cisz*-1,4-ditercier-butil-ciklohexán molekulában a két szubsztituens olyan nagymértékű feszülést okoz, hogy a szék konformer mellett, ahhoz hasonló energiájú nem-szék formák megjelenése is várható. A különféle erőterek [1—3] alkalmazásával végzett konformációs energia számítások szerint három energia-minimum van, amelyeknek megfelelő szerkezeteket az 1. (szék-forma), 2. (flexibilis forma I) és 3. (flexibilis forma II) ábra mutat be. Az ezekre a formákra számított elektrondiffrakciós radiális eloszlások a 4. ábrán láthatók egy modell-keverékre számított görbével és a kísérleti adatokból számított eloszlásokkal együtt. Az egyes konformerekre számított radiális eloszlások egyezése a kísérleti adatokkal nem kielégítő, míg a modell-keverék összhangban van a mérésekből származó eloszlással.



1. ábra. A *cisz*-1,4-ditercier-butil-ciklohexán szék-formájának térlátásos képe



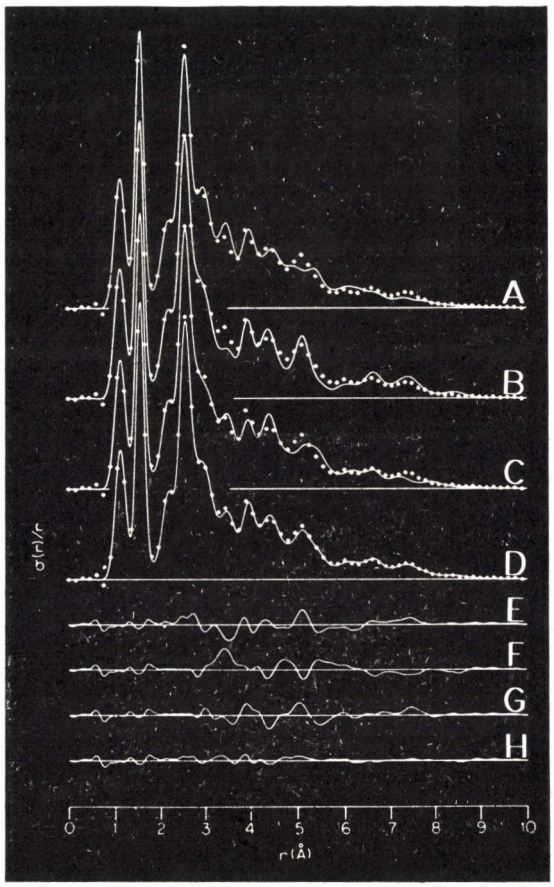
2. ábra. A *cisz*-1,4-ditercier-butil-ciklohexán egy flexibilis formájának (I, kád) térlátásos képe



3. ábra. A *cisz*-1,4-ditercier-butil-ciklohexán egy flexibilis formájának (II) térlátásos képe

2. *Transz*-2-*dekalon rendszerek*

A *transz*-2-dekalon rendszerek [17] vizsgálatát a fokozódó térgátlások hatásának tanulmányozása céljából kezdeményeztük. Ezekben a molekulákban a térgátlás a gyűrűk kisimulásával ellensúlyozható, vagy pedig flexibilis



4. ábra. A *cisz*-1,4-ditercier-butil-ciklohexán radiális eloszlásai (pontozott vonal — kísérleti; folytonos vonal — elméleti) A — szék-forma, B — flexibilis forma (I), C — flexibilis forma (II), D — szék- és kád-forma keveréke, E—H az A—D eloszlásoknak megfelelő elmélet—kísérlet különbséggörbék

formák kialakulásával. Mindez sokban hasonlít a keto-szteroidok szerkezeti problémáihoz [18].

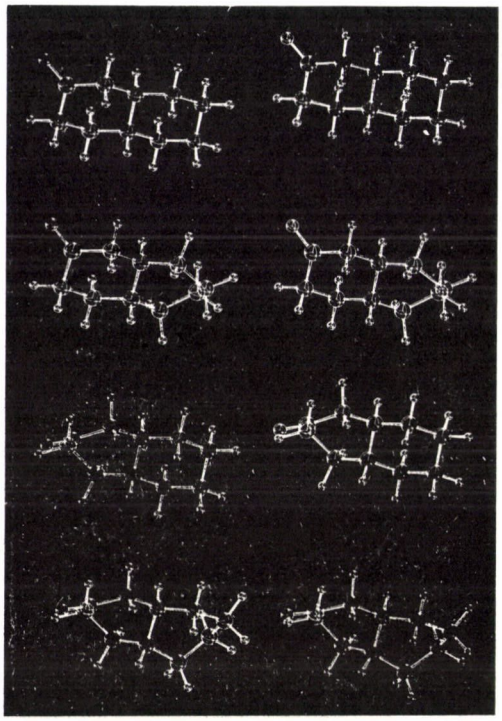
Minden egyes molekulára a következő négy konformáció energiaviszonyait tanulmányoztuk:

— mindkét gyűrű szék formájú (a továbbiakban ezt szék—szék formának nevezzük);

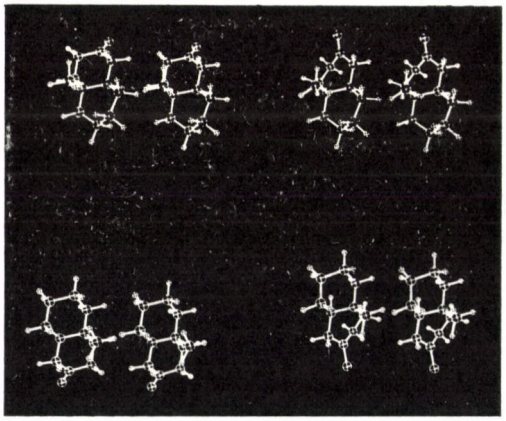
— a ciklohexanon gyűrű (*A*-gyűrű) szék formájú a ciklohexán gyűrű (*B*-gyűrű) flexibilis formájú (szék—kád forma);

— az *A*-gyűrű flexibilis formájú, a *B*-gyűrű szék formájú (kád—szék forma);

— mindkét gyűrű flexibilis formájú (kád—kád forma).



5. ábra. A *transz*-2-dekalon négy, energiára optimalizált konformációjának térlátásos modellje



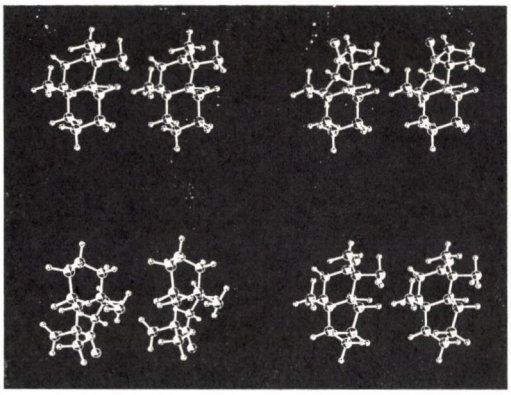
6. ábra. A 10-metil-*transz*-2-dekalon négy, energiára optimalizált konformációjának térlátásos modellje

Az 5. ábra bemutatja a *transz*-2-dekalon négy, energiára optimalizált konformációját. A feszülési energiát tekintve a szék—szék forma a legstabilabb, és valóban, ez a konformáció szolgáltatta a legjobb egyezést az elektrondiffrakciós kísérleti adatokkal. A ciklohexán szerkezetével összehasonlítva

azonban a *transz*-2-dekalon mindkét gyűrűjét erősen torzítani kellett ahhoz, hogy az elektrondiffrakciós adatokkal jó egyezést érjünk el.

A 6. ábra a 10-metil-*transz*-2-dekalon négy, energiára optimalizált konformációját mutatja be. Megint a szék—szék forma a legstabilabb, és ez az egyetlen konformáció, amely ésszerű közepes rezgési amplitúdókat alkalmazva összhangba hozható az elektrondiffrakciós adatokkal.

Az 1,1,10-trimetil-*transz*-2-dekalon esetében csak a szék- és flexibilis formák keverékével sikerült jó egyezést elérni az elektrondiffrakciós adatokkal. A 7. ábrán látható a négy, energiára optimalizált konformer.



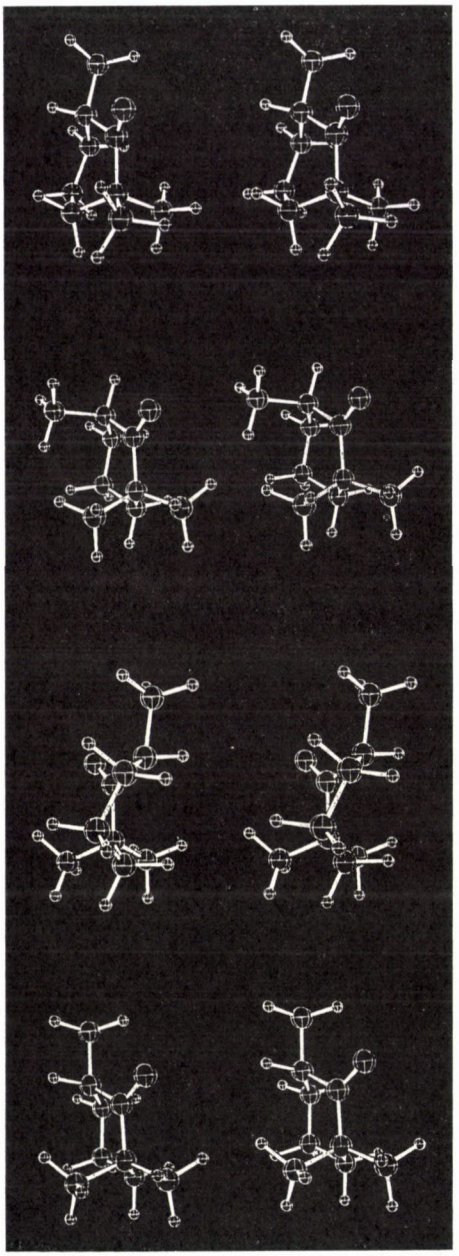
7. ábra. Az 1,1,10-trimetil-*transz*-2-dekalon négy, energiára optimalizált konformációjának térlátásos modellje

3. 2,2,6-*Trimetil-ciklohexanon*

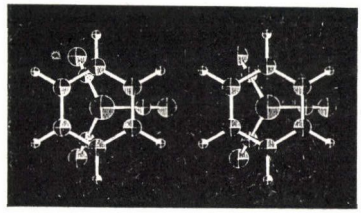
A 2,2,6-trimetil-ciklohexanon molekula ötféle konformációjának van lokális energia-minimuma. Ezek közül három flexibilis, és ezek a torziós szögek gyűrűk közötti eloszlásában különböznek egymástól. Egy-egy konformerben a 6-metil-csoport axiális, illetve ekvatoriális helyzetű. Az öt konformer közül négyet tartalmaz a 8. ábra. A legstabilisabb a 6-metil-csoportot ekvatoriális helyzetben tartalmazó szék forma, és megint csak ez az egyetlen, amelyik az elektrondiffrakciós adatokkal összhangban van.

4. *Benzol-trikarbonil-króm*

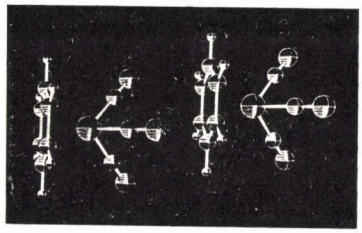
A benzol-trikarbonil-króm (továbbiakban BTC) molekulaszerkezetének legérdekesebb jellegzetessége a hatos gyűrű és a karbonil-csoportok relatív orientációja. A két lehetséges forma a nyitott (9. és 10. ábra) és a fedő (11. ábra) állású. A kondenzált fázisban nyitott állású konformert figyeltek meg [19, 20].



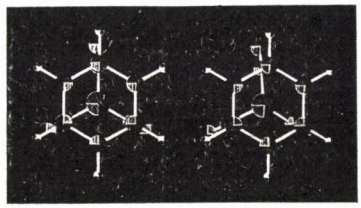
8. ábra. A 2,2,6-trimetil-cikolhexanon négy, energiára optimalizált konformációjának térlátásos modellje



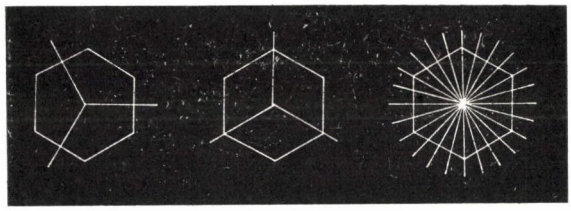
9. ábra. Benzol-trikarbonil-króm, nyitott forma, felülnézet



10. ábra. Benzol-trikarbonil-króm, nyitott forma, oldalnézet



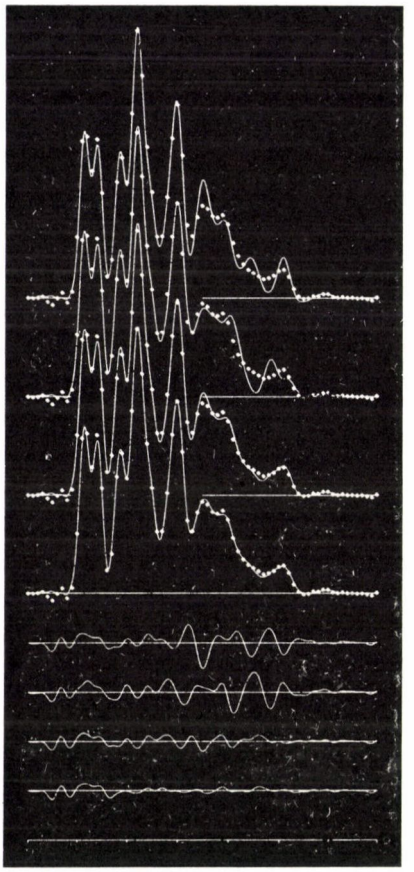
11. ábra. Benzol-trikarbonil-króm, fedő állású forma



12. ábra. A benzol-trikarbonil-króm nyitott és fedő állású formájának és szabad forgásának sematikus reprezentációja

A szubsztituensek természetétől függően a benzol-trikarbonil-króm származékai kondenzált fázisban nyitott vagy fedő állású konformerként jelennek meg [21, 22]. Vizsgálatunk célja a gőzfázisú konformációs viszonyok felderítése volt. A nyitott és fedő állású formán kívül természetesen figyelembe kell venni a konformerek gyors egymásba történő alakulásának lehetőségét is (lásd a 12.

ábra sematikus rajzát). A kristályos és gőzfázisú konformációk között akkor várható eltérés, ha a különböző forgási formák közötti energia-különbség összemérhető nagyságú a rácsenergiával, aminek megfelelően az illeszkedési viszonyok erősen befolyásolhatják a kristályban stabilizálódó konformert. A benzol-



13. ábra. A benzol-trikarbonil-króm kísérleti (pontozott vonal) és elméleti (folytonos vonal) radiális eloszlásai. Felülről lefelé: nyitott forma, fedő állású forma, keverék, keverék finomított rezgési amplitúdókkal, az előbbieknek megfelelő különbséggörbék

trikarbonil-króm különböző formáira számított radiális eloszlások a 13. ábrán találhatók a megfelelő elmélet—kísérlet különbséggörbékkel együtt. Látható, hogy egyik individuális konformer sem alkalmas egyedül a kísérleti adatok reprodukálására (a 4—6 Å tartományban jelentősek az eltérések). Ezzel szemben a két forma keveréke esetén az egyezés a kísérleti adatokkal jelentősen javul [12], ami azt mutatja, hogy a kristályos fázistól eltérően a gőzfázisban egy dinamikus szerkezet valósul meg.

Összefoglalás

Az Arkansasi Egyetemen az elmúlt években az elektrondiffrakciót rezgési spektroszkópiai és molekula-mechanikai vizsgálattal kombináltuk gyűrűs rendszerek szerkezetének tanulmányozására. Először a minimum energiájú konformereket határozzuk meg molekula-mechanikai számításokkal. Ezeknek a konformációknak és az előállításukban alkalmazott erőtereknek a felhasználásával azután rezgési analízissel kiszámítjuk a közepes rezgési amplitúdókat. Így meghatározzuk az elméleti elektronszórási intenzitás összes paraméterét és az egyes modellekre kiszámított eloszlásokat összehasonlíthatjuk a kísérleti eloszlással. Valamelyes további finomítással azután rendszerint a legkevesebb megszorítást tartalmazó modell vagy egyforma megszorításokat tartalmazó modellek keveréke, adja a legjobb egyezést a kísérleti adatokkal.

Summary

At the University of Arkansas we have recently initiated a series of combined electron diffraction, vibrational and molecular-mechanics investigation of cyclic systems. First the minimum energy conformations of a molecule are calculated using molecular-mechanics techniques. These conformations and the same force fields which produced them are then used in subsequent vibrational analyses to calculate the mean amplitudes of vibration. This defines all the parameters of the theoretical diffraction intensities which can then be compared, for each model, to the experiment. With little additional refinement, it is then usually the least strained model or a mixture of several nearly equally strained models, which produce the best fitting theoretical intensity curves.

IRODALOM

1. Jacob, E. J., Thompson, H. B., Bartell, L. S.: J. Chem. Phys. **47,** 3736 (1967).
2. Lifson, S., Warshel, A.: J. Chem. Phys. **49,** 5116 (1968).
3. Allinger, N. L., Tribble, M. T., Miller, M. A.: Tetrahedron **28,** 1173 (1972).
4. Gwinn, W. D.: J. Chem. Phys. **55,** 477 (1971).
5. Stølevik, R., Seip, H. M., Cyvin, S. J.: Chem. Phys. Lett. **15,** 263 (1972).
6. Schäfer, L., Yates, A. C., Bonham, R. A.: J. Chem. Phys. **55,** 3055 (1971).
7. Schubert, W. K., Southern, J. F., Schäfer, L.: J. Mol. Structure, **16,** 403 (1973).
8. Askari, M., Schäfer, L., Seip, R.: J. Mol. Structure **32,** 153 (1976).
9. Schubert, W. K., Schäfer, L., Pauli, G. H.: J. Mol. Structure **21**[6] 53 (1974).
10. Pauli, G. H., Askari, M., Schubert, W., Schäfer, L.: J. Mol. Structure **32,** 145 (1976).
11. Askari, M., Schubert, W., Pauli, G. H., Schäfer, L.: előkészületben.
12. Chiu, N. S., Schäfer, L., Seip, R.: J. Organomental. Chem. **101,** 331 (1975).
13. Kjelstrup, S., Cyvin, S. J., Brunvoll, J., Schäfer, L.: J. Organometal. Chem. **36,** 137 (1972).
14. Brunvoll, J., Cyvin, S. J., Schäfer, L.: J. Organometal. Chem. **36,** 143 (1972).
15. Schäfer, L., Begun, G. M., Cyvin, S. J.: Spectrochimica Acta **28A,** 803 (1972).
16. Ewbank, J. D., Kirsch, G., Schäfer, L.: Mol. Structure **31** 39 (1976).
17. Schubert, W., Schäfer, L., Pauli, G. H.: J. C. S. Chem. Comm. 949 (1973).
18. Allinger, N. L., Allinger, J., Darrooge, M. A.: J. Am. Chem. Soc. **86,** 4061 (1964).
19. Bailey, M. F., Dahl, L. F.: Inorg. Chem. **4,** 1314 (1965).
20. Rees, B., Coppens, P.: J. Organometal. Chem. **42,** C102 (1972).
21. Carter, O. L., McPhail, A. T., Sim, G. A.: J. Chem. Soc. A, 822 (1966).
22. Sim, G. A.: Ann. Rev. Phys. Chem. **18,** 57 (1967).

Fordította: Hargittai István

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója
Műszaki szerkesztő: Agócs András
A kézirat nyomdába érkezett: 1976. III. 30. Terjedelem: 29,05 (A/5 ív)
76.3015 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

СОДЕРЖАНИЕ

Доклады

В. П. Спиридонов: Применение электронной диффракции в изучении распределения заряда и энергетики атомов и молекул 1
Х. В. Нюрнберг: Применение современных методов полярографии в аналитической и физической химии 13
В. Мерц: Экспрессные методы органического элементарного анализа, связанные с обработкой данных 47
Ч. Вархеди, З. Финта: Исследования в области диоксииминных комплексов. Образование и структура диоксииминных комплексов переходных металлов 79
Х. Малисса: Положение аналитической химии при защите окружающей среды 105
С. Кароли, Г. Милаззо: Сравнение источников излучения при искровом возбуждении с пустотелого катода и в разрядной ламповой трубке 137
М. Матерни: Коррекция фонового излучения в эмиссионной спектрохимии 145
Й. Цаков: Применение микропустотельного катода при спектрографической анализе следов 159
З. Лапоцки, Б. Деак, Л. Голебёвски, П. Ковальски: Реактивность силиламидов в реакциях силилирования 167
С. П. Хайт: Различные возможности многократных электронных переходов 181
Р. С. Мехротра: Двойные изопропилаты ковалентного характера положительных металлов (щелочные, щелочно-земельные и лантанидные металлы) с алюминией 197
Ф. Э. Карас: Исследование структурных превращений, протекающих в синтетических полипептидах с термодинамической точки зрения 207
Д. Амман, Р. Биссирг, З. Цимерман, У. Фильдер, М. Гюги, В. Е. Морф, М. Оме, Х. Освальд, Е. Преч, В. Симон: Синтетические нейтральные катионные носители 219
Р. Белхер: Новые результаты в области применения мультипликационных реакций 237
Й. Хелович, В. Кемула: Разделение структурных изомеров методом жидкостной хроматографии 245
Й. Перман: Нынешнее положение визуальной спектроскопии 259
Л. Саккони: Комплексы 3d-металлов, образованными с трехзубчатыми лигандами ... 281
Г. Акерманн: Граница применимости спектроскопического анализа 283
К. Кучуцу: Комбинированное применение методов электронной диффракции и спектроскопии в исследовании структуры молекул 311
Л. Шефер: Электронно-диффракционный конформационный анализ некоторых циклических систем 321

CONTENTS

Lectures

Spiridonov, V. P.: Use of electron diffraction for the investigation of the charge distribution and energetics of atoms and molecules 1
Nürnberg, H. W.: Application of advanced polarographic techniques in analytical and physical chemistry 13
Merz, W.: Rapid methods combined with data processing in the organic elementary analysis 47
Várhelyi, Cs. and *Finta, Z.:* Investigations in the field of dioxyimine complexes. Formation and structure of transition metal-dioxyimine complexes 79
Malissa, H.: Role of analytical chemistry in environmental protection 105
Caroli, S. and *Milazzo, G.:* Comparison of hollow-cathode spark excitation and glow discharge as radiation sources 137
Matherny, M.: Correction for background radiation in emission spectrochemistry 145
Czakow, J.: Application of the microhollow cathode in spectrographic trace analysis 159
Lasocki, Z., Dejak, B., Golebiowski, L. and *Kowalski, P.:* The reactivity of silylamides in silylation reactions 167
Haight, G. P. Jr.: Multiple electron transfer and multiple paths for electrons 181
Mehrotra, R. C.: Double isopropoxides of covalent bond of positive (alkali, alkali earth and lanthanide) metals formed with aluminium 197
Karasz, F. E.: Study of structural rearrangements occurring in synthetic polypeptides, from thermodynamical aspects 207
Amman, D., Bissig, R., Cimmerman, Z., Fielder, U., Güggi, M., Morf, W. E., Oehme, M., Osswald, H., Pretsch, E. and Simon, W.: Synthetic neutral carriers of cations 219
Belcher, R.: Recent developments in the application of amplified reactions 237
Chelowiec, J. and *Kemula, W.:* Structural isomer separations by liquid column chromatography 245
Perman, J.: Present state of visual spectroscopy 259
Sacconi, L.: Complexes of 3d metals with tripod ligands 281
Ackermann, G.: Limits of the applicability of spectrophotometric analysis 283
Kuchitsu, K.: Combined application of the electron diffraction method and the spectroscopic method in the investigations of molecular structure 311
Schäfer, L.: Electron diffraction conformational analysis of some cyclic systems 321

63 Ft

TARTALOMJEGYZÉK

Előadások

V. P. Szpiridonov: Az elektrondiffrakció alkalmazása atomok és molekulák töltéseloszlásának és energetikájának vizsgálatára 1

H. W. Nürnberg: Modern polarográfiás eljárások alkalmazása az analitikai és fizikai kémiában 13

W. Merz: A szerves elementáranalízis adatfeldolgozással összekötött gyorsmódszerei 47

Cs. Várhelyi és Z. Finta: Vizsgálatok a dioximin komplexek köréből. Az átmenetifém-dioximin komplexek képződése és szerkezete 79

H. Malissa: Az analitikai kémia helyzete a környezetvédelemben 105

S. Caroli és G. Milazzo: Vájtkatód, szikragerjesztés és glimmkisülés sugárforrások összehasonlítása 137

M. Matherny: Háttérsugárzás-korrekció az emissziós spektrokémiában 145

J. Czakow: Mikroüregkatód alkalmazása a spektrográfiás nyomelemzésben 159

Z. Lasocki, B. Dejak, L. Golebiowski és P. Kowalski: A szilil-amidok reaktivitása a szililezési reakciókban 167

G. P. Haight, Jr.: A többszörös elektronátmenetek különböző lehetőségei 181

R. C. Mehrotra: A pozitív (alkáli-, alkáliföld- és lantanida-) fémek alumíniummal alkotott kovalens kötésű kettős izopropoxidjai 197

F. E. Karasz: A szintetikus polipeptidekben végbemenő szerkezeti átalakulások tanulmányozása termodinamikai szempontból 207

D. Amman, R. Bissig, Z. Cimmerman, U. Fielder, M. Güggi, W. E. Morf, M. Oehme, H. Osswald, E. Pretsch és W. Simon: Szintetikus semleges kation hordozóanyagok 219

R. Belcher: Újabb eredmények a sokszorozó reakciók alkalmazása területén 237

J. Chelowiec és W. Kemula: Szerkezeti izomerek folyadék oszlopkromatográfiás szétválasztása 245

J. Perman: A vizuális spektroszkópia mai helyzete 259

L. Sacconi: 3d fémek tripod ligandumokkal képzett komplexei 281

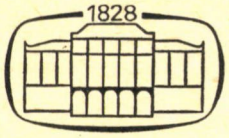
G. Ackermann: A spektrofotometriás analízis alkalmazhatóságának határai 293

K. Kuchitsu: Az elektrondiffrakciós és spektroszkópiai módszer kombinált alkalmazása a molekulaszerkezet-vizsgálatokban 311

L. Schäfer: Néhány gyűrűs rendszer elektrondiffrakciós konformációs analízise 321

Megjelent 1976. XI. 1-én

Index: 26.497



Kémiai Közlemények

45 kötet 3-4

Szerkeszti
Lengyel Béla

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1976

KEKOAS 45(3—4) 335—528 (1976)

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

45. KÖTET 3—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 5—15 soros 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 (1363 Budapest V., Alkotmány u. 21. — Pénzforgalmi jelzőszám 215—11488), külföldi megrendelések a „Kultúra" Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalat (1389 Budapest I., Fő utca 32. — Pénzforgalmi jelzőszám: 218—10990) útján eszközölhetők.

Kémiai Közlemények 45. kötet 1976. p. 335—357

A DIOLOK DEHIDRATÁCIÓJA FÉMKATALIZÁTOROKON*

BARTÓK MIHÁLY, a kémiai tudományok kandidátusa
MOLNÁR ÁRPÁD
(József Attila Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék, Szeged)

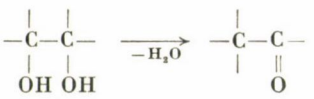
Érkezett 1975. március 25-én

1. Bevezetés

Ebben az összefoglaló közleményben a diolok, s főként az 1,3-diolok, fémkatalizátorokon lejátszódó átalakulásainak vizsgálatával foglalkozunk. Ez a feladat gyakorlati jelentősége mellett azért is bizonyult aktuálisnak, mert vizsgálataink kezdetekor az irodalom mind a diolok dehidratációjának általános törvényszerűségeit, mind a fémkatalizátorok dehidratáló képességét nem egyszer helytelen módon tárgyalta és értelmezte. Ennek okát — néhány kivételtől eltekintve — még ma is a megfelelő kísérleti adatok hiányában és a meglevő kísérleti eredményeknek nem a legcélszerűbb módon történő elemzésében látjuk.

A diolok dehidratációjával kapcsolatban megállapított főbb törvényszerűségeket az irodalmi adatok alapján az alábbiakban foglalhatjuk össze.

Különböző dehidratáló ágensek jelenlétében az 1,2-diolok mind folyadék, mind gőzfázisban — átrendeződés közben — főképpen oxovegyületté alakulnak át [1, 2]:



(1)

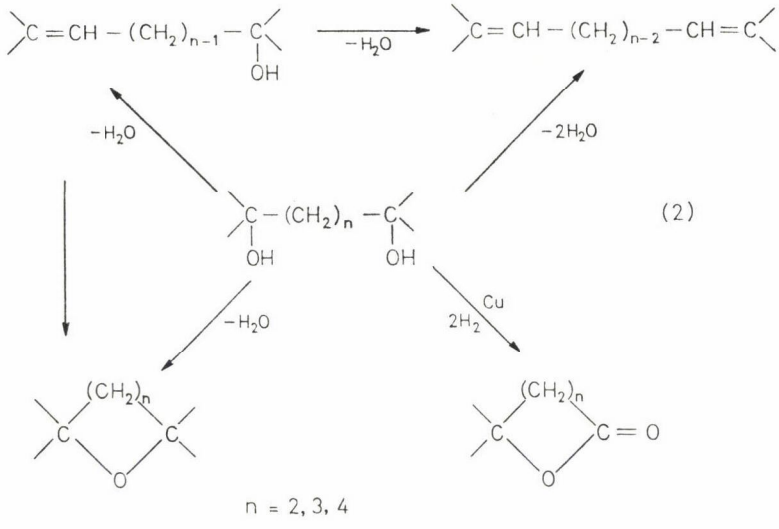
A reakció felfedezése [3, 4] óta eltelt időben kutatók és kutatócsoportok nagy kísérleti munkával bizonyították be, hogy a nevezett folyamat a vicinális diolok széleskörűen általánosítható reakciója, azaz egyik jellegzetes átalakulása. Ezt a — ma már korrekcióra szoruló — megállapítást vallják a különböző tankönyvek, kézikönyvek és monográfiák is (pl. 1, 5—9, stb.). A fent említett törvényszerűség pontosítása és további általánosítása érdekében folytatott kutatómunka a diolok kémiájának fejlődése szempontjából hasznos kutatási programnak ítélhető. Ugyanis bizonyos körülmények között, sokszor az 1,2-diolokkal megegyező kísérleti körülmények mellett, az 1,3-diolok is azonos szénatomszámú oxovegyületté alakulnak. Jóllehet már a századfordulón is voltak ilyen megfigyelések [10, 11], erre az elméletileg lényegesnek ítélhető kérdésre mégsem fordítottak különösebb figyelmet.

* Készült a Szerves Kémiai Bizottság 1974. okt. 29-i ülésén, valamint a Petrolkémiai Munkabizottság 1975. márc. 27-i ülésén elhangzott előadások alapján.

Az 1,3-diolok lehetséges átalakulásáról általánosabb érvényű törvényszerűségek felállítására eddig nem került sor, hacsak azt a hibás — tankönyvekben gyakran olvasható — megállapítást nem említjük, amely szerint az 1,3-diolok mint a diszjunkt diolok családjának tagjai, a dehidratáció körülményei között nagyrészt gyűrűs éterekké alakulnak át. Már a bevezetésben hangsúlyozottan kiemeljük, hogy az 1,3-diolok dehidratálódása túlnyomórészt nem a gyűrűs éterek képződését eredményezi. Olyan irodalmi adatok azonban találhatók — sőt egyesek jól ismertek [1, 12] —, amelyek az 1,3-diolok dehidratációjakor telítetlen alkoholok, diének, oxovegyületek és különböző fragmentumok képződését írják le.

Az irodalmat tanulmányozva megállapítható, hogy voltak próbálkozások az 1,3-diolok területén is a különböző kísérleti adatok rendszerezésére és ezekből bizonyos általános következtetések levonására [13, 14]. Az ellentmondásos kísérleti eredmények azonban gátolják ezt a munkát. Mivel újabb, pontosabb kísérleti adatok ezzel kapcsolatban nem születtek, nem kerülhetett sor annak megvizsgálására, hogy a fenti átrendeződés-típus a diolok egész családjára kiterjeszthető-e. Kétségtelen, hogy a fejlődést nem segítették elő az olyan megállapítások, amelyek az 1,2-diolok oxovegyületek képződésével járó átalakulását a vicinális diolok sajátságának tekintették, s a vicinális glikolokat eléggé mereven elválasztották a diszjunkt dioloktól és ezáltal az 1,3-diolok átalakulásait leginkább az 1,4- és 1,5-diolok reakcióihoz igyekeztek hasonlítani.

Az 1,4-, 1,5- és 1,6-diolok gyűrűs éterekké, diénekké és telítetlen alkoholokká dehidratálódnak [1, 15, 16], rézkatalizátorokon pedig laktonokká alakulnak át((pl. [17]):



Természetesen a metiléncsoportok *n* száma és a hidroxilcsoportokat hordozó szénatomok rendűsége az egyes reakcióirányok mértékét jelentős mértékben befolyásolja, sőt egyes esetekben meghatározza.

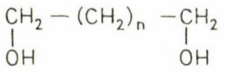
A diolok közül főleg az 1,4-butándiol, az 1,3-butándiol és a 3-metil-1,3-butándiol dehidratációjával foglalkoztak. Az elért eredményeket néhány monográfia is összefoglalja [1, 12, 15]. A vizsgálatok célja az 1,3-butadién és az izoprén előállítása volt. Erre leginkább foszforsav ill. különböző szervetlen foszfátkatalizátorok bizonyultak alkalmasnak.

A diolok fémkatalizátorokon történő dehidratációjával kapcsolatban megemlítjük Pines és Steingaszner munkáját, amelyben az 1,4-butándiol és az 1,5-pentándiol gyűrűs éterek képződésével járó dehidratációját írják le [18].

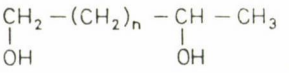
A fentiek indokolják, hogy a diolok kémiai reakcióit tanulmányozva a hangsúlyt főként azok dehidratációjára helyeztük. Különös figyelmet fordítottunk a fémkatalizátorok szerepének megállapítására. Törvényszerűségeket igyekeztünk találni a diolok szerkezete, a dehidratáció körülményei és az átalakulások irányai között. Újból hangsúlyozzuk, hogy az irodalomban a diolok dehidratációjával kapcsolatban az a nézet alakult ki, hogy a vicinális glikolok oxovegyületté, a diszjunkt diolok pedig gyűrűs éterekké és diénekké alakulnak. Vizsgálataink során [19—26] arra a következtetésre jutottunk, hogy a dehidratáció körülményeitől és a diolok szerkezetétől függően az intramolekuláris vízkihasadással járó átalakulások — oxovegyületek, gyűrűs éterek, diének, telítetlen alkoholok képződése —, valamint különböző fragmentációs folyamatok vicinális és diszjunkt dioloknál egyaránt megfigyelhetők.

2. Kísérleti eredmények

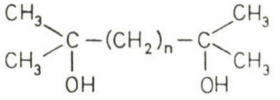
A diolok dehidratációjának törvényszerűségeit a következő vegyülettípusokkal tanulmányoztuk:



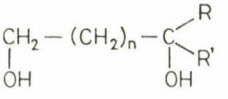
n = 0, 1, 2, 3, 4



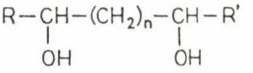
n = 0, 1, 2, 3, 4



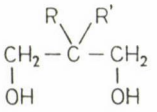
n = 0, 1, 2

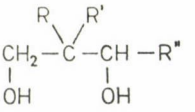


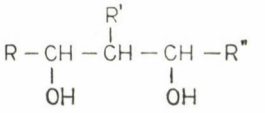
n = 1, 2

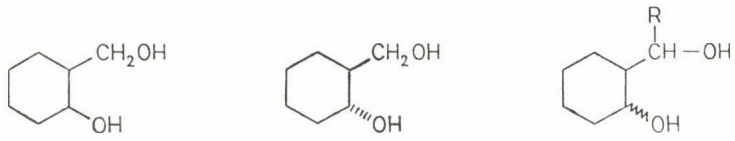


n = 1, 2









Vizsgálatainkhoz mintegy 40 különböző diolt használtunk fel a fenti típusokból. Ezek egy része kereskedelmi termék volt, másik részét irodalmi leírások alapján saját magunk szintetizáltuk.

A vizsgálatokat a korábbiakban már részletesen leírt készüléken [19] végeztük átáramoltatásos reaktorban 150—300 °C között, 0,1—1 óra^{-1} térsebességeknél különböző módon előállított rézkatalizátorokon, valamint bizonyos esetekben Pt/C katalizátoron, ill. 10% fémet tartalmazó termolithordozós katalizátoron impulzustechnikával, hidrogén vivőgáz jelenlétében. A kísérleti módszerek, valamint a katalizátorok előállításának leírása közleményeinkben megtalálható [19, 23, 27]. A katalizátumok összetételét analitikai és preparatív gázkromatográfia, elemi analízis és IR-technika felhasználásával határoztuk meg. A lejátszódó folyamatok mechanizmusának felderítése céljából néhány deutériummal jelzett vegyületet szintetizáltunk. Ezekben az esetekben a kiindulási anyagok és átalakulási termékeik NMR- és MS-spektruma alapján vontuk le következtetéseinket.

3.1. Alkoholok átalakulása fémkatalizátorokon

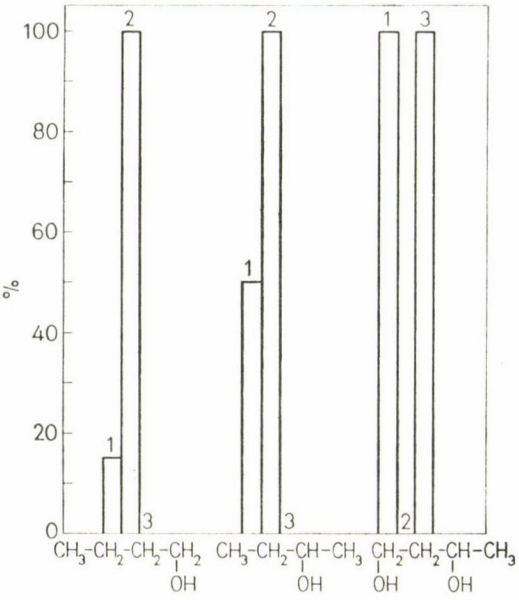
A diolok fémkatalizátorokon történő átalakulásainak ismertetése előtt mintegy összefoglalásként felvázoljuk azokat a kísérleti eredményeket, amelyeket az egyértékű alkoholok fémkatalizátorokon való átalakulása során nyertünk. Az 1-propanol. az 1-butanol és a 2-butanol átalakulását vizsgáltuk gőzfázisban, folyamatos rendszerben, Cu/Al-katalizátoron, valamint impulzustechnikával Cu/Al-, Ni/Al-, Zn/Al-katalizátorokon, és termolithordozós Rh-, Pt- és Pd-katalizátorokon. Hasonló és nem egyszer teljesen azonos kísérleti körülmények között tanulmányoztuk az 1-butanollal és a 2-butanollal azonos szénvázú, s a két vegyülettel megfelelő kapcsolatba hozható 1,3-butándiol dehidratációját.

Cu/Al-katalizátoron, folyamatos rendszerben, alacsonyabb hőmérsékletnél, mind a primer, mind a szekunder alkoholok átalakulása szelektív, nevezetesen oxovegyületekké dehidrogéneződnek [28]. Az 1,3-butándiol teljesen azonos kísérleti körülmények mellett Cu/Al-katalizátoron a fentieknél nagyobb sebességgel oxovegyületek képződése közben dehidratálódik (1. ábra).

Cu/Al-katalizátoron, folyamatos rendszerben, 400 °C felett, valamint az impulzustechnika által biztosított körülmények között, hidrogén vivőgázáramban, ugyancsak magasabb hőmérsékleten olefinek képződésével járó inframolekuláris dehidratáció figyelhető meg mindkét butanolnál. 1-Butanolból csak 1-butén, 2-butanolból pedig 1-butén és 2-butén keletkezik [28]. A dehidrogéneződési reakció dehidratálódás felé történő eltolódása a két szimultán folyamat

eltérő aktiválási energiájából adódik. Az alkoholok dehidratálódásának látszólagos aktiválási energiája ugyanis fémeken általában nagyobb, mint a dehidrogéneződésé [29].

Cu/Al-, Pt/T- és Pd/T-katalizátorokon a primer alkohol szubsztrátumoknál megfigyelhető az éterek képződésére vezető intermolekuláris dehidratáció is [30]. Korábban csupán Pines és Steingaszner közölt olyan kísérleti eredményeket, amelyek szerint a fémek közül a nikkel katalizálja az alkoholok éterré



1. ábra. Az 1-butanol, a 2-butanol és az 1,3-butándiol azonos kísérleti körülmények közötti átalakulásának főbb jellegzetességei Cu/Al-katalizátoron (hőmérséklet 200 °C; térsebesség 0,1 óra^{-1}; 1: konverzió %;
2: dehidrogéneződés szelektivitása %-ban;
3: dehidratáció szelektivitása %-ban)

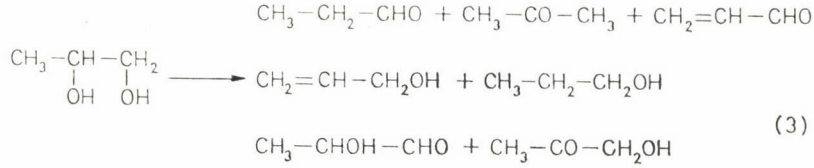
történő átalakulását [18]. Ilyen célú vizsgálataink során megállapítást nyert, hogy Pt/T-katalizátoron az intermolekuláris dehidratációért a katalizátor ammóniával mérgezhető aktív helyei a felelősek. A folyamat lejátszódásához azonban a hidrogén jelenlétére is szükség van. A termolithordozó — hasonló kísérleti körülmények között — nem mutat dehidratáló aktivitást.

2.2. *1,2-Diolok dehidratációja fémkatalizátorokon* [24, 25]

Az etilénglikol és a propilénglikol konverziójának hőmérséklettől függő változását vizsgálva megállapítható, hogy ezen 1,2-glikolok igen stabilisak. Cu/Al-katalizátoron, 300° C-on, a propilénglikol konverziója mindössze 34%,

Pt/T-on pedig csupán 10%, ugyanakkor az 1,3-, 1,4- és 1,5-diolok konverziója alacsonyabb hőmérsékleteknél is eléri a 100%-ot.

A propilénglikol a vizsgált kísérleti körülmények mellett az alábbi termékekké alakul át:



(3)

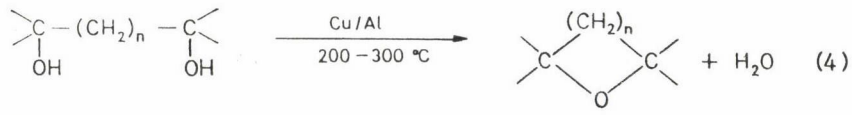
Cu/Al-katalizátoron pl. a 300 °C-os kísérletben kapott termék összetétele a következő: propionaldehid 7%, allilalkohol + 1-propanol 16%, akrolein 32%, aceton 23%. Tehát a szekunder hidroxilcsoport eliminálódásával képződött termékek mennyisége (55%) a primer hidroxilcsoport eliminálódásával képződött termék (aceton) mennyiségénél (23%) jelentősen nagyobb. A fentieken kívül a magas hőmérséklet következtében különböző primer és szekunder eredetű bomlási folyamatok is fellépnek. Olyan kísérleti körülmények (viszonylag alacsony hőmérséklet és nagyobb térsebességek) között, amikor a propilénglikol konverziója mindössze 25%, mind a Pt/C-, mind a Cu/Al-katalizátoron a hidroxiaceton igen nagy szelektivitású képződése figyelhető meg.

A fentiektől eltérően a ditercier 1,2-glikolok közül a pinakol alacsony hőmérsékleten is könnyen alakul át mindkét katalizátoron a megfelelő oxovegyületté, a pinakolonná.

2.3. *1,4-, 1,5- és 1,6-diolok dehidratációja fémkatalizátorokon* [20, 24, 25]

Cu/Al-katalizátoron [24] az 1,4-, 1,5- és 1,-6-diolok a megfelelő gyűrűtagszámú gyűrűs éterekké alakulnak át. 200—300 °C közötti hőfokintervallumban, 0,1—1 óra^{-1} térsebesség esetén a konverzió eléri a 100%-ot a diol szerkezetétől függetlenül. Hordozómentes rézkatalizátor ezen diolok dehidratálódását nem katalizálja.

1,4-, ill. 1,5-diolok esetében a tetrahidrofurán, ill. tetrahidropirán homológok képződésével járó átalakulás szelektív:



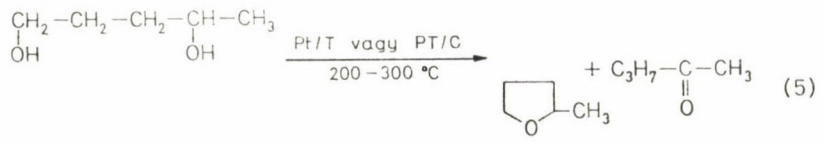
(4)

n : 2, 3

Hexametilénglikolból kaprolakton mellett, számos, eddig még nem azonosított vegyület képződése is megfigyelhető, amelyek egyenkénti mennyisége a 20%-ot nem haladja meg.

Az 1,4-diolok kis konverziójú átalakulásakor oxi-oxovegyületek és más, nem azonosított termékek is képződnek, amelyek további vizsgálata hasznos felvilágosítást adhat a diolok fémkatalizátorokon végbemenő dehidratációja mechanizmusának megismeréséhez. Az 1,4-diolok Pd/Al-katalizátoron ugyancsak tetrahidrofurán homológokká alakulnak át, a Cu/Al-katalizátorhoz hasonlóan kitűnő szelektivitással [20].

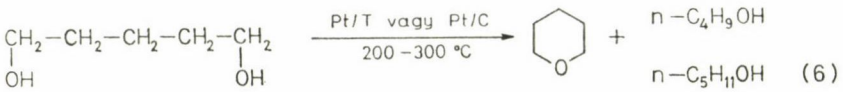
Az 1,4- és 1,5-diolok Pt/T- és Pt/C-katalizátorokon — mind folyamatos rendszerben, mind az impulzustechnika körülményei között — intramolekuláris dehidratálódás révén főképpen a megfelelő gyűrűs éterekké és — a diprimer, a ditercier, valamint a primer-tercier diolok kivételével — azokkal izomer ketonokká alakulnak át [25]. Pl. az 1,4-pentándiol esetében a következő átalakulás megy végbe:



(5)

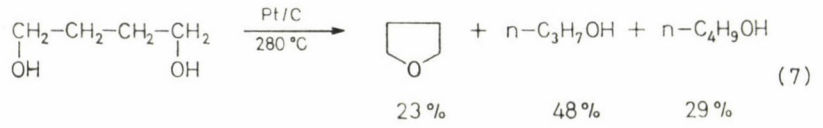
A kontaktidő és a hőmérséklet a két termék arányát jelentősen befolyásolja, ami a metil-propil-keton képződésének konszekutív jellegére utal. E kísérleti megfigyelések azonban nem zárják ki a két termék képződésének szimultán jellegét.

Az 1,5-pentándiol Pt/T- és Pt/C-katalizátoron az előzőekhez hasonló körülmények között tetrahidropiránná dehidratálódik (40—60%). A főreakciót dehidroxileződés és dehidroximetileződés kíséri (20—30%):



(6)

Utóbbi két folyamat lejátszódása a platinakatalizátor nagymértékű hidrogénező aktivitásával magyarázható. Hidrogénnel frissen aktivált katalizátoron — amikor ugyanis a katalizátor hidrogénnel telített — e folyamatok a diolok átalakulásában meghatározó jellegűek lehetnek. Pl. az 1,4-butándiol friss katalizátoron a következőképpen alakul át:

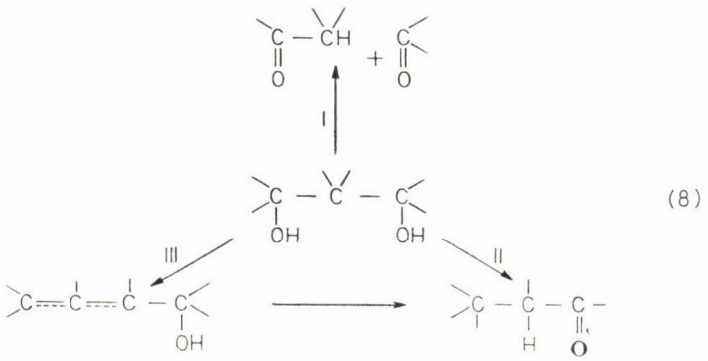


(7)

A platinakatalizátor hordozói (jelen esetben szén és termolit) az 1,4- ill. 1,5-diolok dehidratálódásában szignifikáns változást nem mutatnak.

2.4. *1,3-Diolok dehidratációja fémkatalizátorokon* [19, 21, 22, 23, 26]

Az 1,3-diolok Cu/Al-katalizátoron történő átalakulása során a diolok szerkezetétől függően a következő képletsémán vázolt három fő reakcióirány figyelhető meg [26]:



(8)

I. A molekula két részre hasadása, amely jellemző bomlási irány főképpen a poliszubsztituált 1,3-diolok átalakulásánál. A folyamat lejátszódásának valószínűsége mind a hidroxil csoportokat hordó szénatomok — a ditercier diolok kivételével —, mind a 2-es helyzetű szénatom rendűségével nő.

II. A diolokkal azonos szénatomszámú oxovegyületek keletkezésével járó intramolekuláris dehidratáció, amely folyamat a primer-szekunder, a diszekunder és a primer-tercier dioloknál főleg olyan esetekben jellemző, amikor a 2-es helyzetű szénatomon nincsenek szubsztituensek.

III. α,β-, β,γ-telítetlen alkoholok és 1,3-diének képződését eredményező 1,2-eliminációs folyamat, amely csak a 2-es helyzetű szénatomon szubsztituenseket nem tartalmazó ditercier dioloknál figyelhető meg.

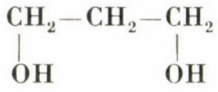
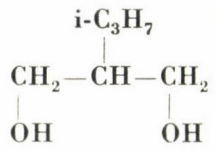
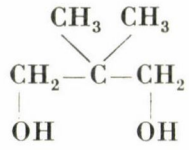
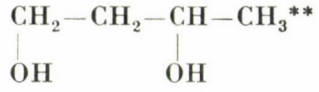
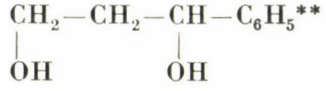
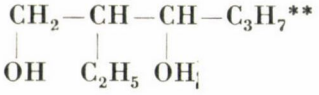
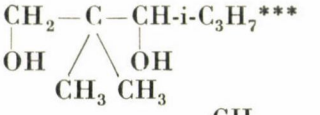
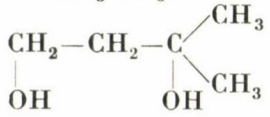
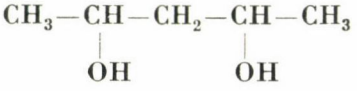
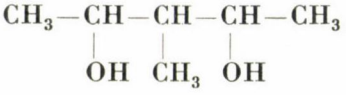
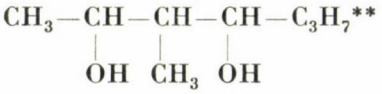
A fenti következtetések alapjául szolgáló kísérleti eredmények néhány modellvegyület esetében az 1. táblázatban találhatók.

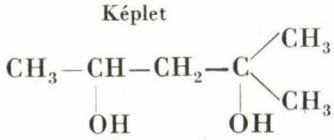
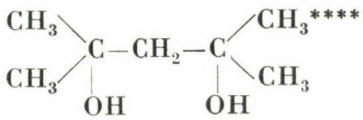
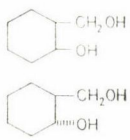
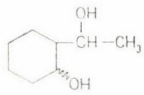
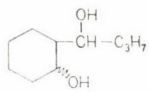
A szekunder-tercier és a ditercier diolokra vonatkozó adatokat összevetve a 2. ábrán közölt mérési adatokkal látható, hogy olyan 1,3-dioloknál — ditercier 1,3-diolok —, ahol a molekula struktúrájából adódóan a dehidrogéneződés gátolt folyamat, a telítetlen alkoholok és diének képződésével járó vízelimináció meghatározó reakcióiránnyá és a fragmentációnál gyorsabbá válik, fémkatalizátorok esetében is.

Az előzőekben ismertetett három primer folyamatot (I, II, III) az elsődleges termékek hidrogenolízise, dehidrogéneződése, dekarbonileződése, dehidratációja (ditercier dioloknál diének képződése), bomlása, molekulák közötti hidrogéneződési-dehidrogéneződési folyamatok, mint szekunder reakciók követik. A másodlagos átalakulások nagyrésze csupán magasabb hőmérsékleteknél figyelhető meg. Az 1,3-diolok Cu/Al-katalizátoron végbemenő dehidratációja mechanizmusának értelmezésénél fontosnak tartjuk az 1,3-butándiol kis kon-

1. táblázat

Az 1,3-diolok átalakulásának fő irányai Cu/Al-katalizátoron (Térsebesség 0,1 óra^{-1}; hőmérséklet 200—250 °C; konverzió 100%)

Képlet	Fragmentálódási termékek hozama %-ban*	A diollal azonos szénatomszámú oxovegyületek hozama %-ban
	10(40/60, —)	80
	40(65/35, —)	60
	100(50/50, —)	0
	5(35/65, 100)	95
	30(40/60, 80/20)	60
	50(35/65,550/45)	50
	100(35/65, 95/5)	0
	75(35/65, 75/25)	15
	15(20/80, 90/10)	85
	100(40/60, 85/15)	0
	100(20/80, 80/20)	0

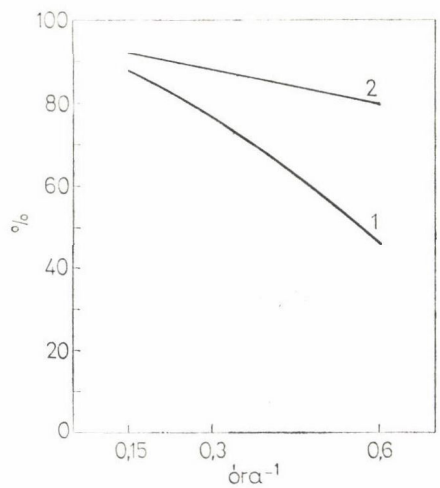
Képlet	Fragmentálódási termékek hozama %-ban*	A diollal azonos szénatomszámú oxovegyületek hozama %-ban
	75(—, 80/20)	20
	0	0
	10(—, 50/50)	90
	50(20/80, 50/50)	50
	50(20/80, 45/55)	50

* A zárójelben szereplő értékek a fragmentálódás során képződő aldehid és redukciója révén keletkező alkohol, illetve az ugyanezen átalakulásban képződő keton és a megfelelő alkohol arányát jelölik. Ezen adatok az oxovegyületek adott kísérleti körülmények közötti hidrogéneződésére utalnak.

** A két lehetséges fragmentálódási irányban azonos mértékben megy az átalakulás.

*** Az 1,2 és a 2,3 C—C-kötés hasadásával járó fragmentálódás aránya 1 : 9.

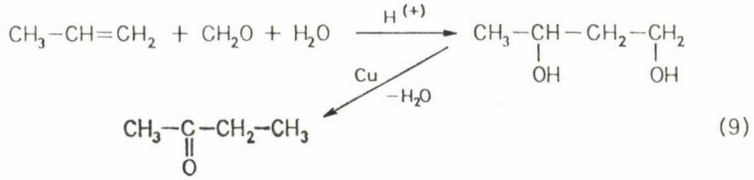
**** 40% dimetil-izo-butenil-karbinol és 60% 2,4-dimetil-1,3-pentadién képződik.



2. ábra. A 2-metil-2,4-pentándiol (1) és a 2,4-dimetil-2,4-pentándiol (2) konverziójának változása a térsebesség függvényében; Cu/Al katalizátoron, 224 °C-on

verzióknál észlelt azon dehidrogéneződési folyamatát, amelynek során nagy szelektivitással 1-butanol-3-on képződése volt megfigyelhető. A Cu/Al-katalizátoron kívül különböző módon előállított rézkatalizátorokat is felhasználtunk az 1,3-diolok dehidratálódási reakciójának vizsgálatára [23]. Kísérleteinket főképpen 1,3-butándiollal végeztük, de más 1,3-diolokkal történő vizsgálatok során is bebizonyosodott, hogy a célszerűen választott módszerrel előállított szilikagélhordozós rézkatalizátor mind aktivitását, mind ciklusidejét és élettartamát tekintve jobb a Cu/Al-katalizátornál, miközben szelektivitása sem csökken.

A fentiek alapján eljárást dolgoztunk ki [31] a metil-etil-keton C_3-frakcióból történő előállítására. Az eljárás lényege: a C_3-frakció propiléntartalma formaldehiddel — Prins reakció [32] útján — kationcserélő műgyanták katalizátorként való felhasználásával 1,3-butándiollá alakítható. Utóbbi Cu/SiO_2-katalizátoron, 200—250 °C-on metil-etil-ketonná és butiraldehiddé dehidratálható:

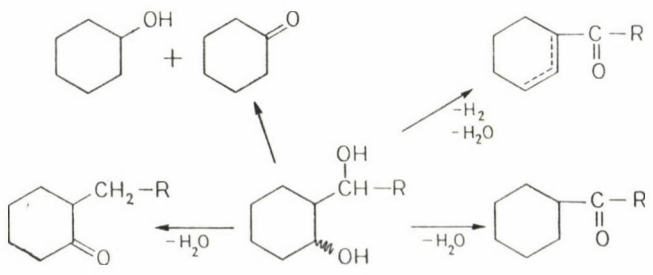


(9)

100%-os diolkonverzió mellett a metil-etil-keton hozama 70—75%, a butiraldehid hozama 20—25%.

Az 1,3-diolok Pt/C- és Pt/T-katalizátoron történő átalakulásának kísérleti eredményeit az alábbiakban foglaljuk össze [26]. A platinakatalizátorok aktivitása kisebb a Cu/Al- és a Cu/SiO_2-katalizátorokénál. A Pt/C-katalizátor kisebb aktivitása magasabb átalakulási hőmérsékletet igényel, s ezért a szekunder folyamatok sebességének megnövekedése folytán az átalakulás kisebb szelektivitással jár. Jelentős különbség tapasztalható az 1,3-butándiol Pt/C- és Pt/T-katalizátorokon történő átalakulásában. Míg ugyanis folyamatos rendszerben, Pt/C-katalizátoron döntően metil-etil-ketonná alakul, addig Pt/T-katalizátoron — az impulzustechnika körülményei között — metil-etil-keton (20%) képződése mellett túlnyomórészt aceton (40%) keletkezik.

Az aliciklusos 1,3-diolok vizsgált vegyülettípusainak (2-hidroxi-alkil-ciklohexanolok)Cu/Al- és Pt/C-katalizátorokon történő átalakulásánál is primer folyamatokként főképpen az I és II reakcióirányok figyelhetők meg [33]:



(10)

Cu/Al-katalizátoron az oxovegyületekké történő dehidratálódás jellegzetes átalakulás, Pt/C-katalizátoron több termék keletkezik 5—15%-os mennyiségben, s nagymértékű az aromatizálódás (kb. 40%); jellegzetes, kitüntetett reakcióirány nincs.

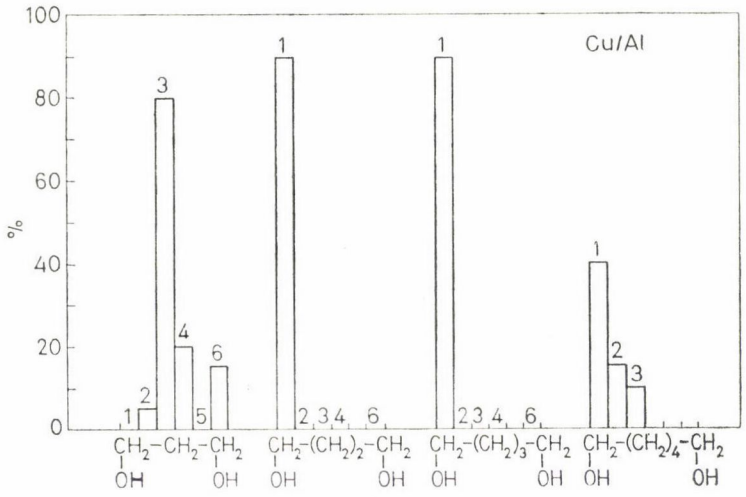
A diszekunder aliciklusos 1,3-dioloknál szintén az oxoképződés a domináló folyamat (telített-, telítetlen-, exo- és ezociklusos ketonok képződnek). Platinán itt is végbemegy az aromatizáció. Fragmentáció révén ciklohexanol és ciklohexanon képződik, amelyek Pt/C-en részben fenollá alakulnak.

A reakcióirányok a térszerkezettől függetlenek, miközben a cisz-diol átalakulásának sebessége nagyobb a transz-diolénál, jóllehet a sebességkülönbség nem jelentős.

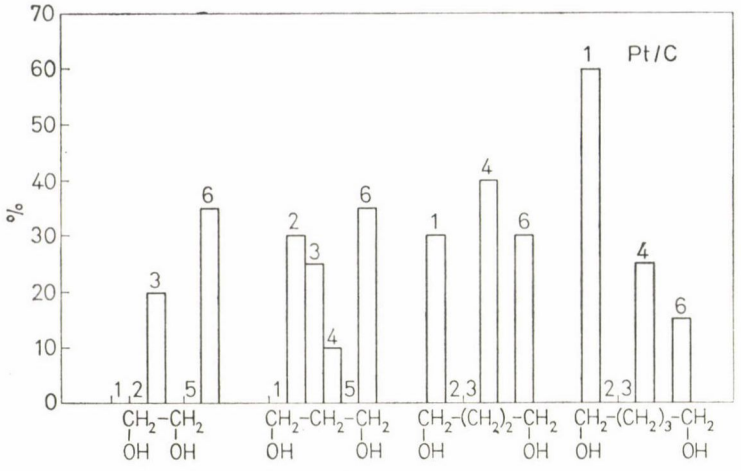
3. A diolok dehidratációjának mechanizmusa

3.1. Bevezetés

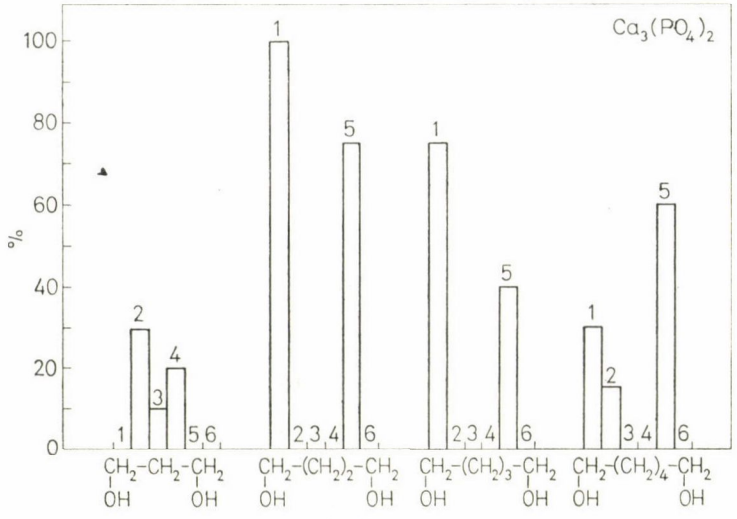
A diolok fémek hatására lejátszódó dehidratációjánál tapasztalt folyamatok korszerű értelmezését, a dehidratálás finom mechanizmusának megismerését jelenlegi kísérleti adataink nem teszik lehetővé. Míg ugyanis az elektrofil és nukleofil karakterű kontaktok jelenlétében létrejövő átalakulások mechanizmusa a sav-bázis elmélet alapján — a homogén folyadékfázisban végbemenő sav- és báziskatalizálta reakciókhoz hasonlóan — megközelíthető, addig a fémkatalizátorok esetén megfigyelt kémiai folyamatok értelmezése jelenleg még igen problematikus [35]. Emiatt eddigi kísérleti adataink csupán a katalizátorok felületén végbemenő folyamatok kemizmusának megállapítását teszik lehetővé. (A továbbiakban a dolgozatban ezt értjük az egyes reakciók mechanizmusán.)



3. ábra



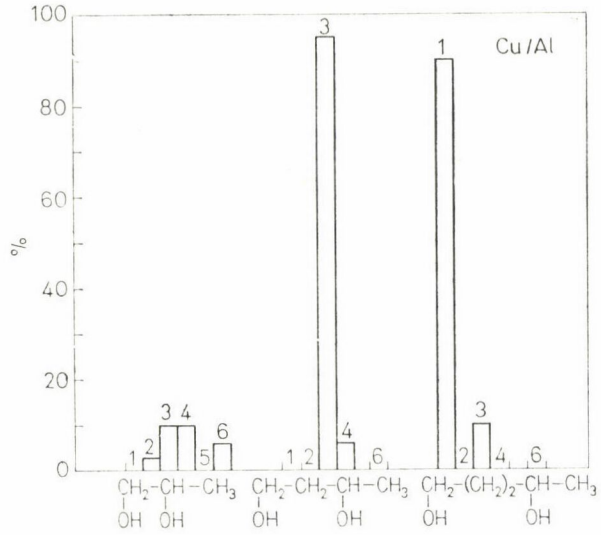
4. ábra



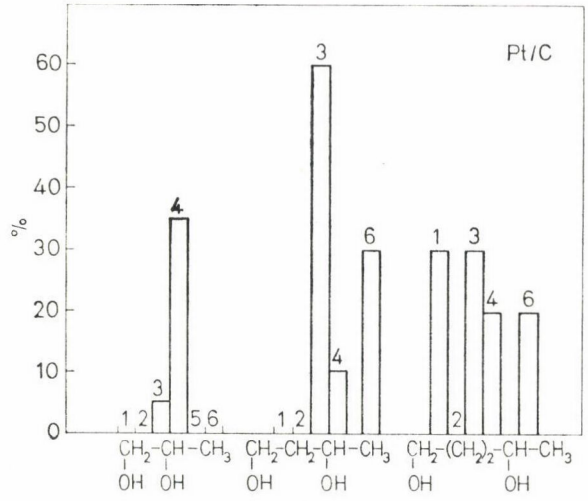
5. ábra

3—5. ábra. Diprimer diolok különböző kontaktok jelenlétében tapasztalt átalakulásánál képződő termékek jellemző hozamai a vizsgált hőfok és térsebesség intervallumban (1: gyűrűs éterek; 2: telitetlen alkoholok; 3: oxovegyületek; 4: fragmentálódási termékek; 5: diének; 6: telitett alkoholok)

A fémkatalizátorokat az elméleti és a gyakorlati kérdésekkel foglalkozó szakemberek egyaránt főképpen mint a hidrogenolízist, valamint a hidrogéneződési és dehidrogéneződési ill. egyes oxidációs folyamatok katalizáló anyagokat tartják számon. Ez az álláspont befolyást gyakorolt a fémeken lejátszódó katalitikus folyamatok elméletére is. Ez is oka lehet annak, hogy csupán néhány olyan munkát lehet találni, amely a fémkatalizátorok dehidratáló sajátságaival foglalkozik (pl. [18, 29, 36]).



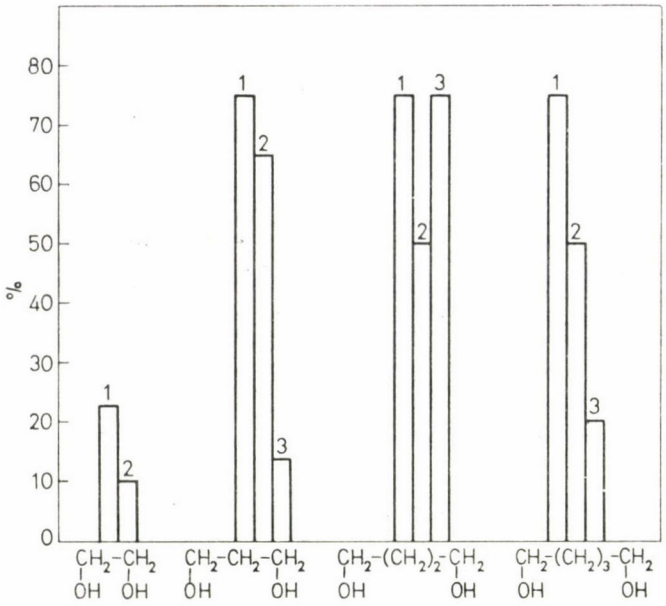
6. ábra



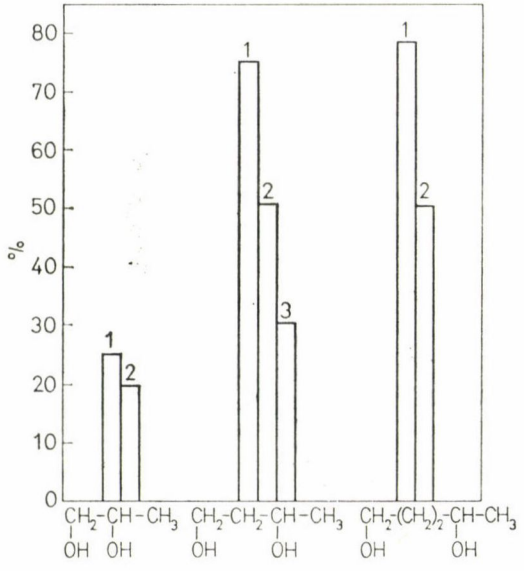
7. ábra

6—7. ábra. Primer-szekunder diolok különböző kontaktok jelenlétében tapasztalt átalakulásánál képződő termékek jellemző hozamai a vizsgált hőfok és térsebesség intervallumban (jelöléseket lásd a 3—5. ábránál)

A diolok különböző kontaktok hatására lejátszódó átalakulásainak, ill. eme folyamatok feltételezhető mechanizmusának egyes irodalmi adatok, valamint kísérleti eredményeink alapján való részletesebb tárgyalása előtt tekintsük át a 3—7. ábrákon összefoglalt kísérleti adatokat, amelyek a diprimer és primer-szekunder diolok *Cu/Al*- és *Pt/C*-katalizátorokon — valamint összehasonlítás



8. ábra



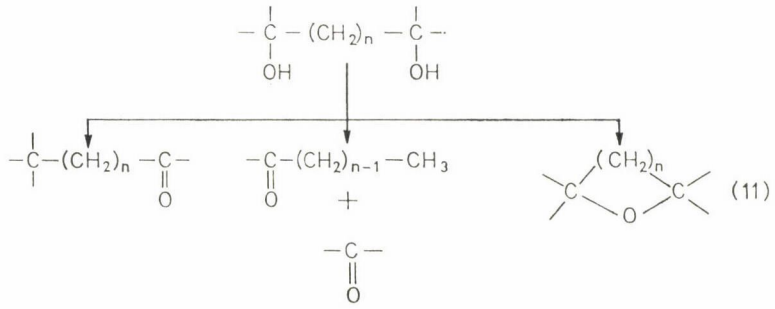
9. ábra

8—9. ábra. Diprimer (8. ábra) és primer-szekunder diolok (9. ábra) konverziója Pt/C (1), Cu/Al (2) és $Ca_3(PO_4)_2$ (3) katalizátorokon (térsebesség 0,5—0,7 óra^{-1}; hőmérséklet 280 °C Pt/C és $Ca_3(PO_4)_2$ esetében, 220 °C Cu/Al esetében)

céljából kalcium-foszfát katalizátoron történő átalakulásának fő irányait a hidroxilcsoportokat hordozó szénatomok közötti távolság függvényében mutatják be. Az ábrák megfelelően szemléltetik az egyes reakcióirányok katalizátortól és a diolok típusától függő szelektivitását.

Reakciómechanizmusbeli különbségre utalnak azok a reakciósebességben (lásd 8., 9. ábra) és az átalakulási irányokban (lásd 3—7. ábrák) mutatkozó eltérések, amelyeket a diolok foszfát- ill. fémkontaktok jelenlétében történő vizsgálata során tapasztaltunk. Míg ugyanis az 1,3-, 1,4- és 1,5-diolok kalcium-foszfát-katalizátoron, megközelítően azonos kísérleti körülmények között konverziójában jelentős különbség mutatkozik, addig fémkontaktok jelenlétében gyakorlatilag azonos konverzióval alakulnak át, ami a reakciósebességet meghatározó lépések hasonlóságára hívja fel a figyelmet.

Kísérleti eredményeink szerint tehát a diolok egyes típusainál az alábbi fő átalakulások mennek végbe:

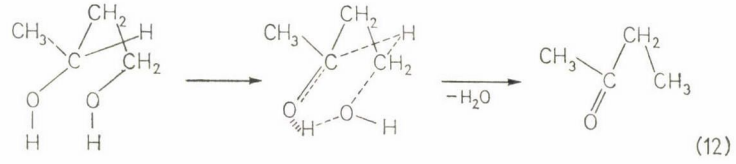


(11)

$n=0$ esetén reakció nem játszódik le, $n=1$ esetén oxovegyületté történő átalakulás vagy fragmentáció megy végbe, ha pedig n=2, 3, gyűrűs éterré történő dehidratáció figyelhető meg.

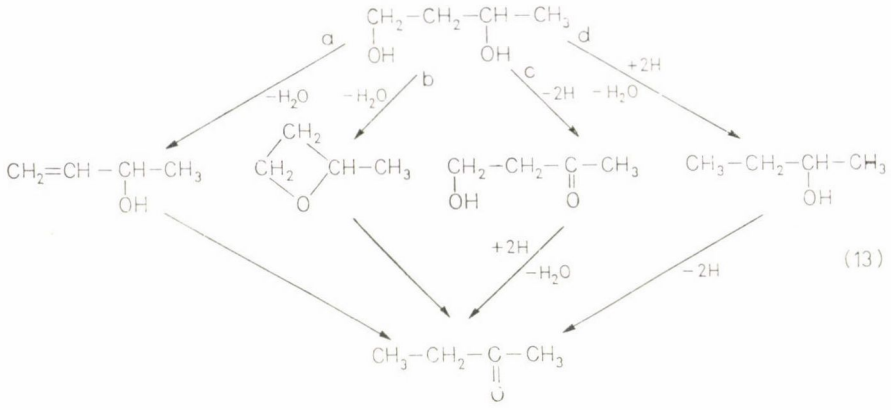
Az alábbiakban ismertetjük a fenti sémán vázolt vegyületek képződésének reális útjait, majd megfelelő kísérleti adatainkkal egybevetve felvázoljuk a vizsgált folyamatok valószínű mechanizmusait.

Az oxovegyületek képződése — az 1,3-butándiol példáján bemutatva — a diolok közvetlen átalakulása útján, hattagú átmeneti állapot felvételével, a diol mindkét hidroxilcsoportjának egyidejű részvételével — hidrogénvándorlás közben — a következő módon szemléltethető:



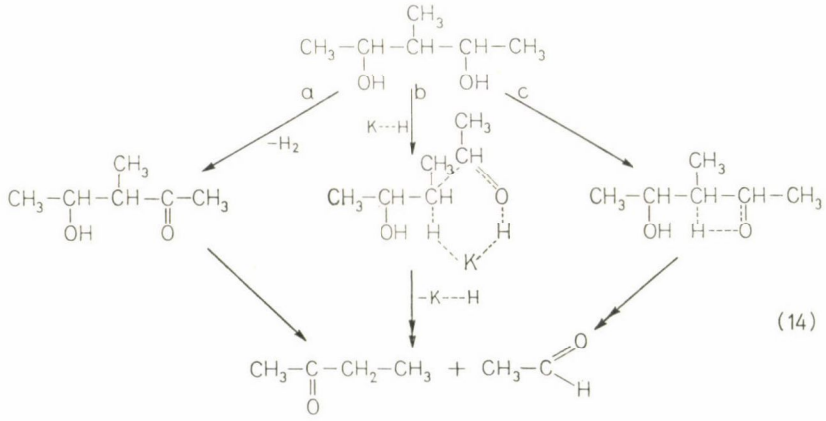
(12)

Az oxovegyületek keletkezése elvileg a diolok különböző primer termékeinek továbbalakulása útján is magyarázható:



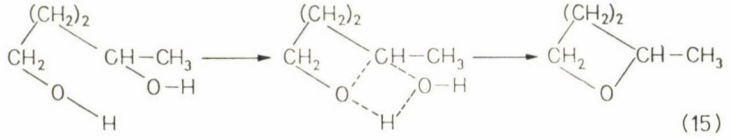
(13)

A diolok fragmentációjának magyarázatára előzetesen a következő három lehetőséget vázoltuk fel:



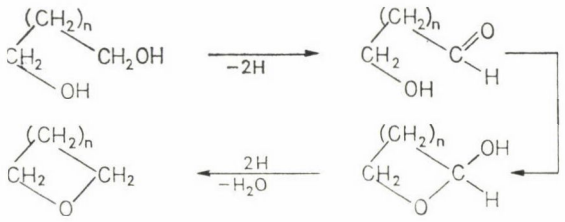
(14)

A gyűrűs éterek képződésével járó ciklizáció — a két hidroxilcsoport közötti reakció útján — négytagú ciklikus átmeneti állapot felvételével értelmezhető:



(15)

Keletkezésük Balandin és munkatársai felvetése alapján a következő közbeeső vegyületek segítségével is magyarázható (37):



Az egyes mechanizmusok lejátszódása valószínűségére vonatkozó meggondolásainkat a 3.2. alfejezetben ismertetjük.

A rézkatalizátorokon végbemenő három folyamat mechanizmusának vizsgálata céljából deutériummal jelzett vegyületeket állítottunk elő, ill. tanulmányoztuk átalakulásukat különböző katalizátorokon [38].

Vizsgálatainkhoz olyan modelleket választottunk, amelyeknél valamelyik fő folyamat dominálóvá válik. Így az 1,3-butándiol-3-d-t az oxovegyületté, az 1,4-pentándiol-4-d-t a gyűrűs éterré történő átalakulás, a 3-metil-2,4-pentándiol-0-d_2-t pedig a fragmentáció mechanizmusának vizsgálata céljából szintetizáltuk. Egyúttal olyan korábbi megfigyeléseinkre is utalunk, amelyek ugyancsak hozzájárultak a lejátszódó folyamatok mechanizmusának értelmezéséhez.

3.2. *Az átalakulások mechanizmusa*

Korábbi közleményeinkben leírt [24—26, 38] kísérleti eredményeink alapján, a bevezetésben felvetett reakciómechanizmusokkal kapcsolatban az alábbi következtetések vonhatók le.

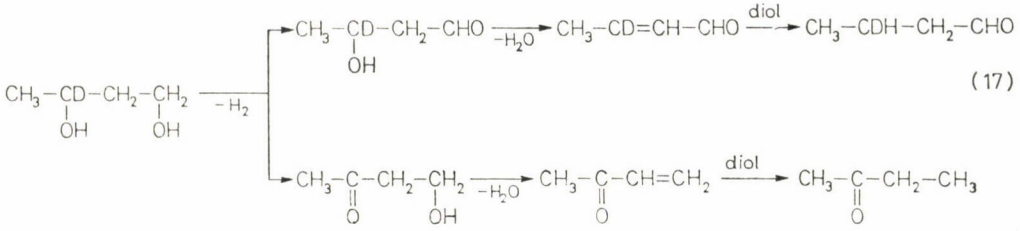
3.2.1. *Az oxovegyületek képződésének mechanizmusa*

A (13) folyamatsémára utalva, az oxi-oxovegyület továbbalakulása *(c)* a hidroxilcsoport hidrogenolízisével igen lassú folyamat; a telítetlen alkohol izomerizációja *(a)* és a telített alkohol dehidrogéneződése *(d)* gyors ugyan, képződésük viszont — a primer hidroxilcsoport eliminációjának ill. hidrogenolízisének kísérleti körülményeink közötti igen kis sebessége miatt — szintén lassú. Legnagyobb valószínűség a *b* folyamatnak — a gyűrűs éteren, vagy valamilyen, gyűrűs éterhez hasonló, ahhoz vezető átmeneti állapoton át, 1,3-átrendeződéssel történő átalakulásnak —, vagy a *c* folyamatnak tulajdonítható, ha lehetőség van arra, hogy a hidroxi-oxo-vegyület nem a hidroxilcsoport hidrogenolízisével, hanem valamilyen más úton, kisebb aktiválási energiát igénylő folyamatok révén alakul tovább.

A kísérleti eredményekből — nevezetesen, hogy bármelyik katalizátoron is vizsgáltuk az 1,3-butándiol-3-*d* átalakulását, a butiraldehid csaknem teljes

mennyiségben jelzett, a metil-etil-keton viszont nem tartalmaz deutériumot — az következik, hogy a két legvalószínűbb folyamat, a *b* és *c* átalakulás közül a *c* játszódik le. A gyűrűs éteren keresztül történő átalakulásnál ugyanis mindkét vegyületnek jelzettnek kellett volna lennie, tekintettel arra, hogy intramolekuláris hidrogén- ill. deutériumvándorlással képződnek a gyűrűs éterből.

A folyamat első lépéseként tehát dehidrogéneződés játszódik le. Az így kialakult β-oxi-oxovegyület az adott kísérleti körülmények között instabilis, az alkalmazott hőmérsékleten termikus bomlást szenved és vízeliminációval telítetlen oxovegyületté alakul. A telítetlen oxovegyület aldehiddé ill. ketonná alakulása a még átalakulatlan diol részvételével, hidrogénátviteli folyamatok révén megy végbe:



(17)

A diol első lépésben történő dehidrogéneződésében, amelyet kezdetben a katalizátor végez, a reakció előrehaladtával a fentiek alapján a folyamat révén keletkező telítetlen oxovegyületek is szerepet játszanak, ill. a telített oxovegyületek is képesek hidrogén átvétellel alkohollá alakulni. A folyamat utolsó lépésére vonatkozóan ismert az irodalomból, hogy alfa, béta-telítetlen aldehid, alkohol jelenlétében rézkatalizátor hatására telített aldehiddé alakul [39]. A folyamat mechanizmusát — telítetlen alkoholok izomerizációjával kapcsolatban, izotóp-technika felhasználásával — újabb vizsgálatok bizonyították [40].

A fenti mechanizmus realitása mellett szólnak alábbi megfigyeléseink is:

az 1,3-butándiol és metil-vinil-keton 1—1 mólarányú elegyét katalitikus átalakulásnak alávetve a metil-vinil-keton gyakorlatilag teljesen metil-etil-ketonná alakul;

a metil-vinil-keton akár primer, akár szekunder alkohol jelenlétében, az alkohol egyidejű dehidrogéneződése mellett metil-etil-ketonná alakul;

az 1,3-butándiol nagy térsebesség mellett végzett átalakulásánál 1-hidroxi-3-butanon és metil-vinil-keton is kimutatható volt a reakciótermékek között;

a képződő két oxovegyület aránya jól egyezik a diol két, különböző rendű hidroxilcsoportja dehidrogéneződési sebességének arányával;

a mechanizmus alapján magyarázható az a jelenség, hogy az 1,2-diolok, a pinakolin kivételével, fémkatalizátorokon miért alakulnak át igen alacsony konverzióval (24). E dioloknál a dehidrogéneződéssel α-oxi-oxovegyületek keletkeznek, s e vegyülettípusoknál — az 1,3-dioloknál képződő β-oxi-oxovegyüle-

tekkel szemben — nincs lehetőség a gyors vízelimináció révén telítetlen oxovegyületek kialakulására.

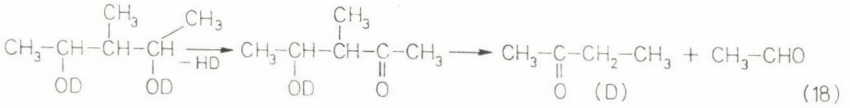
A diolok oxovegyületté történő dehidratációjában a rézkatalizátor az első — dehidrogéneződési — és a harmadik — hidrogénátviteli — folyamatban vesz részt. A tulajdonképpeni dehidratációs lépésben — véleményünk szerint — a rézkatalizátor nem játszik szerepet, e részfolyamat csupán termikus és nem katalitikus átalakulás.

3.2.2. *A fragmentáció mechanizmusa*

A fragmentáció magyarázatára a (14) sémán felvett mechanizmusok közül, kísérleteink alapján az *a* folyamatnak, a béta-oxi-oxovegyület átmeneti termék dealdolizációjának tulajdonítunk legnagyobb valószínűséget. A *b* folyamatnak rézkatalizátoron kicsi a valószínűsége, az általunk alkalmazott hőmérsékleten ugyanis, irodalmi adatok szerint a réz nem tartalmaz kemiszorbeált hidrogént [41].

Mind a *b*, mind a *c* folyamat lejátszódása ellen szól a kísérletileg kapott termékarány. E két átalakulás során ugyanis 2-butanol és acetaldehid keletkezne. A kapott reakcióelegyben viszont közel azonos mennyiségben található acetaldehid és etanol, a 2-butanol pedig csak nyomokban mutatható ki. Mivel az alkalmazott reakciókörülmények között a 2-butanol metil-etil-ketonná történő dehidrogéneződése $\sim 50-60\%$os konverzióval játszódik le, a keton nyilvánvalóan nem ilyen módon képződik a diol átalakulása során, s az etanol jelenléte sem magyarázható ezen mechanizmusokkal. Ugyanakkor az etilalkohol képződése a dealdolizációval sem értelmezhető, ami arra utal, hogy ha béta-oxi-oxovegyületen keresztül megy is az átalakulás, a keletkezett termékek másodlagos átalakulásban is részt vesznek.

A 3-metil-2,4-pentándiol-*OO'*-d_2 vizsgálata révén kapott kísérleti eredmények és egyéb kísérleti megfigyelések alapján a fragmentáció a következő módon megy végbe:



(18)

Első lépésként — hasonlóan az oxovegyületté történő átalakulásnál megfigyeltekhez — dehidrogéneződéssel béta-hidroxi-oxovegyület képződik. E vegyület ebben az esetben az aldolkondenzáció ellentétes irányú folyamata révén (a továbbiakban dealdolizáció) két oxovegyületté hasad. Kísérleti eredményeink alapján e lépés pontos lejátszódását, illetve azt a módot, ahogy a deutérium a termék metil-etil-keton molekulájába kerül, egyelőre nem ismerjük. Kevéssé valószínű, hogy az oxi-oxo-vegyületben levő deutériumatom a szén-szén kötés hasadásával egyidőben közvetlenül átugorjon a szomszédos szénatomra. Inkább az várható, hogy az átalakulásban a dehidrogéneződéskor keletkező és a katali-

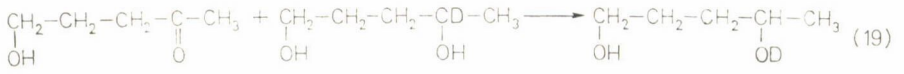
zátor felületén található *H*- ill. *D*-atomok vesznek részt, vagy egy másik diolmolekula deutérium-átvitel során játszik szerepet az intermolekuláris mechanizmusú dealdolizációban.

A képződő két oxovegyület a továbbiakban képes a diollal hidrogénátviteli reakcióban résztvenni, és így a megfelelő alkoholokká alakulni. Az egyidejűleg kialakuló keton és aldehid esetén az utóbbi sokkal nagyobb mértékben hidrogéneződik alkohollá mint a keton, annak megfelelően, hogy az adott reakciókörülmények között az aldehid → alkohol egyensúly az alkohol, a keton → alkohol egyensúly inkább a keton felé van eltolódva. Ha a dealdolizáció két aldehid képződésével jár (pl. a 2,2-dimetil-hexándiol-1,3-esetén), a két aldehid közel azonos mértékben hidrogéneződik a megfelelő alkohollá.

Bizonyítást nyert tehát, hogy mind az oxovegyületté történő átalakulás, mind a fragmentáció dehidrogéneződéssel, béta-hidroxi-oxovegyület átmeneti termék kialakulásával indul. A reakció további lefolysát ezen átmeneti terméknek szerkezete által megszabott reakciókészsége határozza meg. Amennyiben az oxi-oxo-vegyület vízeliminációja — mely a jelen esetben valószínűen termikus cisz-elimináció — a szubsztituensek jelenléte miatt gátolt, úgy dealdolizáció révén két oxovegyületté történő hasadás játszódik le.

3.2.3. *Gyűrűs éterek képződésének mechanizmusa*

A gyűrűs éter képződés mechanizmusa vizsgálatával kapcsolatban az 1,4-pentándiol-4-*d* átalakulása során, *Cu/Al*-katalizátoron kapott kísérleti eredményekből — melyek szerint az átalakulásnál deutériummal jelzett, valamint jelzetlen 2-metil-tetrahidrofurán is képződik — az következne, hogy mindkét mechanizmusnak szerepe van a ciklizációban (a deutériumot tartalmazó vegyület kialakulása a (15), a deutériumot nem tartalmazó termék képződése pedig a (16) folyamattal lenne értelmezhető). E feltevés, vagyis a (16) mechanizmus lejátszódása ellen szól azonban az a kísérleti tapasztalatunk, hogy az 1-pentanol-4-on nem alakul gyűrűs éterré, akár primer, akár szekunder alkohollal, mint hidrogén donorral együtt alakítjuk is át. A kisebb deutériumtartalom magyarázata az, hogy a keletkező vegyület deutérium csere reakcióban vesz részt. Ezt a lehetőséget támasztja alá, hogy kétfajta jelzett gyűrűs éter képződik: 2-metil-tetrahidrofurán-2-*d* (50%) mellett 20%, a metilcsoportban deutériumot tartalmazó gyűrűs éter is keletkezik. Ugyanakkor lehetőség van arra is, hogy a deutérium a diolmolekulából eltávozzon. Ha csak kismértékű dehidrogéneződés játszódik is le (márpedig erre, az egyéb dioloknál kapott eredményeket is figyelembevéve, feltétlenül lehetőség van), a képződött 1-pentanol-4-on és a kiindulási diol közötti hidrogénátviteli folyamat révén a szénláncban jelzetlen diol is képződhet:



(19)

Összefoglalás

Az összefoglaló közlemény a diolok fémkatalizátorok — túlnyomórészt rézkatalizátorok — hatására végbemenő dehidratálódásának kísérleti eredményeit foglalja össze. A megfigyelt fő átalakulási irányok: a diolokkal azonos szénatomszámú oxovegyületek és oxaciklo-alkánok képződése, valamint fragmentációs folyamatok. A diolok szerkezete, valamint a hidroxilcsoportokat hordozó szénatomok rendűsége, másrészt a kísérleti körülmények jelentősen befolyásolják, számos esetben meghatározzák az egyes átalakulási irányok nagyságát. A közlemény ismerteti a fenti fő átalakulási folyamatok mechanizmusának tanulmányzásával kapcsolatos vizsgálatok eredményeit is.

Summary

The review presents the experimental results obtained concerning the dehydratation of diols on the effect of metal catalysts, predominantly of copper catalysts. The observed main trends of the conversion were: formation of oxo compounds and oxacycloalkanes of a number of carbon atoms identical with that of the diols, further fragmentation processes. The strength of the individual conversion trends is significantly affected and in a number of cases even determined by the structure of the diols, the positional order of the carbon atoms carrying the hydroxyl groups, and also by the experimental conditions. The results of investigations concerning the study of the mechanism of the above-mentioned main conversion processes are presented as well.

IRODALOM

1. WINFIELD, M. E.: Catalysis, VII. köt. (Szerk.: Emmett, P. H., Reinhold, New York, 1960).
2. COLLINS, C. J.: Quart. Rev. **14,** 357 (1960).
3. FITTIG, R.: Ann. **114,** 56 (1860).
4. BUTLEROV, A. M.: Ann. **174,** 127 (1874).
5. INGOLD, C. K.: Structure and mechanism in organic chemistry (Cornel Univ. Press, Ithaca, N. Y. 1953).
6. DANILOV, Sz. N.: Reakcii i metodü iszszledovanija organicseszkih szoedinenij **4,** 159 (1956) (Szerk.: Rodionov, V. M., Kazanszkij, B. A., Knunjanc, I. L., Semjakin, M. M., Mel'nikov, N. N., GHI, Moszkva).
7. TEMNIKOVA, T. I.: Kursz teoreticseszkih osznov organicseszkoj himii (GHI, Leningrád, 1959.) 589. old.
8. BRUCKNER Gy.: Szerves kémia, I-1 köt. (Tankönyvkiadó, Budapest, 1961) 311. old.
9. OREHOV, A. P.: Vnutrimolekuljarnüe peregruppirovki (Nauka, Moszkva, 1965.).
10. BAUER, F.: Monatsh. **25,** 1 (1904).
11. KADIERA, V.: Monatsh. **25,** 332 (1904).
12. Glycols, ACS. Monograph. Ser. No. 114. (Szerk.: Curme, G. O., Johnston, F., Reinhold, New York, 1952).
13. BARBOT, A.: Ann. Chim. **11,** 599 (1939).
14. MATHIEU, J., ALLAIS, A., VALLS, J.: Cahiers de synthese organique, VI. köt. (Masson et Cie., Paris, 1960).
15. REPPE, W. és munkatársai: Ann. **596** (1955).
16. FREJDLIN, L. H., SARF, V. Z.: Dokl. AN SZSZSZR **136,** 1108 (1961).
17. LARKIN, D. R.: J. Org. Chem. **30,** 335 (1965).
18. PINES, H., STEINGASZNER, P.: J. Catalysis **10,** 60 (1968).
19. BARTÓK M., KOZMA B.: Acta Phys. et Chem. Szeged **9,** 116 (1963).
20. SUJKIN, N. I., BARTÓK M., KARAHANOV, R. A., SOSZTAKOVSZKIJ, V. M.: Acta Phys. et Chem. Szeged **9,** 124 (1963).
21. BARTÓK M., ZALOTAI L.: Acta Phys. et Chem. Szeged **14,** 39 (1968).
22. ZALOTAI L., BARTÓK M.: Acta Phys. et Chem. Szeged **14,** 47 (1968).
23. BARTÓK M., PRÁGAI B.: Acta Phys. et Chem. Szeged **18,** 85 (1972).
24. BARTÓK M., MOLNÁR Á.: Acta Phys. et Chem. Szeged **18,** 207 (1972).
25. BARTÓK M., MOLNÁR Á.: Acta Chim. (Budapest) **78,** 305 (1973).
26. BARTÓK M., MOLNÁR Á.: Acta Chim. (Budapest) **76,** 409 (1973).

27. BARTÓK, M., FÉNYI, SZ.: Acta Phys. et Chem. Szeged **12,** 157 (1966).
28. BARTÓK M., MOLNÁR Á.: Acta Chim. (Budapest) (előkészületben).
29. TÉTÉNYI P.: Kémiai Közlemények **36,** 59 (1971).
30. BARTÓK M., NOTHEISZ F., TÖRÖK I.: Acta Phys. et Chem. Szeged **17,** 101 (1971).
31. BARTÓK M., KORÁNYI GY., KOVÁCS K., NOTHEISZ F.: Eljárás ipari C_3- és C_4-frakciók feldolgozására, Szabadalmi bejelentés, 1971. szept. 8.
32. PRINS, H. J.: Chem. Weekbl. **14,** 267, 932 (1917); J. Chem. Soc. **114,** 261 (1918).
33. BARTÓK M., MOLNÁR Á.: React. Kinet. Catal. Lett. *3* 421 (1975).
34. FEJES P.: Kémiai Közlemények **28,** 107 (1967).
35. TÉTÉNYI P., GUCZI L., PAÁL Z., BBABERNICS L.: A kémia újabb eredményei 19. kötet, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1974.
36. BALANDIN, A. A., KLABUNOVSZKIJ, E. I., LITVIN, E. F.: Izv. AN SZSZSZR Szer. Him. **1961,** 1863.
37. BALANDIN, A. A., KARPEJSZKAJA, E. I., TOLSZTOPJATOVA, A. A.: Dokl. AN SZSZSZR **122,** 227 (1958).
38. MOLNÁR Á., BARTÓK M.: Acta Chim. (Budapest) (megjelenés alatt).
39. SATAKE, K., AKABORI, S.: J. Chem. Soc. Japan **70,** 84 (1949).
40. EADON, G., SHIEKH, M. Y.: J. Amer. Chem. Soc. **96,** 2288 (1973).
41. BABKOVA, P. B., AVETISOV, A. K., LJUBARSZKII, G. D., GEL'BSTEIN, A. I.: Kinetika i kataliz **11,** 1451 (1970).

Kémiai Közlemények 45. kötet 1976. p. 359—389

AZ 1,3-DIOXA-CIKLOALKÁNOK ÁTALAKULÁSÁNAK TANULMÁNYOZÁSA PLATINAKATALIZÁTORON*

BARTÓK MIHÁLY és APJOK JÓZSEF
a kémiai tudományok kandidátusai
(József Attila Tudományegyetem, Szerves Kémiai Tanszék, Szeged)

Érkezett 1975. március 25-én

Bevezetés

Az 1,3-dioxa-cikloalkánok közül főképpen az 1,3-dioxánok kontaktok jelenlétében lejátszódó átalakulásával foglalkoztunk [1—8], hiszen a vegyületcsaládon belül mind elméleti, mind gyakorlati szempontból kiemelkednek. Az öt, hét és nyolc gyűrűtagszámú homológok vizsgálatát csak annyiban tekintettük feladatunknak, amennyiben az az 1,3-dioxánok esetén feltárt törvényszerűségek általános jellegének bizonyításához szükséges volt [9]. Ezzel tulajdonképpen bizonyos reakciótípusok gyűrűtagszámtól függő változásának tanulmányozására nyílt lehetőség.

Az 1,3-dioxánok kémiájáról az első összefoglaló közlemények 1952-ben jelentek meg [10, 11], amelyek már jelentős kísérleti eredményekre támaszkodva hívták fel a figyelmet erre a vegyülettípusra. Az utóbbi években jelentősen megnövekedett az 1,3-dioxánok kémiája iránti érdeklődés, ami a vegyületcsalád gyakorlati alkalmazása mellett az 1,3-dioxánokkal foglalkozó közlemények számának emelkedésében is kifejezésre jut. A közelmúltban publikált összefoglaló cikkek ráirányítják a figyelmet az 1,3-dioxánok kémiájának elméleti vonatkozásaira is, mint pl. sztereokémiájukra és kontakt katalitikus átalakulásaikra [12, 13].

Az 1,3-dioxánok gyakorlati jelentősége még nem érte el azt a szintet, ami ezen vegyületek viszonylag könnyű hozzáférhetősége alapján várható. Ugyanis a petrolkémiai ipar által nagy mennyiségben termelt olefinek közvetlen továbbalakítása (Prins-reakció) [14] olcsó 1,3-dioxán-forrást jelent. Megjegyezzük azonban, hogy az 1,3-dioxánok felhasználása folyamatosan növekszik (oldószerek, antidetonátorok, a szerves vegyipar közbeeső termékei, gyógyszerszintézisek kiindulási és segédanyagai, műanyagmonomerek stb.). Ebből a szempontból külön kiemelendő a 4,4-dimetil-1,3-dioxán, amely az izoprén gyártásban betöltött szerepe miatt nagy jelentőségre tett szert.

Az 1,3-dioxa-cikloalkánok a bifunkciós vegyületek közé tartozó diolok oxovegyületekkel képzett gyűrűs származékaiként foghatók fel (gyűrűs acetálok és ketálok), és mint ilyenek ugyancsak bifunkciós rendszereknek

* A Szerves Kémiai Bizottság ülésein elhangzott két előadás nyomán.

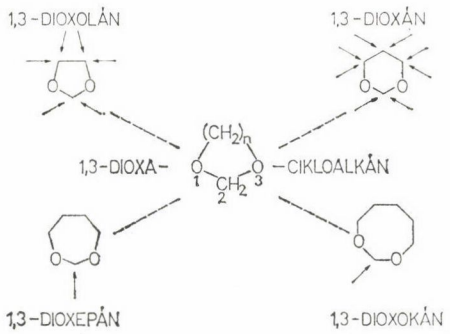
tekinthetők. Ismeretes, hogy a bifunkciós rendszereknek olyan speciális kémiai átalakulásaik is vannak, amelyek az egyes különálló funkciókra nem jellemzők. Így az 1,3-dioxa-vegyületek kontakt katalitikus átalakulásainál észlelt új izomerizációs reakciók — nézetünk szerint — feltétlenül érdekes fejezetét jelentik a két heteroatomot tartalmazó gyűrűs rendszerek kémiájának.

A nevezett vegyületcsaládd al foglalkozó kémiai irodalom feldolgozása alapján az 1,3-dioxánok kontakt katalitikus átalakulásait három nagy csoportba sorolhatjuk [13]:

1,3-dioxánok átalakulása konjugált diénekké;
1,3-dioxánok izomerizációja β-alkoxi-oxo-vegyületekké;
1,3-dioxánok hidrogenolízise primer alkoholokká,
1,3-diolokká és 1,3-diol-monoéterekké.

Az első két folyamat tanulmányozásánál különböző elektrofil karakterű kontaktkatalizátorokat, főképpen foszfátokat, oxidokat és szilikátokat használtak. A katalitikus hidrogenolízist sztatikus rendszerben, folyadékfázisban, magas nyomáson különböző fémek és réz(II)-króm(III)-oxid jelenlétében vizsgálták. Az 1,3-dioxánok és különböző tagszámú gyűrűs homológjaik vizsgálatával gőzfázisban, fémkatalizátorok jelenlétében nem foglalkoztak.

A fentiek alapján célul tűztük ki a mono-, di- és poliszubsztituált 1,3-dioxánok, valamint néhány 1,3-dioxolán, 1,3-dioxepán- és 1,3-dioxokán-származék fémkontaktok hatására bekövetkező átalakulásának vizsgálatát.



A sémán bemutatott 1,3-dioxa-cikloalkánok közül a nyilakkal jelzett szénatomon szubsztituenst (elsősorban alkilcsoport) tartalmazó származékokból mintegy hatvan vegyületet vizsgáltunk meg.

A modellvegyületek nagy részét a korábbiakban leírt módon [15] állítottuk elő, míg néhány térizomer 1,3-dioxánt az Odesszai Állami Egyetem Szerves Kémiai Tanszéke bocsátott rendelkezésünkre.

Tanulmányoztuk a fenti vegyületek platinakatalizátoron történő izomerizációját és hidrogenolízisét, atmoszférikus nyomáson. Kísérleteket foly-

tattunk más fémkatalizátorokon is, és eljárást dolgoztunk ki egyes dioxánok folyadékfázisú, nyomás alatti katalitikus hidrogenolízisére [16], valamint savas karakterű katalizátoron oxaciklobutánokká történő átalakítására is [17].

Kísérleteink célja az volt, hogy megállapítsuk a különböző tagszámú 1,3-dioxa-cikloalkánok platinakatalizátorokon bekövetkező átalakulásának reakcióirányait és megvizsgáljuk utóbbiak változását a kiindulási anyagok szerkezetének függvényében. Tanulmányoztuk a szubsztituensek minőségének, számának és gyűrűben elfoglalt helyének hatását a gyűrű stabilitására vonatkozóan. Meghatároztuk az átalakulás fokának és főbb irányainak változását egyes reakcióparaméterek függvényében. Katalizátorként főleg a 10% platinát tartalmazó termolit hordozós katalizátort (továbbiakban Pt/T) alkalmaztuk [18, 5]. A kísérleteket gázkromatográffal egybeépített mikroreaktorral végeztük, impulzus beadagolás mellett, hidrogén és hélium vivőgázáramban [18, 5].

Vizsgálatokat végeztünk Pt/C-katalizátoron is, valamint ammóniával mérgezett katalizátorokon.

A kémiai folyamatok kvalitatív és kvantitatív követésére az analitikai és a preparatív gázkromatográfiát, valamint az IR-spektrofotometriát alkalmaztuk, az egyéb általánosan használt szétválasztási és azonosítási módszerek mellett. Néhány esetben folyamatos üzemű reaktorban preparatív jellegű vizsgálatokat is eszközöltünk.

Kísérleteket végeztünk a feltárt új folyamatok mechanizmusának megismerésére és sztereokémiai lefutására vonatkozóan is.

Az 1,3-dioxa-cikloalkánok relatív stabilitása Pt/T-katalizátoron, hidrogén jelenlétében történő átalakulásukban

Már az előkísérletek olyan újszerű változásokra, az 1,3-dioxa-cikloalkánok különböző kontaktok jelenlétében eddig még nem tapasztalt átalakulási irányaira hívták fel a figyelmet, amelyek a tanulmányozandó tématerületet még vonzóbbá tették, jelentőségét alátámasztották. A megfelelő termodinamikai adatok alapján feltételezhető volt az 1,3-dioxánok észterré történő izomerizációja. Nem volt azonban várható az a nagymértékű szelektivitás, amit a gyűrűk tagszáma, valamint a szubsztituensek helyzete és száma határozott meg, valamint az sem, hogy az észterek képződését eredményező izomerizáció bizonyos esetekben jellemző reakcióiránnyá válik.

Már kísérleti munkánk kezdetén arra a következtetésre jutottunk, hogy az észterré történő izomerizációhoz a platina és a hidrogéngáz együttes jelenléte szükséges. Ugyanis a termolithordozó hidrogén jelenlétében, valamint Pt/T hidrogén távollétében — hasonló kísérleti körülmények között — nem mutatkozott aktívnak [1]. A nyílt szénláncú acetálok közül a vizsgált

acetaldehid-dietil-acetál, hidrogén jelenlétében történő átalakulásánál sem volt megfigyelhető észterképződés.

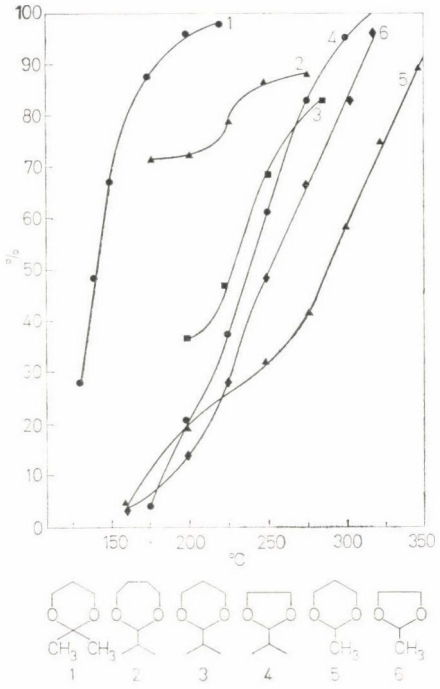
A dioxa-cikloalkánok átalakulásának fokát a hőmérséklet függvényében az 1.—6. ábrák mutatják, amelyek a fenti vegyületek adott kísérleti körülmények közötti relatív stabilitására ill. reakciókészségére utalnak.

A kísérleti adatokból ([1—4, 9], 1.—6. ábra) az alábbi főbb következtetések vonhatók le.

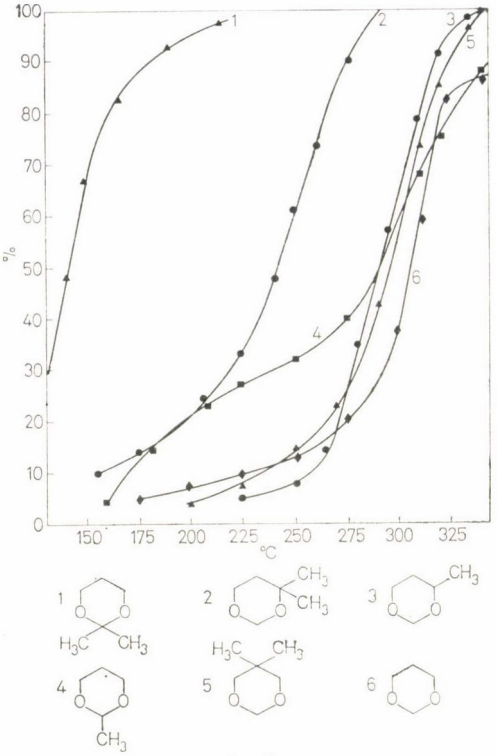
Pt/T-katalizátoron az 1,3-dioxa-cikloalkánok stabilitása a gyűrűtagszám függvényében a következő sorrendben változik $8 \sim 7 < 6 \sim 5$ (1. ábra). Mint később látni fogjuk, a dioxa-cikloalkánok bomlássebességében mutatkozó eltérést elsősorban a gyűrűtagszámtól és a szubsztituensektől függő reakcióiránybeli különbségek okozzák.

Az 1,3-dioxánok stabilitása a C-2-szubsztituensek számának függvényében az alábbi sorrendben változik: formál > acetál > ketál (2. ábra); az alkil-szubsztituált 1,3-dioxánok stabilitása pedig a következő: 2- < 4- < 5-alkil-1,3-dioxánok.

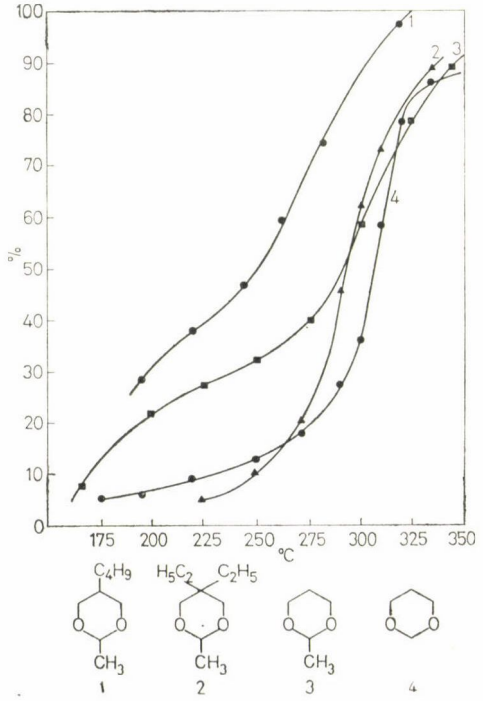
Az 1,3-dioxánok stabilitása a C-5-atomon elhelyezkedő szubsztituensek számától a következő módon függ: 5,5-dialkil-1,3-dioxán > 5-alkil-1,3-dioxán (3. ábra).



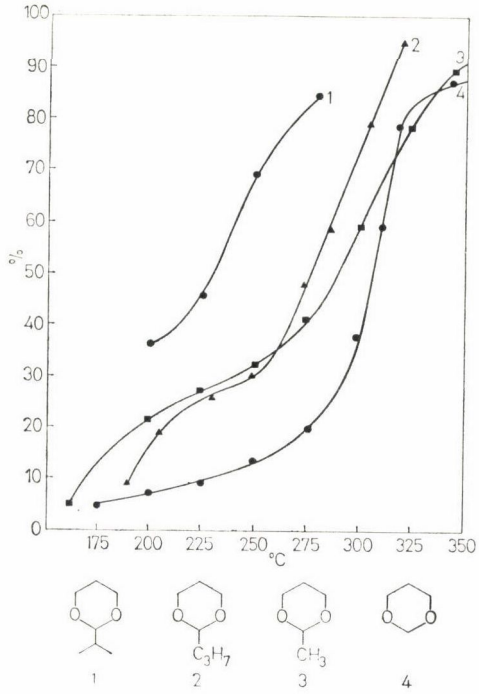
1. ábra


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
%
150
175
200
225
250
275
300
325
°C
1
2
3
4
5
6
CH3
H3C
CH3

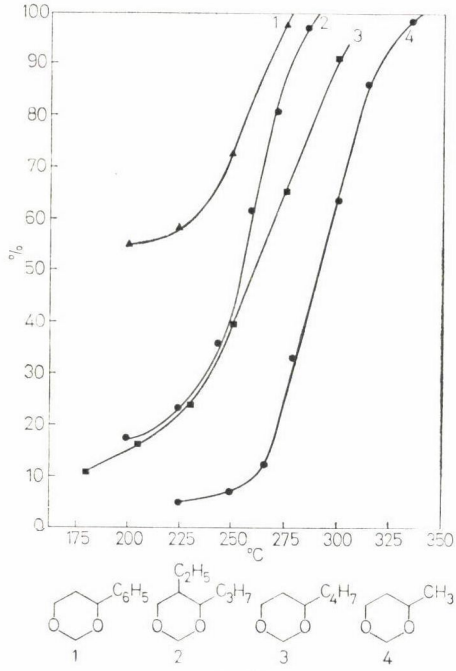
2. ábra


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
%
175
200
225
250
275
300
325
350
°C
1
2
3
4
C4H9
H5C2
C2H5
CH3

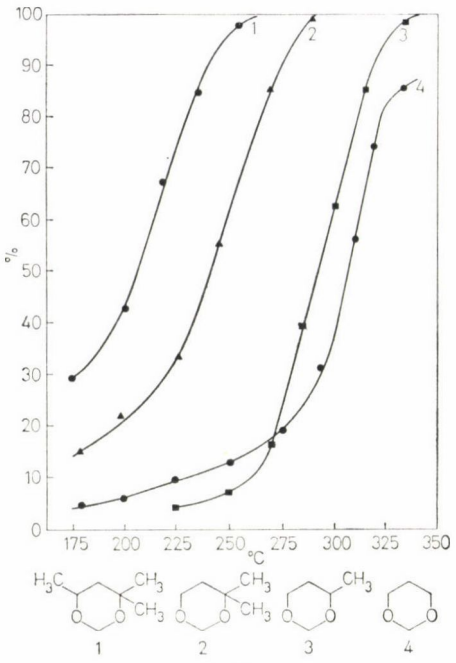
3. ábra


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
%
175 200 225 250 275 300 325 350
°C
1
2
3
4
C_3H_7
CH_3

4. ábra


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
%
175 200 225 250 275 300 325 350
°C
1
2
3
4
C_6H_5
C_2H_5
C_3H_7
C_4H_7
CH_3

5. ábra



6. ábra

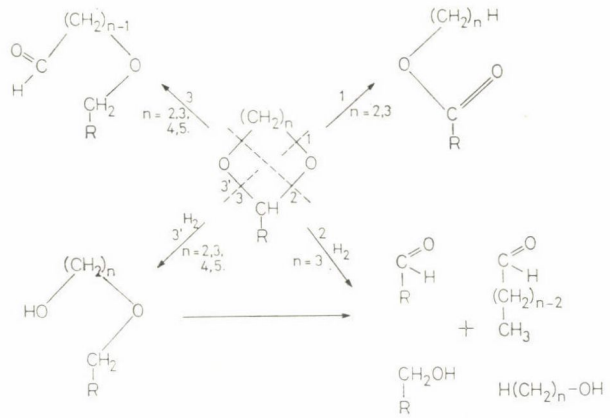
1—6. ábra. A konverzió változása a 1,3-dioxa-cikloalkánok Pt/T-katalizátoron történő átalakulása során, a gyűrűtagszám, a szubsztituensek minősége, helyzete, száma és a hőmérséklet függvényében

A gyűrű azonos helyén levő alkilszubsztituensek, +I effektusok sorrendjében — lehetséges, hogy a szubsztrátummolekulák adszorpciójára gyakorolt hatásuk alapján — befolyásolják az 1,3-dioxánok stabilitását (4. és 5. ábra). Az 1,3-dioxánok reakciókészsége a C-4-atomon elhelyezkedő szubsztituensek számával egyenes arányban nő (6. ábra). A C-2-izo-propil-csoport az 1,3-dioxánok reakciókészségét jobban növeli, mint az 1,3-dioxa-cikloalkánok többi vizsgált tagjaiét.

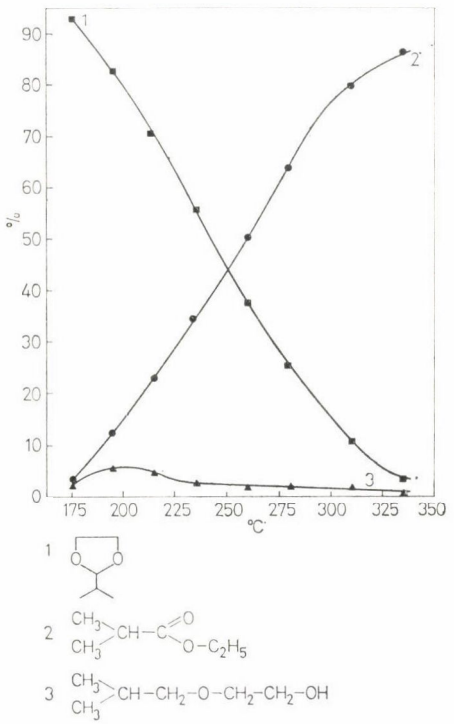
Mint már említést nyert, az 1,3-dioxa-cikloalkánok stabilitásában mutatkozó különbségek döntően az átalakulási irányokkal magyarázhatók, amelyek a későbbiekben részletesen ismertetésre kerülnek. Az acetálok esetében tárgyaljuk az öt-, hat-, hét- valamint a nyolctagú 1,3-dioxa-cikloalkánok Pt/T-katalizátoron történő átalakulásának jellegzetességeit. Mivel formálokat és ketálokat csak 1,3-diolokból álltítottunk elő, érthetően ezen alfejezetekben csak a megfelelő dioxánokról esik szó. Külön ismertetjük az 1,3--dioxa-dekalin származékainak, valamint az ismert szerkezetű térizomer 5--alkoxi-alkil-1,3-dioxánok átalakulásait.

Acetáltípusú 1,3-dioxa-cikloalkánok átalakulása

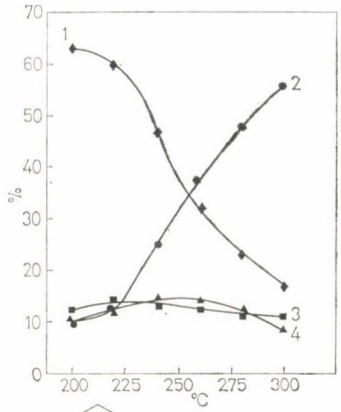
A tapasztalt főbb átalakulási irányok a nem szubsztituált gyűrűs acetálok példáján a túloldali folyamatsémán láthatók:



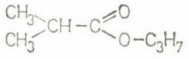
A négy fő reakcióirány közül kettő izomerizációs változás, egy hidrogenolízis, egy pedig fragmentációs folyamat. Ezen fő folyamatok lejátszódásának mértékét döntően a gyűrűtagszám határozza meg, befolyásoló tényezők azonban a gyűrű szubsztituensei is, valamint a reakcióparaméterek (főképpen a katalizátor felületi állapota és a hőmérséklet). A kísérleti eredmények [1—4, 9] részletesebb taglalása előtt a 7.—12. ábrákon néhány modellvegyület esetében ábrázoljuk a katalizátum összetételének hőmérséklettől függő változását.

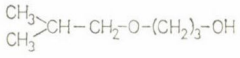


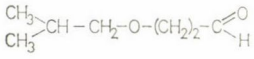
7. ábra



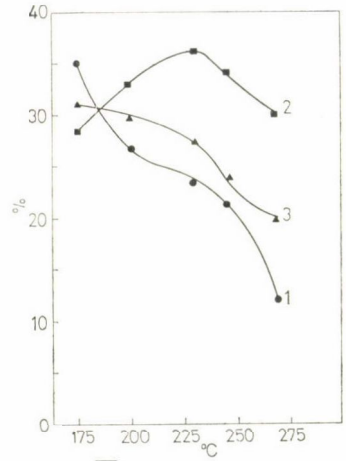
1 

2 

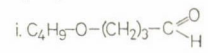
3 

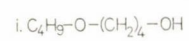
4 

8. ábra

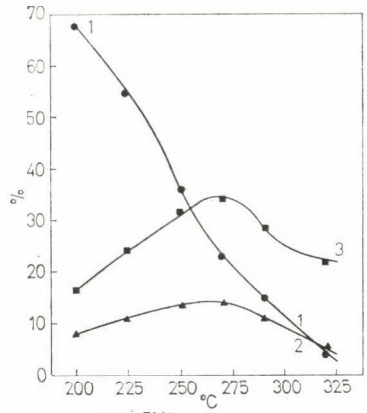


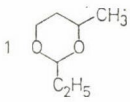
1 

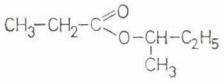
2 

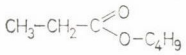
3 

9. ábra

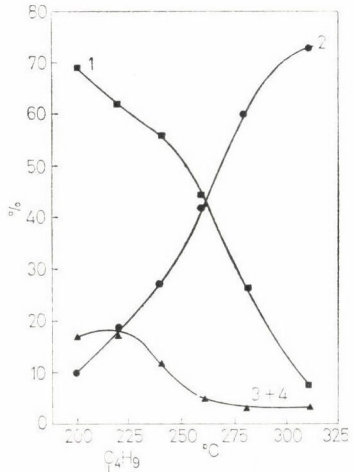


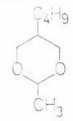
1 

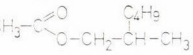
2 

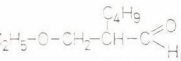
3 

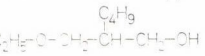
10. ábra



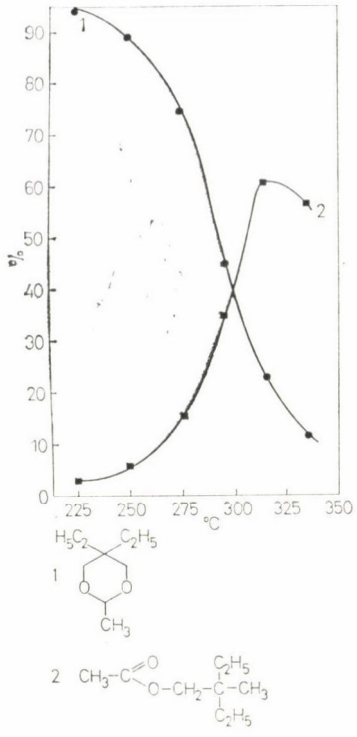
1 

2 

3 

4 

11. ábra



12. ábra

7—12. ábra. A termékösszetétel változása a hőmérséklet függvényében néhány 1,3-dioxa-cikloalkán Pt/T-katalizátoron történő átalakulása során

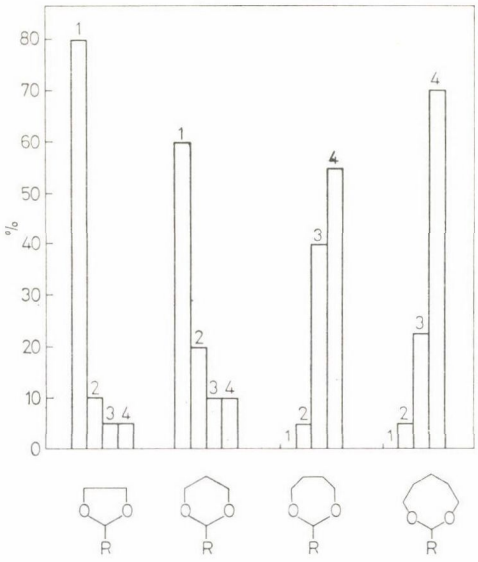
A 2-alkil-1,3-dioxolánok Pt/T-katalizátoron, hidrogén jelenlétében nagyrészt a megfelelő észterekké izomerizálódnak. Az észterré történő konverzió a 85—90%-ot is eléri. A 2-alkil-1,3-dioxánok azonos kísérleti körülmények között szintén a megfelelő észterekké izomerizálódnak. Az észterképződés szelektivitása valamivel kisebb, kedvező esetben azonban ezen rendszereknél is eléri a 80%-ot. A 2-alkil-1,3-dioxepánok és a 2-alkil-1,3-dioxokánok hasonló kísérleti körülmények között a C-2-O kötés hasadásának következtében a megfelelő alkoxi-aldehidekké izomerizálódnak, valamint hidrogenolízis révén 1,4- ill. 1,5-diol-monoéterekké alakulnak. A két reakcióirány együttesen a 95%-ot is eléri. A reakciótermékek között észtereket még nyomokban sem lehet találni.

Tehát a 2-alkil-1,3-dioxa-cikloalkánok, a fentiekben vázolt fő átalakulási folyamatok mértéke alapján, az alábbi sorozatokba állíthatók (13. ábra): Az észterképződés hozama alapján: 1,3-dioxolánok $>$ 1,3-dioxánok (1,3-dioxepánok $=$ 1,3-dioxokánok $=$ 0);

Az alkoxi-aldehidekké ill. a diol-monoéterekké történő átalakulás alapján: 1,3-dioxolánok $<$ 1,3-dioxánok $\ll$ 1,3-dioxepánok $\sim$ 1,3-dioxokánok.

Fragmentációs folyamatok a magasabb hőmérséklet következményeként lépnek fel. Természetesen magasabb hőmérsékleten a főfolyamatokat különböző szekunder bomlási változások is követik [5].

A szubsztituensek a fő reakcióirányok relatív nagyságára hatással vannak. A C-2-atomon elhelyezkedő szubsztituens függvényében az észterképződés mértéke az alábbi sorrendben változik: 2-izo-propil- > -metil- > > -2-fenil-1,3-dioxolán; 2-izo-propil- < 2-propil- > 2-etil > -2-metil-1,3-dioxán.



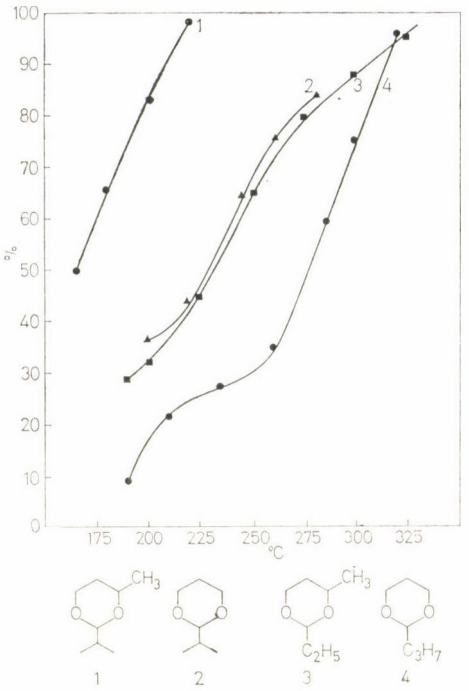
13. ábra. Különböző gyűrűtagszámú gyűrűs acetálok Pt/T-katalizátoron végbemenő átalakulásánál képződő termékek átlagos hozamai (1: észterek; 2: a fragmentáció termékei; 3: alkoxi-[-oxo-vegyületek; 4: diol-monoéterek)

A C-2-fenil csoport jelenléte a C-2-O kötés hasadása révén a fragmentációs folyamatokat elősegíti, de gyorsítja a hidrogenolízis lejátszódását is. A C-2-izo-propil csoport a dioxolánoknál mind a bomlási sebességet, mind az észterképződés mértékét növeli, a dioxánoknál azonban az észterképződés sebességét a hidrogenolízis javára csökkenti; aszimmetriás felépítésű dioxánoknál befolyásolja az észterképződés irányát [4]: dioxepánok esetében a fragmentáció rovására növeli a hidrogenolízis sebességét [9].

E kísérleti tények az izo-propil csoportnak a C-2-H kötésre gyakorolt „árnyékoló" hatásával magyarázhatók. Az izo-propil csoport ugyanis térárnyékoló hatása folytán gátolja a szubsztrátum C-2-H kötésének hasadásával járó disszociatív mechanizmusú kemiszorpcióját, ami nagy valószínűséggel az észterré történő izomerizáció feltétele. Természetesen ez egyúttal a hidro-

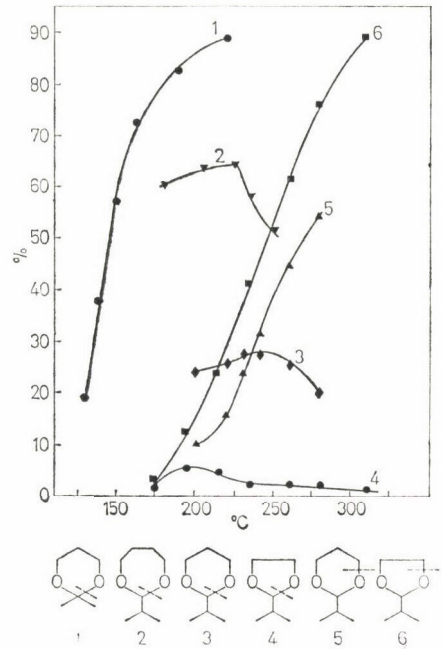
genolízis — a konkurrens párhuzamos folyamat — lejátszódását segíti elő, mint ahogyan ezt a kísérleti adataink is bizonyítják.

A 4-szubsztituált 1,3-dioxánok aszimmetrikus felépítése következtében a gyűrűfelnyílással járó átalakulás a termékek két sorát eredményezi. A C-4-szubsztituens elősegíti az O-3-C-4-kötés hasadásával járó izomerizációt. Tehát a primer alkoholok észterei képződésének sebessége nagyobb, mint a szekunder alkoholok észtereié.



14. ábra. A C-2-izo-propil-csoport hatása az 1,3-dioxánok Pt/T-katalizátoron történő átalakulásának mértékére

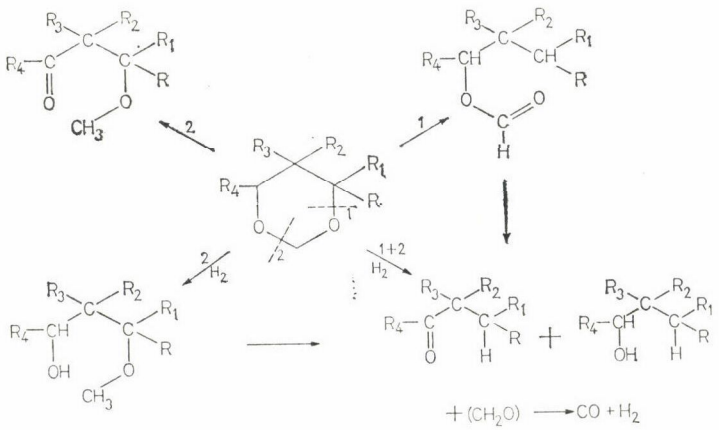
Az eddigiekben leírtak alapján világosan látszik, hogy az 1,3-dioxa-cikloalkánok bomlássebességében mutatkozó különbségek az eltérő reakciólehetőségekkel magyarázhatók. Legnagyobb sebességgel azok az 1,3-dioxa-cikloalkánok bomlanak, amelyeknél legnagyobb mértékű a hidrogenolízis. Tehát az 1,3-dioxa-cikloalkánok bomlássebességét végső soron nem a gyűrűtagszám, hanem a vegyület szerkezetétől függő bomlási irány határozza meg. Jól szemlélteti ezt a megállapítást a 15. ábra is. Látható, hogy legnagyobb sebességgel a 2,2-dimetil-1,3-dioxán alakul át, amelyből 85%-os hozammal képződnek a C-2-O kötés hasadásával járó termékek.



15. ábra. A C-2-O-3- ill. az O-3-C-4-kötések hasadásával képződő termékek hozamának változása a hőmérséklet függvényében az 1,3-dioxa-cikloalkánok Pt/T-katalizátoron történő átalakulása során

Formáltípusú 1,3-dioxánok átalakulása

A kísérleti eredmények [2, 3, 5, 6] alapján tapasztalt főbb reakcióirányok az alábbi reakciósémán foglalhatók össze:



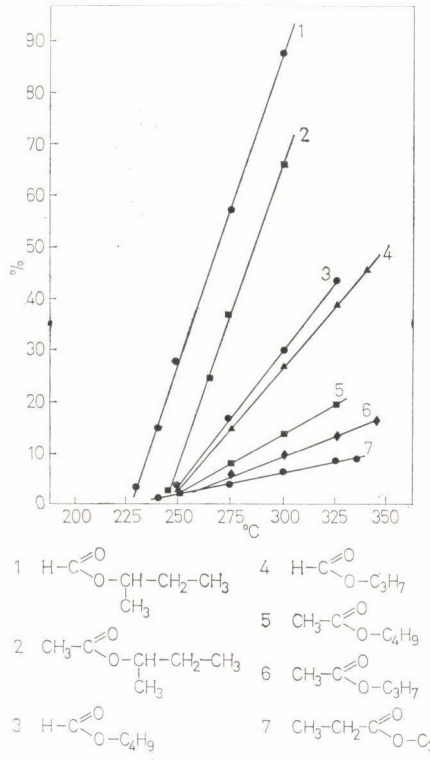
(A C-6-O-1 kötés hasadásával járó átalakulásokat a könnyebb áttekinthetőség miatt nem ábrázoltuk).

Az acetálokhoz hasonlóan, a gyűrűs formálok esetében is ugyanaz a négy fő átalakulási irány tapasztalható (két izomerizáció, egy hidrogenolízis és egy fragmentációs folyamat).

A hattagú gyűrűs formálok, a vizsgált körülmények közötti stabilitásukat és átalakulási irányaikat tekintve, két nagy csoportra oszthatók: a 4-aril-, 4,4-dialkil- és 4,6-poliszubsztituált-1,3-dioxánokra, valamint a 4-alkil-, 5-mono- és 5,5-diszubsztituált-1,3-dioxánok csoportjára.

Az első csoportba tartozó gyűrűs formálok, mind stabilitásukat, mind átalakulásaikat tekintve az acetálokhoz hasonlóan viselkednek (stabilitásukkal kapcsolatban lásd az 5. és 6. ábrákat). Pt/T-katalizátoron főként a megfelelő hangyasav-észterekké izomerizálódnak. Mivel az átalakulási hőmérséklet viszonylag alacsony, a formiátok nem alakulnak tovább, így képződésük jól követhető. A 4-aril- és a 4,4-diszubsztituált-1,3-dioxánoknál csak a szubsztituensekkel szomszédos C-O kötés hasadásával járó termékek képződése figyelhető meg.

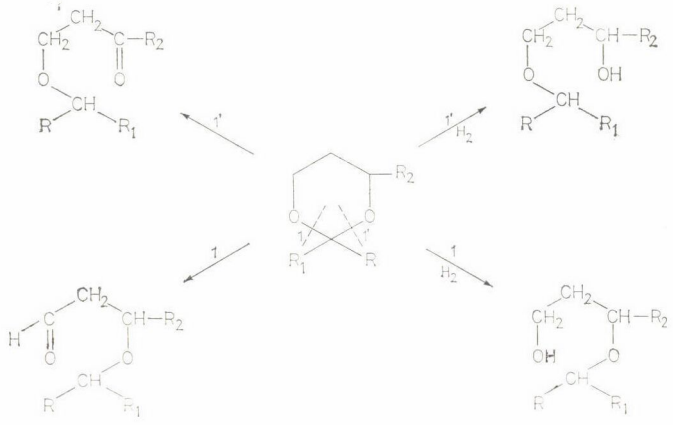
A második csoportba sorolt gyűrűs formálok bomlási hőmérséklete, stabilitása nagyobb a gyűrűs acetálokénál. A magasabb hőmérséklet pedig a fragmentációs folyamatoknak kedvez. Itt nemcsak a primer folyamatokra gondolunk, hanem a másik három elsődleges folyamatot követő szekunder változásokra is, amelyek az ábrán látható módon ugyanazon fragmentumok képződéséhez vezetnek. A primer és a szekunder folyamatok arányát nem vizsgáltuk. Az ide tartozó gyűrűs formálok Pt/T-katalizátoron, hidrogén jelenlétében történő átalakulására a fragmentációs folyamatok a jellemzőbbek. Ezek során, elvben formaldehid vagy metanol eliminációjával vagy egyéb másodlagos folyamatok révén, kiindulási dioxánnál eggyel alacsonyabb szénatomszámú oxovegyületek és alkoholok képződnek. Együttes mennyiségük 10—60% között változik a hőmérséklettől és a gyűrűn levő szubsztituensek minőségétől, helyétől és számától függően. A fragmentációs folyamatok mellett, ezen gyűrűs formálok észterekké történő izomerizációja is jelentős (8—20%), bár a keletkező formiátok másodlagos átalakulása nagy mértékben csökkenti az észlelhető észterek mennyiségét. Ugyanis a hangyasav észterek — és főképpen a hangyasav szekunder alkoholokkal képzett észterei — az alkalmazott kísérleti körülmények között labilis vegyületek, amint az az egyes formiátokkal — az 1,3-dioxánokkal azonos körülmények között — végzett kísérleteinkből is jól látható (16. ábra). A 2. és a 16. ábrák összevetéséből jól látható, hogy a 2-butil-formiát bomlása gyorsabb a 4-metil-1,3-dioxánénál. A sémán vázolt másik két folyamat a formálok esetében alárendelt jelentőségű: 1,3-diol-monoétereket a reakciótermékek között csak nyomokban lehet találni, s a β-metoxi-propionaldehid maximális mennyisége is csupán $\sim 1\%$.



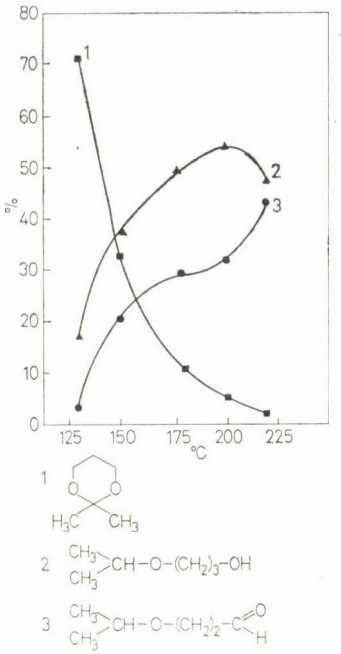
16. ábra. Különböző észterek konverziójának változása a hőmérséklet függvényében, Pt/T-katalizátoron

Ketáltípusú 1,3-dioxánok átalakulása

A kísérleti adatok [2, 4] alapján megállapított fő reakcióirányokat az alábbi képletsorban foglajuk össze:



A gyűrűs ketálok Pt/T-katalizátoron, hidrogén jelenlétében történő átalakulására a C-2-O kötések hasadásával járó izomerizációs folyamat és a hidrogenolízis jellemző. E két folyamat a β-alkoxi-oxo-vegyületek, ill a megfelelő 1,3-diol-monoéterek képződéséhez vezet. Az *1* és *1'*-vel jelölt folyamatok egymáshoz viszonyított nagyságának részletes vizsgálatával, ill. az azt befo-



17. ábra. A termékösszetétel változása a 2,2-dimetil-1,3-dioxán Pt/T-katalizátoron történő átalakulása során

lyásoló tényezők megállapításával nem foglalkoztunk. A 17. ábrán egy modellvegyület, a 2,2-dimetil-1,3-dioxán két főtermékké — 3-izo-propoxi-propionaldehiddé és 3-izo-propoxi-propanollá — történő konverzióját ábrázoltuk a hőmérséklet függvényében.

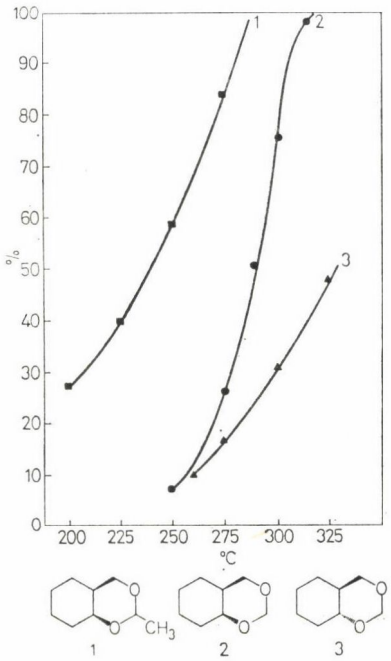
Az 1,3-dioxánok vizsgált képviselői (gyűrűs ketálok) viszonylag már alacsony hőmérsékleten nagyfokú reakciókészséget mutatnak. A C-2-helyzetben nyílt szénláncú szubsztituenseket tartalmazó vegyületek a könnyebb deformálhatóság folytán reakcióképesebbek (konverzió 220 °C-on 90%) a gyűrűs helyettesítőket tartalmazókkal szemben (konverzió 250 °C-on 60%). A ciklohexanon gyűrűs ketáljai reakcióképesebbek a ciklopentanon azonos származékainál, ami a két gyűrű térszerkezeti sajátosságaiban rejlő különbségekkel kellően értelmezhető. A kevésbé stabilis axiális C-O kötés hidrogenolízise nagyobb sebességgel játszódik le, ezért a hidrogenolízis reakciókörül-

ményei között a ciklohexanon-ketálok a reakcióképesebbek. A dioxángyűrű C-2-szubsztituenseinek ciklikus szerkezete a reakcióirányokra nincs lényeges hatással.

Az a kísérleti tény, hogy az 1,3-diolok ciklikus ketáljai platinakatalizátoron, hidrogén jelenlétében nagyfokú reakciókészséget mutatnak, a reakció preparatív hasznosítására hívja fel a figyelmet. A dioxánok hidrogenolízisére vonatkozó irodalmi adatok ugyanis magas nyomások (> 100 atm) alkalmazásáról számolnak be.

Cisz- és transz-1,3-dioxa-dekalin homológok átalakulása

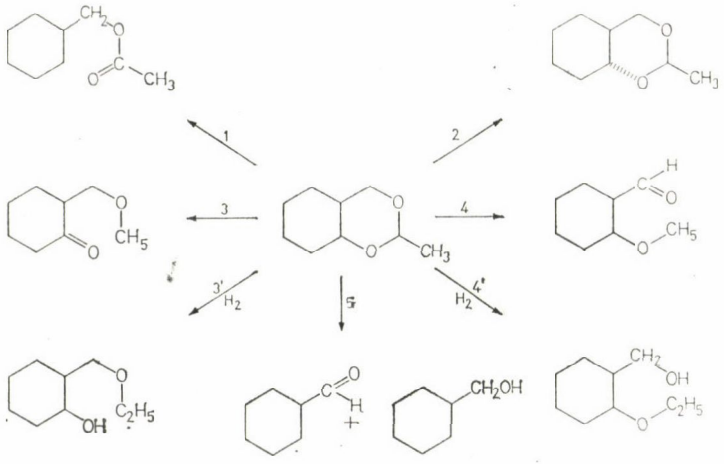
A cisz- és transz-1,3-dioxa-dekalin homológok vizsgálata útján lehetőség nyílt az 1,3-diol-formálok, -acetálok és -ketálok geometriai izomerjei reakciókészségének, valamint a már ismertetett kémiai átalakulások sztereokémiájának tanulmányozására [7]. Ezek a kísérleti megfigyelések egyúttal a folyamatok mechanizmusának megismeréséhez is adatokat szolgáltatnak. A formálokra, az acetálokra és a ketálokra az előzőekben már ismertetett átalakulási irányok jellemzőek az 1,3-dioxa-dekalin származékaira is, a következő kiegészítésekkel. A cisz-izomérek reakciókészsége jelentősen nagyobb a transz-izomerekénél (18. ábra).



18. ábra. 1,3-Dioxa-dekalinok Pt/T-katalizátoron végbemenő konverziójának változása a hőmérséklet függvényében

A korábbiakban tárgyalt négy fő átalakulási irányon kívül az 1,3-dioxa-dekalinnál, valamint a 2-metil-1,3-dioxa-dekalinnál a cisz-transz izomerizáció is megfigyelhető. E jelenséget a dekalin Pt/T-katalizátoron, hidrogén jelenlétében történő átalakulásának vizsgálata során is tapasztaltuk.

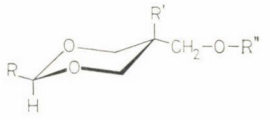
Az átalakulási irányokat a cisz-2-metil-1,3-dioxa-dekalin esetében a következő sémán mutatjuk be:

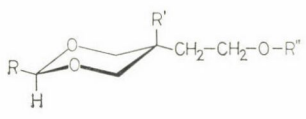


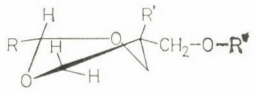
A sémán vázolt reakcióirányok relatív nagysága pl. 254 °C-on (konverzió 60%) a következő: *1* reakcióirány 40%, *5* reakcióirány 25%, *3* + 3' + *4* + *4*' reakcióirányok 25%, 2 reakcióirány 10%. A másik, elvileg lehetséges észterképződést nem észleltük. A transz-1,3-dioxa-dekalin és a transz-2-metil-1,3-dioxa-dekalin a cisz-izomerekénél jelentősen kisebb reakciókészsége az észterképződési reakció minimálisra való csökkenésében is megnyilvánul. A 2,2-dimetil-1,3-dioxa-dekalinok esetében csak a *3,3*' és *4,4*'-reakcióirányok figyelhetők meg. A C-2-O-kötés hasadásával induló folyamatok igen nagy sebességgel mennek végbe. A cisz- és a transz térszerkezetű izomerek reakciósebessége között nincs lényeges különbség.

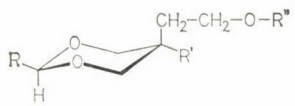
Sztereoizomer 5-alkoxi-alkil-1,3-dioxánok átalakulása

A vizsgált térizomer 5-alkoxi-alkil-1,3-dioxánok egy része — az eddigi szerkezetvizsgálatok alapján — különböző konformációjú térizomer, a vegyületek másik csoportjában az izomérek azonos konformációjú vegyületek, nevezetesen szimmetriás szék konformációban levő térizomérek:









R	CH_3	$i\text{-}C_3H_7$
R'	C_2H_5	C_2H_5
R"	$i\text{-}C_3H_7$	$i\text{-}C_3H_7$

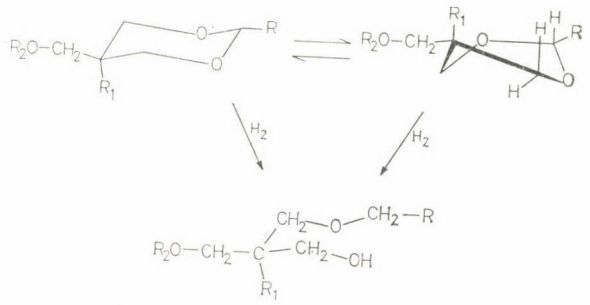
R	CH_3	$i\text{-}C_3H_7$	CH_3
R'	CH_3	C_2H_5	$i\text{-}C_3H_7$
R"	CH_3	CH_3	C_2H_5

A vizsgált vegyületek térszerkezetének megállapítása dipolmomentumuk mérése, valamint IR- és NMR-spektrumaik tanulmányozása alapján történt (összefoglalva [19]-ban).

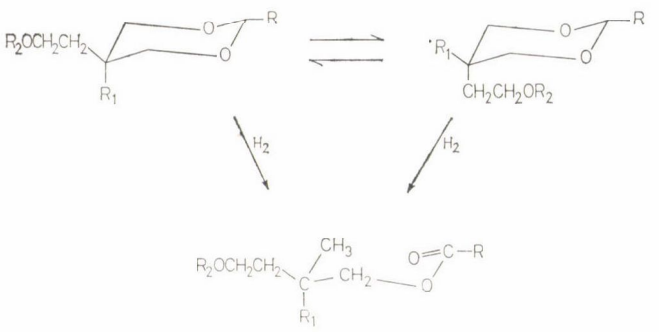
A vegyületek átalakulási sebességét nézve megállapítható, hogy a transz-izomérek stabilabbak a cisz-izoméreknél. E megállapítás főképpen a különböző konformációban levő térizomerekre jellemző, az azonos konformációjú térizomerek esetében — érthetően — ez a stabilitásbeli különbség kevésbé szignifikáns.

Az 5-alkoxi-alkil-1,3-dioxánok Pt/T-katalizátoron, hidrogén jelenlétében tapasztalt fő átalakulási irányai: [8]: észterek képződésével járó izomerizáció, az izomérek egymássá történő átalakulása (konfigurációs izomerizáció), hidrogenolízis a megfelelő triol-diéterekké, fragmentáció.

A különböző konformációjú térizomerpárok átalakulására a hidrogenolízis és az izomerek egymássá történő izomerizációja a jellemző reakcióirányok. Észterképződés nem figyelhető meg:



Az azonos konformációban, nevezetesen székkonformációban levő térizomerpárok esetében fő folyamat az észterképződéssel járó izomerizáció. Megjegyzendő, hogy a térizomérek egymássá történő izomerizációja itt is végbemegy:



E vegyületeknél az alkoxi-észterek képződését eredményező primer folyamatot — magasabb hőmérsékleten, vagy nagyobb kontaktidő esetén — az éterkötések hidrogenolízise, mint szekunder folyamat kíséri. Megfigyelhető volt a β-alkoxi-csoport hidrogenolízisével járó termékek képződése is.

E vegyülettípusok átalakulásának vizsgálata során tehát érdekes sztereoszelektív katalitikus folyamatokat ismertünk fel, amelyek egyúttal értékes adatokat szolgáltatnak a dioxánok átalakulása mechanizmusának tanulmányozásához is.

A különböző konformációjú térizomérek retenciós ideje közötti lényeges különbség a gáz-folyadék kromatográfiának a konformációs analízisben történő alkalmazhatóságára hívja fel a figyelmet.

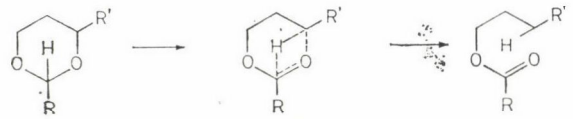
Az 1,3-dioxa-cikloalkánok platinakatalizátoron történő átalakulásának mechanizmusa

Kísérleti munkánk során számos vegyület esetén bizonyítottuk, hogy az öt- és hattagú gyűrűs acetálok Pt/T-katalizátoron, hidrogén jelenlétében igen jól hozammal észterekké izomerizálódnak. Amennyire meglepő, hogy az átalakulás szelektív az 1,3-dioxolánoknál, legalább annyira különös, hogy a gyűrűs acetálok homológ sorában az 1,3-dioxepánoknál és az 1,3-dioxokánoknál elmarad az észterképződéssel járó izomerizáció és helyette a C-2-O kötés felnyílásával járó izomerizáció és hidrogenolízis játszódik le. Hasonló körülmények között a nyílt láncú acetálok átalakításánál sem figyelhető meg észterképződés.

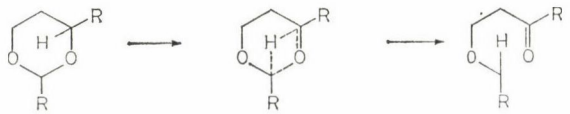
Folyadékfázisban a gyökös lefutású reakciók körülményeinek eleget tevő feltételek mellett (*UV*-fény, peroxidok jelenléte) az öt- és hattagú gyűrűs, ill. a nyílt láncú acetálok is észterek képződésével járó átalakulást szenvednek [20—27], a szelektivitás a kontakt katalitikus izomerizáció szelektivitásánál azonban lényegesen rosszabb. Korábban feltételeztük, hogy hasonló körülmények között az 1,3-dioxepánok is analóg átalakulásra késztethetők.

Ezen vizsgálataink ebből a szempontból eredménytelenek, ugyanis az 1,3--dioxepánok hasonló kísérleti körülmények között polimerizálódtak. Találhatók közlemények az 1,3-dioxánok gőzfázisú, termikus izomerizációjára vonatkozóan is, ahol észterek keletkezéséről számolnak be [28—30]. Bár a felsorolt esetek egy részében a C-4-O-kötések kettőskötéssel vannak konjugációban (allil típusú konjugáció), ennek ellenére a reakció mechanizmusát tárgyaló szerzők kivétel nélkül a C-2-atom gyökös típusú hidrogénvezetésével adják meg a reakció kezdő lépését. Végső soron az észterré történő izomerizáció elmaradása Pt/T-katalizátoron az 1,3-dioxepánok, az 1,3-dioxokánok, valamint a nyílt szénlácú acetálok esetében arról tanuskodhat, hogy a szubsztrátum szerkezete a lejátszódó folyamatok irányát egy vegyülettípuson belül is meghatározhatja.

Az 1,3-dioxa-cikloalkánok Pt/T-katalizátoron tapasztalt kétfajta izomerizációs átalakulásának intramolekuláris jelleget tulajdonítva, mindkét folyamat 1,3-hidrogén—vándorlásnak tekinthető, s formailag értelmezhető a multiplett elmélet [31] dublett-mechanizmusa szerint. Az észterképződés esetén a H-atom C-2-atomról a C-4-atomra megy át négytagú átmeneti állapoton át$_4$



Az alkoxi-oxo-vegyületek képződése esetén a hidrogénátmenet iránya a fentivel ellentétes:



A fentiek alapján — tehát csupán formailag nézve a változásokat — Balandin osztályozása szerint [31] a két folyamat a II K_{17HC}^{3CO} indexű reakciók közé sorolható.

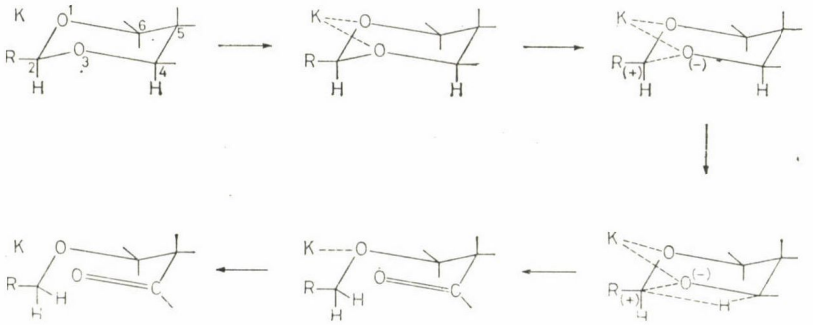
Eddigi kísérleti megfigyeléseink azonban ellentmondanak a két izomerizációs folyamat hasonló típusú mechanizmus szerinti lefutásának. Ugyanis az alkoxi-oxo-vegyületek képződése nagy valószínűséggel a fentiek szerinti intramolekuláris jellegű, az észterek keletkezése az eddigi vizsgálatok alapján azonban intermolekuláris mechanizmusú folyamatnak tűnik.

A folyamat termodinamikai hajtóerejéről (a megfelelő észterek, főképpen azonban a gyűrűs acetálok stabilitásáról) csak viszonylagos, kvalitatív jellegű adatok állnak rendelkezésre. Ezek szerint az észterek nagyobb állandóságot mutatnak hőbomlásuk ill. kontakt katalitikus átalakításuk során, mint a gyűrűs acetálok [32]. Így feltételezhető, hogy kontakt katalitikus

átalakulásaikban döntően nem energetikai, hanem a gyűrűk térszerkezetével szorosan összefüggő, tehát geometriai okokra visszavezethető adszorpciós gátlások akadályozzák az egyébként reakcióképes 1,3-dioxepánok és 1,3--dioxokánok észterekké történő izomerizációjához szükséges átmeneti komplex létrejöttét. Az 1,3-dioxa-cikloalkánok átalakulása során tapasztalt folyamatok mechanizmusát illetően további többirányú komplex kísérletekre van szükség. A platina felületén jelenlevő nagy mennyiségű kemiszorbeált hidrogén bonyolult felületi átalakulásokban vehet részt és véleményünk szerint a legtöbb esetben az határozza meg a folyamatok mechanizmusát. Hélium atmoszférában, Pt/T- és Pt/T-katalizátorokon ugyanis az észterré történő izomerizáció elmarad és más, főképpen fragmentációs folyamatok játszódnak le.

Az alkoxi-oxo-vegyületek képződésének mechanizmusa

Az 1,3-dioxánok, -dioxepánok és -dioxokánok platinakatalizátorokon történő átalakulásának vizsgálata során alkoxi-oxo-vegyületek képződését észleltük az acetálok és a ketálok esetében. Bár a folyamat mechanizmusára vonatkozóan elvileg több megoldás kínálkozik, az alkoxi-oxo-vegyületek képződése a korábbiakban általunk is részletesen ismertetett [13] Rondestvedt-féle mechanizmussal [33] megfelelően értelmezhető. Kísérleti adataink alapján tehát az alkoxi-oxo-vegyületek képződését a Pt/T-katalizátor elektrofil-karakterű aktív helyeinek kell tulajdonítani és így intramolekuláris mechanizmus szerint 1,3-hidrid-anion vándorlás útján lehet értelmezni:



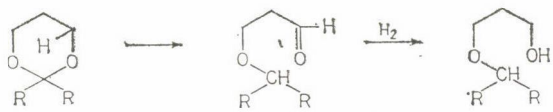
Egyes diol-monoéterekkel és alkoxi-oxo-vegyületekkel — a megfelelő dioxa--cikloalkánokkal azonos kísérleti körülmények között — folytatott vizsgálatok eddigi eredményei a C-2-O kötés hasadásával járó két folyamat — alkoxi--oxo-vegyületek, ill. diol-monoéterek képződése — párhuzamos lefutására engednek következtetni. Egyébként az alkoxi-oxo-vegyületek képződésével járó izomerizációs átalakulás primer folyamat jellegét bizonyítja, hogy viszonylag olyan alacsony hőmérsékleten is megfigyelhető, amikor a diol-monoéterek dehidrogéneződése még nem megy végbe. Intramolekuláris karakterét igazolja, hogy hidrogén távollétében is lejátszódik, valamint az, hogy ammónia jelen-

léte inhibeálja az izomerizációt, szemben a másik két főfolyamattal (hidrogenolízis, észterképződés). Ez utóbbi kísérleti adatok egyúttal arra is utalnak, hogy ezen izomerizációs változás létrejötte a Pt/T-katalizátor elektrofil karakterű aktív helyeinek tulajdonítható. Megjegyzendő egyúttal, hogy Pt/T-katalizátoron az 1,3-dioxánok β-alkoxi-oxo-vegyületekké történő izomerizációja nem figyelhető meg, ami ugyancsak a fentieket támasztja alá.

Az 1,3-dioxa-cikloalkánok hidrogenolizise

Kísérleti munkánk során megállapítást nyert, hogy a hét- és nyolctagú 1,3-dioxa-cikloalkánok acetál típusú származékai, valamint a hattagú gyűrűs ketálok az impulzustechnika általunk alkalmazott kísérleti körülményei között igen könnyen hasadnak hidrogén hatására Pt/T-katalizátoron.

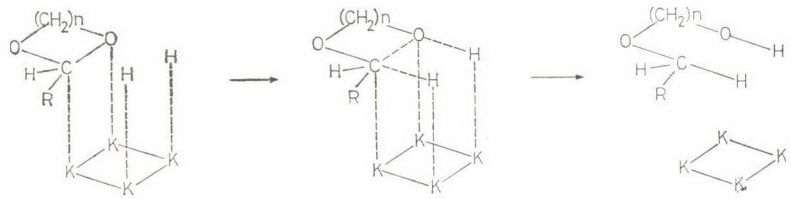
A hidrogenolízis folyamatának érhetően intermolekuláris és feltélenül primer jelleget kell tualjdonítani, noha elméletileg a diol-monoéterek keletkezése konszekutív folyamatok révén, nevezetesen az átmeneti termékként képződő alkoxi-oxo-vegyületek hidrogénezése útján is magyarázható:



Figyelembe véve azonban az előbb elmondottakat, amelyek a két folyamat párhuzamos jellegére utalnak, és azt, hogy egyes esetekben a hidrogenolízis olyan alacsony hőmérsékleten is végbemegy, ahol az alkoxi-oxo-vegyületek képződésével járó izomerizáció egyáltalán nem játszódik le, egyértelmű a diol-monoéterek képződésével járó hidrogenolízis primer volta.

A hidrogenolízis nagy sebessége kis aktiválási energiára utal (kísérleti eredményeink alapján $\sim$ 4 Kcal/mól), szemben a C-H kötések hasadásával járó izomerizációs folyamatokkal, amelyek aktiválási energiája jelentősen nagyobb (18—20 kcal/mól), ezért végbemenetelük hőmérsékleti optimuma magasabb hőmérsékleteknél van.

A hidrogenolízis mechanizmusára vonatkozó hipotézisek közül legvalószínűbbeknek azok tekinthetők, amelyek a szubsztrátummolekula egy- vagy kétpontos adszorcióját és a két kemiszorbeált hidrogénatom egyidejű, vagy egymás utáni felvételét tételezik fel. Az egyik lehetőséget az alábbi sémán szemléltetjük:



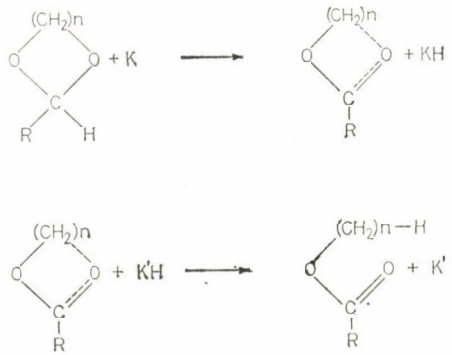
Az 1,3-dioxa-cikloalkánok észterré történő izomerizációjának mechanizmusa

Kísérleti adataink szerint az 1,3-dioxa-cikloalkánok közül főképpen azok az öt- és hattagú acetálok izomerizálódnak könnyen észterekké — Pt/T-katalizátoron, hidrogén jelenlétében —, amelyek térszerkezete lehetővé teszi az „egész gyűrű" adszorpcióját. Az 1,3-dioxolánok boríték- vagy félszék-, az 1,3-dioxánok szék-konformációja egyaránt lehetővé teszi, hogy az oxigénatomok melletti szénatomok — mint a reakcióban érintett centrumok — egy síkban helyezkedjenek el, kitüntetett irányú adszorbciónál a katalizátor képzeletbeli síkjával párhuzamosan. A fenti konformációk esetén a C-2-H, a C-4-H és a C-6-H atomok axiális oreintációjúak. Ez a állapot lehetővé teszi a C-2-H kötés disszociatív kemiszorpcióját, ami az észterképződés feltétele véleményünk szerint. A torzított konformációjú hattagú, valamint a hét- és a nyolctagú gyűrűrendszerek könnyű, flexibilis alakváltozása nem kedvez a fentebb említett rögzített szerkezetű adszorbciós állapot kialakulásának, aminek az észterképződés elmaradása a következménye.

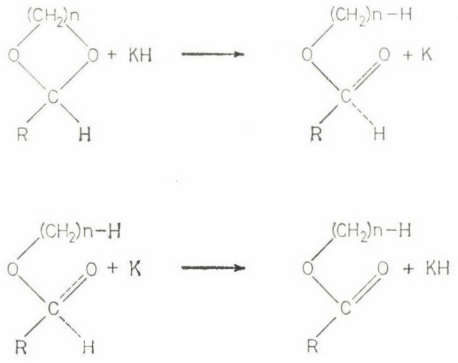
Az átalakulások sztereokémiájának értelmezésénél figyelemre méltó kísérleti tény, hogy transz-1,3-dioxa-dekalinnál, tehát ekvatoriális C-H-anelláció esetén, az észterképződés gátolt folyamat.

Már említettük, hogy az észterképződési folyamat mechanizmusa a dioxánok alkoxi-oxo-vegyületek képződésével járó izomerizációjának mechanizmusától — amelynek az eddigi kísérleti adatok alapján intramolekuláris jelleget tulajdonítottunk — alapvetően eltér, hiszen azonos külső behatásokra a két izomerizációs folyamat különböző módon reagál: hélium vivőgáz áramban az észterképződési folyamat nem játszódik le, ammónia jelenléte nem inhibeálja; más, hidrogént kemiszorbeálni képes katalizátorokon, mint pl. Rh/T, ugyancsak lejátszódik, Cu/Al katalizátoron viszont nincs észterképződés. Az észterré történő izomerizáció kísérleti adataink alapján tehát a katalizátoron szorbeált hidrogén részvételével valósul meg. Erre több reakcióséma írható fel, amelyek közül két, lényegileg különböző lehetőség a következő:

A C-2-H kötés hasadásával induló folyamatot a szorbeált hidrogen C-4-re történő bekötődése zárja le, ami a megfelelő észter képződését eredményezi:



Avagy a katalizátoron szorbeált hidrogén C-4-atomnál nyitja a gyűrűt, s a képződő átmeneti állapot stabilizálódása pl. a C-2-atom hidrogénjének lehasadása útján — észterképződés közben — történik;



A felvázolt két mechanizmus érvényességének részletes vizsgálata (izotópnyomjelző technika-, *IR*-technika alkalmazásával) folyamatban van.

Ami a szubsztrátummolekulák adszorpcióját illeti, annak olyannak kell lennie, hogy kedvezőtlen legyen a hidrogenolízis számára, azaz az oxigénatomok nem lehetnek közel a katalizátor felületéhez. Kinetikai adatok hiányában természetesen nem lehet megmondani, hogy milyen részfolyamatok ill. az átalakulásnak milyen lépése tekinthető sebességmeghatározónak, az azonban látszik, hogy a gyűrűs acetálok molekulájának térszerkezete, valamint a szubsztituensek térbeli elhelyezkedése jelentősen befolyásolják az átalakulások irányát. A dioxepánoknál az izomerizáció elmaradása, a térizomer dioxa-dekalinok reakcióképessége közötti nagymértékű különbség, valamint a különböző konformációjú térizomérek viselkedése egyértelműen bizonyítja a sztérikus tényezők szerepét.

Az 1,3-dioxa-cikloalkánok reakciókészsége szempontjából ki kell emelni a C-2- és a C-4-atomok szubsztituenseit, hiszen azok közvetlenül hatnak az átalakulásban felhasadó C-O- és C-H-kötésekre, amelyek kötéserőssége fontos szerepet játszik az átalakulások irányában és sebességében. Formálok esetében a C-2-atomon elhelyezkedő H-atomok kevésbé mozgékonyak, aminek kisebb reakcióképesség a következménye. A C-2-atomon levő alkilcsoportok pozitív induktív hatásuk sorrendjében segítik elő a dioxánok átalakulását. A szubsztituensek azonban nemcsak a C-2-H kötés erősségének gyengítésével segítik elő annak hasadását s ennek következtében az észterré történő izomerizációt, hanem a molekula adszorpciójának irányára gyakorolt hatásuk révén is. Hasonló módon értelmezhető a C-4-atomon levő szubsztituenseknek a dioxánok átalakulási sebességére és irányára gyakorolt hatása. A C-4-en levő szubsztituensek ugyanis a C-4-O-3 kötés erősségét befolyásolják. Ebből következően a 4-mono-szubsztituált 1,3-dioxánok átalakulásában a primér

alkoholok észterei képződésének sebessége nagyobb, mint a C-6-O-1 kötés hasadásával képződő szekunder alkoholok észtereinek keletkezése.

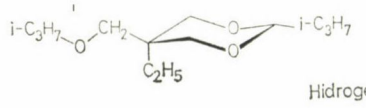
Leggyorsabb a C-2-fenil-csoportot tartalmazó gyűrűs acetálok átalakulása, ami egyrészt a molekula speciális szerkezeti sajátosságából következik — az aromás gyűrű konjugációban van a C-2-O-kötéssel — másrészt a fenilcsoport adszorpciókészségéből adódik. T. i. a fenilcsoport jelenléte olyan szerkezetű átmeneti állapotokat eredményezhet, amelyek a C-2-O kötés hasadásának és ezáltal a megfelelő diol-monoéter és az alkoxi-oxo-vegyület képződésének kedveznek. Hasonló módon értelmezhető a C-4-atomon levő fenilcsoportnak az észterképződésre gyakorolt sebességnövelő hatása.

A szubsztituensek meghatározó szerepét az 1,3-dioxánok esetén megfigyelt formál < acetál ≪ ketál reakciósebességi sorrend, valamint az ezt befolyásoló különböző reakcióirányok szemléltetik legjobban.

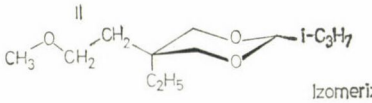
Noha a különböző konformációjú térizomérekkel végzett vizsgálatok még csak kezdeti stádiumban vannak, hiszen a katalizátorok hatására lejátszódó folyamatok mechanizmusának megállapítása számos rész-célkitűzés megoldását igényli, úgy gondoljuk, hogy a már most rendelkezésre álló eredmények is lehetővé teszik a végbemenő folyamatok szemléletes értelmezését.

Az 1,3-dioxa-cikloalkánok Pt/T-katalizátoron, hidrogén jelenlétében történő átalakulásának értelmezése azoknak a legalapvetőbb tényezőknek a megállapítását teszi szükségessé, amelyek a két párhuzamos fő folyamat — a hidrogenolízis és az észterekké történő izomerizáció — végbemenetelére hatással vannak.

A két fő reakció lejátszódásának a molekula szerkezetére visszavezethető okai igen szemléletesen jelentkeznek pl. I és II modell-vegyületeknél:



Hidrogenolízis

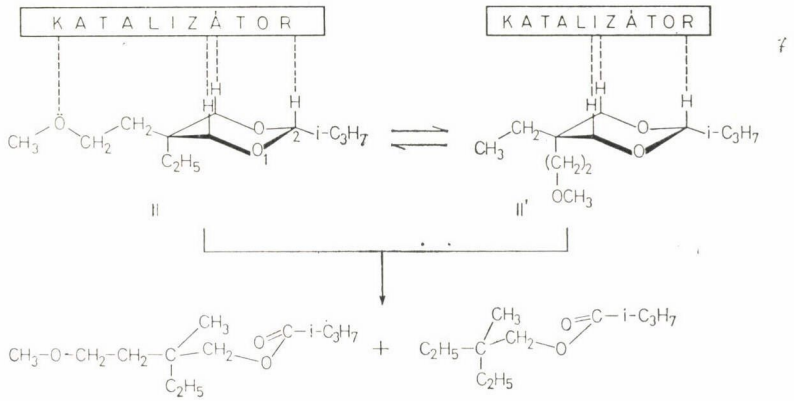


Izomerizáció

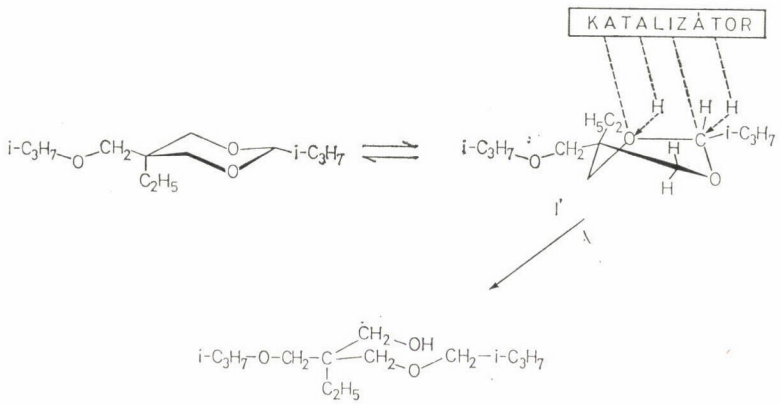
Egy közelítőleg azonos Pt/T-katalizátoron, hidrogén vivőgáz áramban kapott kísérleti adatok szerint I-nél ugyanis nagy szelektivitással hidrogenolízis, II-nél pedig észterképződés történik. Véleményünk szerint az eltérő viselkedés arra vezethető vissza, hogy a két molekula — az eltérő térszerkezetből adódóan — teljesen más geometriai elrendeződésben kemiszorbeálódik a katalizátor felületén.

A II a dioxángyűrű axiális hidrogénjei mentén kötődhet a felülethez. A molekula ezen fekvését az 5-β-alkoxi-csoport — az oxigénatom kötetlen

elektronpárja révén — elősegítheti. A molekula ilyen helyzetű adszorpciója a hidrogenolízis valószínűségét csökkenti azáltal, hogy a dioxángyűrű C-2-, O-1- és O-3-atomjait a katalizátor felületétől távol tartja. Ugyanakkor a C-2-H kötés hasadása révén elősegíti az észterré történő izomerizációt. A II fentiekben említett, orientális adszorpicóját az észterképződés mellett az a kísérleti tény is valószínűsíti, hogy ti. az ekvatoriális 5-β-alkoxi-csoportot tartalmazó vegyületek esetén — az 5-α-alkoxi-szubsztituenst tartalmazó vegyületekkel szemben — a β-alkoxi-csoport hidrogenolízisével járó termékek képződése is megfigyelhető volt:



Az I molekula II-höz hasonló típusú adszorpcióját két tényező is hátráltathatja. Egyrészt az aszimmetriás csavart kád konformációjú izomérré történt konfigurációs izomerizációja (amely kísérleteink alapján, valamint az aliciklusos szénhidrogének esetén tapasztalt hasonló jellegű átalakulások főbb reakciókinetikai paramétereinek [34] ismeretében is igen gyors folyamat), másrészt a transz-lefutású oldallánc felületi rögzítő hatásának hiánya. A molekula valószínűleg a C-2-O kötés mentén adszorbeálódik, aminek következménye a molekula hidrogenolízise:



A konfigurációs izomerizáció értelmezése

Vizsgálataink megkezdése előtt nem találtunk olyan irodalmi adatokat, amelyek az 1,3-dioxa-cikloalkánok konfigurációs izomerizációjának felismeréséről számoltak volna be. A közelmúltban azonban két kutatócsoport — Eliel és munkatársai [35], valamint Bogatszkij és munkatársai [36] — arról számolt be, hogy elektrofil katalizátorok jelenlétében lejátszódik az 1,3-dioxánok konfigurációs izomerizációja. Eme átalakulást a fentiektől lényegesen más körülmények között, nevezetesen Pt/T-katalizátor hatására váltottuk ki. A konfigurációs izomerizáció folyamatában ugyancsak a kemiszorbeált hidrogénnek kell meghatározó szerepet tulajdonítani: hidrogén távollétében ugyanis — egyébként hasonló kísérleti körülmények között — nem figyelhető meg ezen izomerizációs változás lejátszódása. Az izomerizáció létrejöttét a C2-atomon hidrogén hatására bekövetkező konfigurációváltozásnak tulajdonítjuk, így — főként alacsony hőmérsékleten — az S_N2-reakciókhoz hasonlóan értelmezhetjük. Természetesen az izomerizáció folyamatában a C-2-atom tetraéderes orientációja deformálódik.
E mechanizmus mellett szól a folyamat viszonylag alacsony aktiválási energiája is (6—8 Kcal/mól).

Analóg módon játszódik le az izomerizáció ellentétes irányban, azaz az aszimmetriás csavart kád konformációjú térizomer izomerizációja is. Végső soron a két térizomer között egyensúly állhatna be, ha arra más, konszekutív folyamatok — jelen esetben az észterré történő izomerizáció vagy a hidrogenolízis — nem lennének hatással.

A cisz-1,3-dioxa-dekalin → transz-1,3-dioxa-dekalin izomerizációs folyamat mechanizmusa az előzőektől — érthetően — lényegesen eltér, hiszen a két hatos gyűrű anellációjában is történik változás. Az izomerizáció eltérő jellege abban is megnyilvánul, hogy — szemben az előzőekkel — az ellentétes irányú folyamat, tehát a transz-2-metil-1,3-dioxa-dekalin valamelyik cisz izomerré történő átalakulása, nem volt megfigyelhető. Az e téren végzendő újabb vizsgálatoknak további térizomérek elkülönítésére, másrészt ezen térizomérek Pt/T-katalizátoron történő átalakulásának vizsgálatára kell irányulniok. Indokolt a konfigurációs izomerizáció előzőekben vázolt mechanizmusának vizsgálata is; az izomerizáció létrejöttében ugyanis nem feltétlenül szükséges a szubsztrátummolekula többpontos adszorpciója.

Az 1,3-dioxa-cikloalkánok Pt/T-katalizátoron tapasztalt eddigi kísérleti eredményeit az alábbiakban összegezzük.

A vegyületek szerkezete és a kísérleti körülmények által meghatározott reakcióirányokat és azokat befolyásoló főbb paramétereket ismertünk fel. Az alkoxi-oxo-vegyületek képződését a Pt/T-katalizátor elektrofil karakterű aktív helyeinek tulajdonítjuk és intramolekuláris mechanizmus útján értelmezzük.

A hidrogenolízis, az észterképződés és a konfigurációs izomerizáció létrejöttében a platinakatalizátor és a rajta levő hidrogén szerepét hangsúlyoztuk, a folyamatok mechanizmusa így valószínűen intermolekuláris jellegű.

A szubsztrátummolekulák szerkezetéből adódó, a fő folyamatokat befolyásoló olyan tényezőket ismertünk meg, mint a gyűrűk tagszáma, a szubsztituensek minősége, száma, helyzete, konfigurációja, a szubsztrátummolekula adszorpciójának iránya, a szubsztrátummolekula kötéseinek kötéserőssége stb. A mechanizmus részleteinek megismerése érdekében a katalizátor-hidrogén-szubsztrátum rendszer különböző módszerekkel történő komplex vizsgálatára lenne szükség [37].

Összefoglalás

Az összefoglaló közlemény az 1,3-dioxa-cikloalkánok (mintegy 60 vegyület) platinakatalizátoron lejátszódó izomerizációjának és hidrogenolízisének, valamint e folyamatok mechanizmusának kísérleti eredményeit összegzi; a vegyületek szerkezete és a kísérleti körülmények által meghatározott új reakcióirányokat és az azokat befolyásoló főbb paramétereket ismerteti.

Summary

The comprehensive report summarizes the experimental results of the isomerization and hydrolysis of 1,3-dioxacycloalkanes (about 60 compounds) taking place on Pt catalyst, and those of the mechanism of these procedures. The new directions of reactions determined by the structure of the compounds and the experimental conditions, and the main parameters influencing them are also reviewed.

IRODALOM

1. APJOK, J., BARTÓK, M., KARAHANOV, R. A., SUJKIN, N. I.: Izv. AN SZSZSZR Szer. Him. **1968,** 2357.
2. APJOK, J., BARTÓK, M., KARAHANOV, R. A., KOVÁCS, K.: Acta Phys. et Chem. Szeged **14,** 99 (1968).
3. APJOK, J., BARTÓK, M., KARAHANOV, R. A.: Acta Phys. et Chem. Szeged **16,** 39 (1970).
4. APJOK, J., BARTÓK, M., KOVÁCS, K.: Acta Chim. Hung. **69,** 445 (1971).
5. BARTÓK, M., APJOK, J., KARAHANOV, R. A., KOVÁCS, K.: Acta Chim. Hung. **61,** 315 (1969).
6. APJOK, J., BARTÓK, M., KARAHANOV, R. A., KOVÁCS, K.: Acta Phys. et Chem. Szeged **15,** 141 (1969).
7. APJOK, J., BARTÓK, M.: Acta Phys. et Chem. Szeged **17,** 55 (1971).
8. BARTÓK, M., BOGATSZKIJ, A. V., APJOK, J., GREN' A. I.: MKE Vegyészkonferencia, 1973. aug. 22—24, Pécs. Előadásvázlatok 142. old.
9. APJOK, J., BARTÓK, M.: Acta Chim. Hung. **72,** 281 (1972).
10. ARUNDALE, E., MIKEZKA, L. A.: Chem. Rev. **51,** 505 (1952).
11. KREMER, C. B., ROCHEN, L. K.: Heterocyclic compounds **6,** 35—58 (1956). (Szerk.: ELDERFIELD, R. C., Wiley, New York).
12. BOGATSZKIJ, A. V., GARKOVIK, N. L.: Uszpehi himii **37,** 351 (1968).
13. APJOK, J., BARTÓK, M., KARAHANOV, R. A., SUJKIN, N. I.: Uszpehi himii **38,** 72 (1969).
14. PRINS, H. J.: Chem. Weekbl. **14,** 267, 932 (1917); J. Chem. Soc. **114,** 261 (1918).
15. APJOK, J., BARTÓK, M., KARAHANOV, R. A., SUJKIN, N. I.: Izv. AN SZSZSZR Szer. Him. **1968,** 2354.
16. BARTÓK, M., APJOK, J.: Szabadalmi bejelentés (előkészületben).
17. SUJKIN, N. I., BARTÓK, M., KOZMA, B.: Izv. AN SZSZSZR Szer. Him. **1967,** 153.

18. BARTÓK, M., FÉNYI, SZ.: Acta Phys. et Chem. Szeged **12,** 157 (1966).
19. BOGATSZKIJ, A. V., GREN', A. I., BARTÓK, M., APJOK, J.: MOLNÁR, A.: Khim. Geterocikl. soed. (Közlés alatt).
20. IKEDA, C. K., BRAUN, R. A., SORENSON, B. E.: J. Org. Chem. **29,** 286 (1964).
21. SEYFARTH, M. E., RIECHE, A., HESSE, A.: Chem. Ber. **100,** 624 (1967).
22. HUYSER, E. S., GARCIA, Z.: J. Org. Chem. **27,** 2716 (1962).
23. HUYSER, E. S., WANG, D. T.: J. Org. Chem. **29,** 2720 (1964).
24. KUHN L. P., WELLMANN, C.: J. Org. Chem. **22,** 774 (1957).
25. ELAD, D., YOUSSEFYEH, R. D.: Tetrahedron Letters **1963,** 2189.
26. RAHMANKULOV, D. L., ISZAGULJANC, V. I., KARAHANOV, R. A., ZLOTSZKIJ, S. S., BARTÓK, M.: Acta Phys. et Chem. Szeged **18,** 213 (1972).
27. RAHMANKULOV, D. L., KARAHANOV, R. A., ZLOTSZKIJ, S. S., BARTÓK, M., ISZAGULJANC, V. I.: Acta Phys. et Chem. Szeged **19,** 171 (1973).
28. WEISS, F., ISARD, A., BENSA, R.: Bull. Soc. Chim. France **1965,** 1358.
29. WEISS, F., ISARD, A., BONARD, G.: Bull. Soc. Chim. France **1965,** 2332.
30. YVERNAULT, T., MAZET, M., JUSTIN, J.: C. R. Acad. Sci., Ser. C **271,** 644 (1970).
31. BALANDIN, A. A.: Multipletnaja teorija kataliza, I.—III. köt. (MGU, Moszkva, 1963—1970); Szovremennoe szosztojanie multipletnoj teorii geterogennogo kataliza (Nauka, Moszkva, 1968).
32. BILGER, E. M., HIBBERT, H.: J. Amer. Chem. Soc. **58,** 823 (1936).
33. RONDESTVEDT, CH. S.: J. Amer. Chem. Soc. **84,** 3307, 3319 (1962).
34. BRAGIN, O. V., LIBERMAN, A. L.: Uszpehi himii **39,** 2122 (1970).
35. ELIEL, E. L., KNOEBER, M. C.: J. Amer. Chem. Soc. **90,** 3444 (1968).
36. SZAMITOV, JU. JU., BOGATSZKIJ, A. V., AGANOV, A. V.: Zsur. org. him. **4,** 1308 (1968).
37. TÉTÉNYI, P.: Magyar Tudomány **78,** 231 (1971).

Kémiai Közlemények 45. kötet 1976. p. 391–400

AZ ELEKTRONDIFFRAKCIÓ SZEREPE A VÍZ SZERKEZETÉNEK TANULMÁNYOZÁSÁBAN*

KÁLMÁN ERIKA

a kémiai tudományok kandidátusa

PÁLINKÁS GÁBOR

(MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, Budapest)

Érkezett 1975. március 26-án

Az anyag szilárd és gázfázisú vizsgálatában az elektrondiffrakciós módszer (ED) elterjedt, jelentősége közismert. Szilárdfázisban a kirstályok és amorf anyagok, gázfázisban a molekula szerkezetének vizsgálatára alkalmazzák.

A folyadékállapot szerkezetének tanulmányozása elektrondiffrakcióval azonban nehézségekbe ütközik és az a kevés munka, amely az irodalomban erre vonatkozólag található fémolvadékok és lassan párolgó, kisgőznyomású folyadékok vizsgálatára vonatkozik [1–3]. A gyorsan párolgó, nagytenziójú folyadékok szerkezetének ED vizsgálatára történtek ugyan kísérletek, de ezek nem vezettek kiértékelhető eredményre [4, 5]. A kísérleti nehézségek rögtön megérthetők, ha meggondoljuk, hogy a mintát az elektrondiffraktográf vákuumterében kell elhelyeznünk.

Kutatócsoportunknak 1973-ban sikerült új kísérleti technikát kialakítania [6–8], amellyel lehetővé vált nagy gőznyomású folyadékok, közöttük a víz szerkezetének elektrondiffrakciós vizsgálata.

Mi az ED jelentősége a folyadékok, speciálisan a víz szerkezetének vizsgálatában?

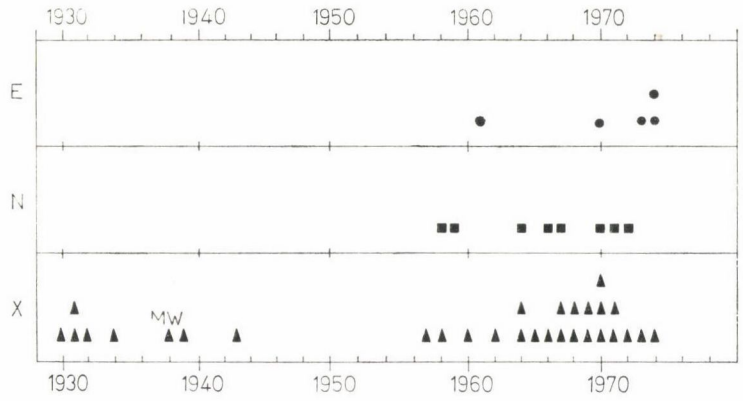
Több, diffrakciós módszerekkel foglalkozó kutató felvetette a kérdést, hogy a röntgen és a neutrondiffrakciós kísérletekhez képest milyen más, illetve több információt várunk az ED módszertől. A kérdés jogos, ha meggondoljuk, hogy a röntgendiffrakció (XD), de a neutrondiffrakció (ND) is évtizedek óta használja a vizet modellanyagként (l. 1 ábra).

A diffrakciós kísérletek nagy számát tekintve valóban felmerül a kérdés, van-e szükség egyáltalán további vízdiffrakciós kísérletekre?

MORGAN és WARREN 1938-as munkája óta [9], amely az első radiáleloszlásig kiértékelt vízdiffrakciós munka volt, a kísérleti radiáleloszlási függvények alig változnak, legalábbis a 2,5 Å feletti tartományban. A nagy erőfeszítések útján kapott pontosabb adatok a szerkezeti elképzeléseket alig befolyásol-

* A II. Európai Krisztallográfiai Konferencián elhangzott előadás alapján. (Keszthely, 1974. augusztus 27.)

ták. A különböző munkák lényegében csak a kísérleti radiáleloszlási függvények interpretálásában térnek el egymástól. Ugyanis a folyadékokban a molekulák közötti térbeli korreláció, rövidtávú rendezettség, radiális párkorrelációs függvények $g_{\alpha\beta}(r)$ egy sorozatával írhatók le. A $g_{\alpha\beta}(r)$ párkorrelációs függvény annak a valószínűségével arányos mennyiség, hogy az α típusú atom a β típusú atomtól átlagosan éppen r távolságra van. A $dN_{\alpha\beta} = 4\pi r^2 \bar{\varrho}_\beta g_{\alpha\beta}(r)\, dr$ mennyiség az α típusú atom körüli r és $r + dr$ sugarú gömbhéjban levő β típusú atomok átlagos számával egyenlő. A $\bar{\varrho}_\beta g_{\alpha\beta}(r)$ függvények az α és β típusú részecskék pársűrűség eloszlásának az átlagos $\bar{\varrho}_\beta$ pársűrűségtől való eltérését írják le.



1. ábra. Vizdiffrakciós publikációk 1930-tól napjainkig

Egy típusú diffrakciós kísérlet azonban csak ezek szuperpozícióját méri: $g(r) = \sum_{\alpha\beta}' C_{\alpha\beta} g_{\alpha\beta}(r)$ Felbontása komponensekre csak valamely modell elképzeléssel lehetséges.

A neutrondiffrakciós módszer intenzív alkalmazása (10), továbbá a neutron- és röntgendiffrakciós módszerek kombinációja [11] jelentett továbblépést a pontosabb szerkezeti információk felé. Így merült fel a kísérleti párkorrelációs függvényekben szuperponálódó három páreloszlás komponens (g_{OO}, g_{OH}, g_{HH}) szétválasztásának lehetősége. Ezek szétválasztására történt kísérlet [11], azonban ez még mindig tartalmazott modell elképzeléseket tehát nem tisztán kísérleti jellegű, pedig a molekuladinamikai számítások összehasonlításként kísérleti g_{OO}, g_{OH}, g_{HH} függvényeket igényelnének [12, 13].

Néhány a mai napig nyitott kérdés a következő:

Milyen a víz szerkezetének, rövidtávú rendezettségének, átlagos geometriája?
Orientált-e a struktúra vagy radiálszimmetrikus?
Különbözik-e a D_2O és H_2O szerkezete?
Mi a fizikai tartalma a 3,3 Å-ös maximumnak a párkorrelációs függvényben?

A felsorolt kérdések erősen összefüggnek. A nagyszámú különböző geometriai szerkezeti modellek mindegyike a víz tulajdonságainak valamely szűk csoportját próbálja értelmezni. A 3. kérdésre vonatkozóan ugyan a neutrondiffrakció válasza a két szerkezet azonosságát valószínűsíti, azonban nehezen érthető, hogy az izotópeffektus, mely sok fizikai tulajdonság eltérését okozza, a szerkezetet nem befolyásolja.

Az előbb említett nyílt kérdések indokolják a víz diffrakciós vizsgálatának újravégzését és az elektrondiffrakció bevonását a szerkezetvizsgálatba. A továbbiakban megvizsgáljuk az elektrondiffrakciós módszer helyét az ND és XD kísérletek mellett.

Az alapvető különbségek a három sugárzás szóródása között az egyes sugárzás típusok és az anyag közötti kölcsönhatásra vezethetők vissza. Ezek a következők:

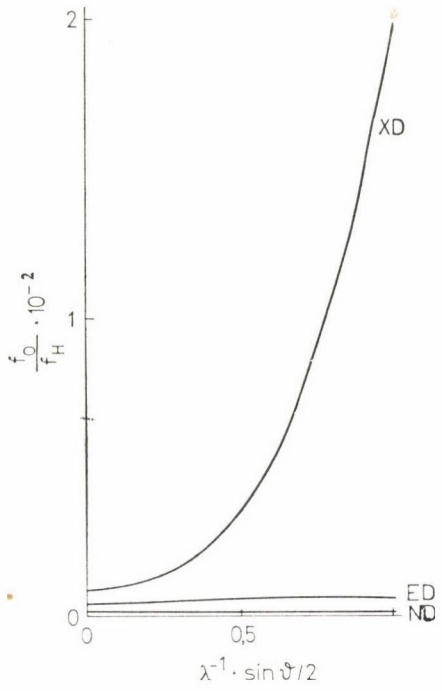
1. Röntgensugárzás szóródásánál a szórócentrumok a szóróatom elektronjai, míg az atom magja nagy tömege következtében nem vesz részt a szórásban. Az elektronsugár szóródása, amely viszont az atom elektrosztatikus terén történik, függ a magok térbeli konfigurációjától és az elektronok sűrűség eloszlásától. A neutronszóráshoz a magok adnak járulékot.

2. Az atomi szórási amplitúdókat összehasonlítva a következő figyelhető meg: a röntgenszórás és az elektronszórás esetében az amplitúdók függnek ugyan a rendszámtól és a szórási szögtől, de a röntgensugárzási amplitúdók a rendszám nagyobb hatványa szerint nőnek, mint az elektronszórás esetében. Ezzel szemben a neutronszórási amplitúdók a rendszámtól alig és szórási szögtől egyáltalán nem függnek. Érdekes, hogy pl. A. H. Narten (14) az oxigén és hidrogén elektronszórási amplitúdóinak hányadosát a röntgenszórás megfelelő hányadosához hasonlónak ítéli. A 2. ábrából ahol feltüntettük a szórásfaktorok arányát mindhárom diffrakciós kísérlet esetén, jól látható, hogy ezek lényegesen különbözőek, az elektronszórás e tekintetben a neutronszóráshoz hasonlít. Az ábrából következik, hogy az elektrondiffrakció alkalmasabb a röntgendiffrakciónál könnyű atomok helyzetének meghatározására nehéz atomok mellett de kevésbé alkalmas mint a neutrondiffrakció. A víz esetében tehát elektrondiffrakcióval információt nyerhetünk a hidrogén atomok helyzetéről is.

3. A diffrakciós kísérletekben általánosan használt elektronsugarak hullámhossza néhány század Å-nek megfelelő, amely a szokásos röntgen- és neutronsugár hullámhosszaknál legalább tízszer kisebb. Így az elektronsugarak segítségével sokkal nagyobb szórásváltozó ($s = 4\pi/\lambda \sin \Theta/2$ intervallumban nyerhetünk információt. Mivel az intramolekuláris kölcsönhatásoknak nagy szórásváltozó értékeknél jelentős járuléka van a szórt intenzitáshoz, ez a módszer a folyadék fázisban levő molekula szerkezetének kutatására is alkalmas.

4. Az elektronszórási koherens szórási hatáskeresztmetszet a neutronszórás-

sal szemben négy, a röntgenszórással szemben hat nagyságrenddel nagyobb. Ez azt jelenti, hogy az elektronsugár szórási képének lefényképezéséhez kb. milliószorta kisebb expozíciós idő szükséges.



2. ábra. Az oxigén és a hidrogén szórási amplitúdóinak aránya (A neutronszórás estében abszolút érték)

5. A neutrondiffrakciós módszer egy egyébként előnyös tulajdonsága az izotóphelyettesítés, amellyel ugyanazon folyadékszerkezetről több szóráskép nyerhető, víz esetében nem használható ki, mivel az oxigén izotópok neutronszórás faktorai alig különböznek egymástól. A víz csak pontatlanul mérhető, mivel a totális szórásnak csak alig négy százaléka a koherens intenzitáskomponens. Az elektrondiffrakció esetén csak igen kis szórásváltozó értékeknél, röntgendiffrakció esetén csak nagy szórásváltozó értékeknél haladja meg az inkoheren szórás a koherens szórást.

6. Úgy a neutronszórás, mint az elektronszórás kísérlet hátránya a röntgenszórással szemben, a többszörös szórás jelentős volta, továbbá a nehezebb kísérleti körülmények. A többszörös szórás mind az elektron mind pedig a neutrondiffrakció esetében nagyobb problémát okoz, mint a röntgendiffrakcióban.

A rövid expozíciós idő alkalmassá teszi az ED kísérletet a túlhűtött állapot vizsgálatára is. Ilyen vizsgálatok röntgen és neutrondiffrakcióval

nagy nehézségekbe ütköznek, miután ezek a kísérletek viszonylag nagy mennyiségű folyadékmintát igényelnek a vizsgálatokhoz, ezért a túlhűtött állapot sokáig nem tartható fenn.

A röntgen-, neutron- és elektronsugárszórási amplitúdók eltérése azt eredményezi, hogy az ugyanazon atomról kapott szórási képek is különböznek egymástól. Az egyes szórási képekben más-más szerkezet részletek kapnak nagyobb súlyt. Mivel a víz szerkezetében döntő fontosságú a hidrogén atomok elhelyezkedése, ezért nagyon lényeges a különböző O-H, H-H kölcsönhatások intenzitás járulékainak pontos ismerete is.

Vizsgáljuk meg a különböző atompár kölcsönhatások járulékait a háromféle diffrakciós kísérletben. A víz szerkezetét amint előbb láttuk, a $g_{OO}(r)$, $g_{OH}(r)$, $g_{HH}(r)$ parciális párkorrelációs függvényekkel jellemezhetjük. Egy adott diffrakciós kísérletben meghatározható átlagos szerkezeti függvény a $H^i(s)$ a következő:

$$\mathrm{H}^i(s) = \frac{I^i(s) - \sum_{\alpha=1}^{3} f_\alpha^{i2}(s)}{\left[\sum_{\alpha=1}^{3} f_\alpha\right]^2} \qquad i = E, N, X, \tag{1}$$

ahol f_α az α atom koherens szórási amplitúdója az i típusú diffrakciós kísérletben. A szórás által meghatározott átlagos szerkezeti függvények $H^i(s)$ kifejezhetők csak a szerkezettől függő parciális szerkezeti függvények $\mathrm{m}_{\alpha\beta}(s)$, $h_{\alpha\beta}(s)$ súlyozott összegeként (11).

$$\mathrm{H}^i_{(s)} = \sum_{\substack{\alpha=1 \\ \alpha\neq 1}}^{3}\sum_{\beta=1}^{3} w^i_{\alpha\beta'}(s)\; m_{\alpha\beta}(s) + \sum_{\alpha=1}^{3}\sum_{\beta=1}^{3} w^i_{\alpha\beta}(s)\; h_{\alpha\beta}(s), \tag{2}$$

ahol $w_{\alpha\beta}(s)$ függvények az i típusú kísérlet súlyfüggvényei.

$$w^i_{\alpha\beta}(s) = \frac{f^i_\alpha(s) f^i_\beta(s)}{\left[\sum_{\alpha=1}^{3} f_\alpha(s)\right]^2} \quad ; \qquad \sum_{\alpha,\beta=1}^{3} w^i_{\alpha\beta}(s) = 1 \tag{3}$$

A második kifejezésben az $m_{\alpha\beta}(s)$ a vízmolekula, $h_{\alpha\beta}(s)$ a cseppfolyós víz parciális szerkezeti függvénye. A parciális szerkezeti függvények $m_{\alpha\beta}$, $h_{\alpha\beta}$ és a parciális párkorrelációs függvények $g^M_{\alpha\beta}(r)$, $g_{\alpha\beta}(r)$ között a következő kapcsolat áll fenn:

$$m_{\alpha\beta}(s) = 4\pi \int_0^\infty r^2\, g^M_{\alpha\beta}(r)\, \frac{\sin sr}{sr}\, dr \tag{4}$$

$$h_{\alpha\beta}(s) = 4\pi \bar{\varrho}_{\alpha\beta} \int_0^\infty r^2 (g_{\alpha\beta}(r) - 1) \frac{\sin sr}{sr} dr, \tag{5}$$

ahol $\bar{\varrho}_{\alpha\beta}$ az α típusú atom körüli β típusú atom átlagos sűrűsége. Az átlagos szerkezeti függvények $H^i(s)$ és a $w^i_{\alpha\beta}(s)$ súlyfüggvények a kísérlet típusától is függnek. A $h_{\alpha\beta}(s)$ és $m_{\alpha\beta}(s)$ parciális szerkezeti függvények csak a folyadék, ill. a molekula szerkezetétől függnek.

A második egyenlet egyszerűbb alakja nyerhető, ha a kettős összegeket az atompár kölcsönhatások típusai szerint átrendezzük:

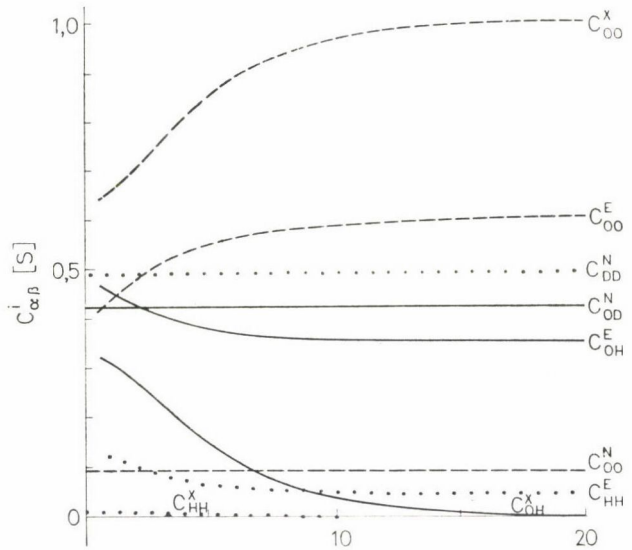
$$H^i(s) = C^i_{OH}(s)\, m_{OH}(s) + \frac{C^i_{HH}(s)}{2} m_{HH}(s) + C^i_{OO}(s)\, h_{OO}(s) + C^i_{OH}(s)\, h_{OH}(s) + C^i_{HH}(s)\, h_{HH}(s)$$

$$H^i(s) = M^i_{OH}(s) + M^i_{HH}(s) + H^i_{OO}(s) + H^i_{OH}(s) + H^i_{HH}(s), \tag{6}$$

ahol

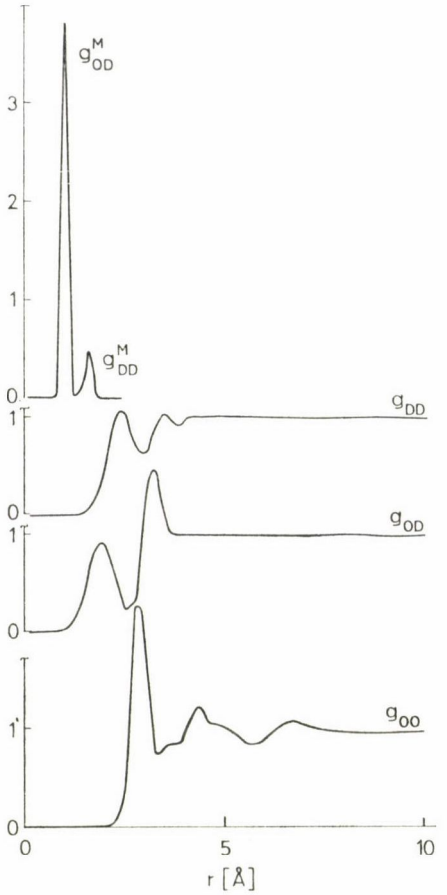
$$C^i_{OO}(s) = w^i_{OO}(s),\ C^i_{OO}(s) = 4\, w^i_{OH}(s),\ C^i_{HH}(s) = 4\, w^i_{HH}(s).$$

A 6. egyenlet első két tagja az intramolekuláris, az utolsó három tagja pedig az intermolekuláris távolságok járulékát jelenti az adott típusú diffrakciós kísérlethez tartozó $H^i(s)$ függvényekben.



3. ábra. A D_2O súlyfüggvényei. (Az elektron és röntgenszórás esetében $C_{OD} = C_{OH}$ és $C_{DD} = C_{HH}$)

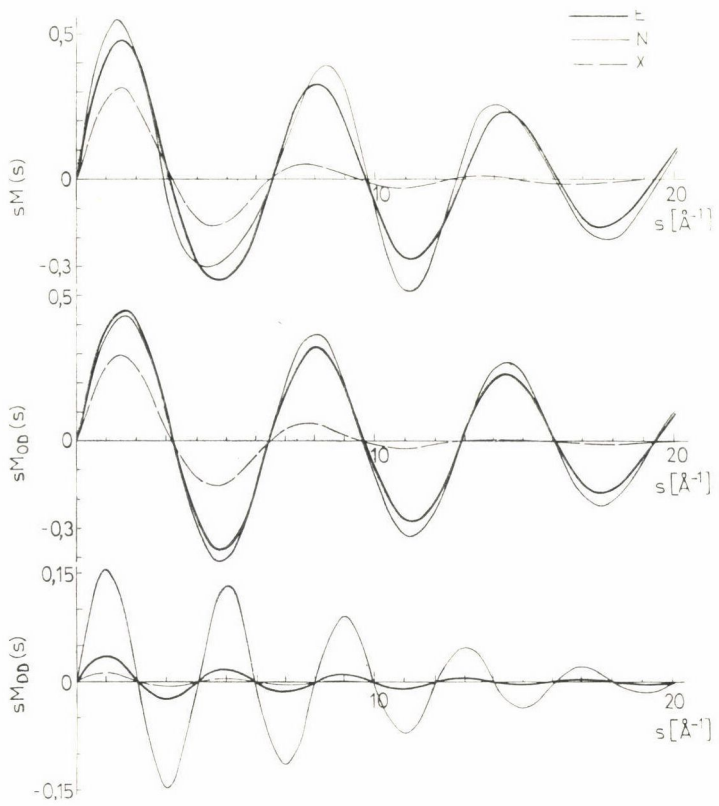
A következőkben megvizsgáljuk a 6. egyenlet tagjainak járulékait mindhárom típusú diffrakciós kísérlet esetében, azért, hogy eldönthessük, hogy milyen atompár kölcsönhatások járuléka dominál az egyes kísérletekben. A 3. ábrán a $c^i_{\alpha\beta}(s)$ súlyfüggvényeket mutatjuk be D_2O-ra. Látható, hogy a víz röntgendiffrakciós átlagos szerkezeti függvényéhez (H^x) jelentős járulé-



4. ábra. A vízmodell parciális párkorrelációs függvényei

kot csak az O-O kölcsönhatás szolgáltat. Az elektrondiffrakció esetében közel egyenlő súllyal járulnak az átlagos szerkezeti függvényhez (H^E) az O-O és az O-D kölcsönhatások, míg a neutrondiffrakciós szerkezeti függvényben a D-D és O-D atompár kölcsönhatások járuléka jelentős. Ezekből következik, hogy míg az XD a molekulacentrum O-O párkorrelációs függvényt méri pontosan és így információt ad a pozíciós korrelációról, az ND és ED viszont alkalmas az orientációs korreláció mérésére, mivel az O-D és D-D kölcsönhatásokat is „látják". A súlyfüggvények szerepének a nyomonkövetésére modellszámításokat végeztünk egy adott vízszerkezetet valószínűsítő modell alapján.

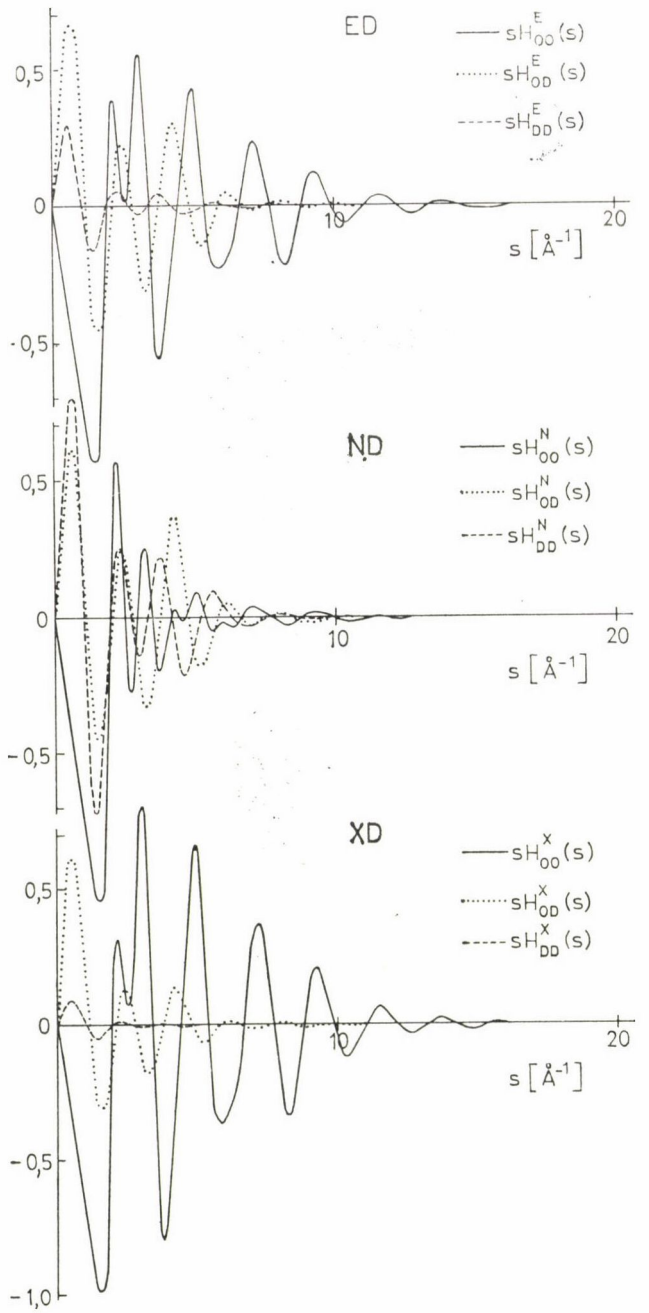
A D_2O molekula $g^M_{OD}(r)$ és $g^M_{DD}(r)$, továbbá a D_2O folyadék $g_{OD}(r)$, $g_{DD}(r)$ párkorrelációs függvényeket A. H. NARTEN [13] által kombinált neutron- és röntgendiffrakciós mérések alapján meghatározott paraméterekkel, a $g_{OO}(r)$ függvényt pedig F. HAJDU röntgendiffrakciós mérések alapján [15] végzett modell számításainak paramétereivel állítottuk elő.



5. ábra. A D_2O molekula súlyozott parciális szerkezeti függvényei $sM^i_{OD}(s)$; $sM^i_{DD}(s)$. Ezek összegét $sM^i(s)$ mutatja az első ábra.

A modellstruktúrát a 4. ábrán látható párkorrelációs függvények jellemezték. Az adott modellszerkezet alapján meghatároztuk a 6. egyenlet segítségével a különböző atompár kölcsönhatások járulékát az egyes diffrakciós kísérletekhez. A számítások eredményei az 5. és 6. ábrán láthatók.

Az 5. ábrán, ahol a deutérium molekula $sM_{OD}(s)$ és $sM_{DD}(s)$ súlyozott parciális függvényeit tüntettük fel a különböző diffrakciós kísérletek esetében, jól látható, hogy az XD-hez az O-D és D-D atompár kölcsönhatások járulékai a legkisebbek és a szórásváltozó növekedésével gyorsan csillapodnak. Az ND és ED kísérletekben jelentős járulékkal szerepelnek, de mivel nem csillapodnak, jóval nagyobb szórásszög értékig kell a függvényeket mérni,



6. ábra. A D_2O folyadék O-O (—$sH^i_{OO}(s)$); O-D (. . . $sH^i_{OD}(s)$); D-D – – – ($sH^i_{DD}(s)$) atompár kölcsönhatásait leíró súlyozott parciális szerkezeti függvények a három diffrakciós kísérletben

a Fourier-transzformáció levágási effektusa miatt. Az alkalmazott hullámhosszak mellett ez csak az ED kísérletben érhető el.

A 6. ábrán a D_2O folyadék szerkezetét jellemző $sH^i_{\alpha\beta}(s)$ súlyozott parciális szerkezeti függvényeket tüntettünk fel. Ezen az ábrán is megfigyelhető a fentebb a súlyfüggvényeknél elmondottak, tehát, hogy az ED kísérlet az O-O és O-D kölcsönhatásokat közel egyenlő súllyal „látja" és a kísérleti intenzitáshoz a D-D atompár távolság járuléka jelentősebb, mint az XD kísérletben.

Összefoglalva megállapítható, hogy mindhárom diffrakciós módszer előnyei akkor használhatók ki, nehézségei akkor győzhetők le, ha a hármat kombinálva (ENX D) alkalmazzuk a víz szerkezetének felderítésében.

Az ED módszer szerepe pedig külön abban jelentős, hogy szolgáltatja a g_{OO}, g_{OH} és g_{HH} kísérleti felbontáshoz szükséges harmadik információt, az elektronszórási képet. A kísérleti diffrakciós adatok felhasználásával végzett vizsgálataink eredményeit a következő közleményekben ismertetjük.

Összefoglalás

A röntgen-, neutron- és elektrondiffrakciós módszerek a víz szerkezetének vizsgálatában kölcsönösen kiegészítik egymást. A dolgozat bemutatja a három különböző diffrakciós módszer által mért szórási intenzitások különböző (O—O, O—H, H—H) atompár kölcsönhatárokból eredő komponenseit és megvizsgálja az elektrondiffrakciós módszer szerepét a víz szerkezetvizsgálatában.

Summary

The X-ray, neutron and electron diffraction methods in the investigation of the structure of liquid water are complementary. The components arising from different atom pair interactions (O—O, O—H, H—H) in a certain diffraction experiment are presented and the role of electron diffraction among diffraction studies on water structure is discussed.

IRODALOM

1. Y. Sayama: Proc. Phys.-Math. Soc. Japan **22,** 869 (1941).
2. M. Takagi: J. Phys. Soc. Japan **11,** 396 (1956).
3. L. R. Maxwell: Phys. Rev. **44,** 73 (1933). C. W. Lufcy, F. S. Palubiskas, L. R. Maxwell: J. Chem. Phys. **19,** 217 (1951).
4. G. Roth: Dissertation, Freie Universität Berlin (1961). G. Roth: Z. Naturforschung 17a, 1022 (1962). Z. Naturforschung 18a, 516, 520 (1963).
5. D. F. Parsons, R. C. Moretz: Septieme Congress International de Microscopie Electronique, Grenoble, 497 (1970).
6. E. Kálmán, S. Lengyel, L. Haklik, A. Eke: Z. Phys. Chem. **255,** 349 (1974).
7. S. Lengyel, E. Kálmán: Nature, Phys. Sci. **248,** 405 (1974).
8. E. Kálmán, S. Lengyel, L. Haklik, A. Eke: J. Appl. Cryst. **7,** 422 (1974).
9. J. Morgan, B. E. Warren: J. Chem. Phys. **6,** 666 (1938).
10. D. I. Page, J. G. Powles: Mol. Phys. **21,** 901 (1971).
11. A. H. Narten: J. Chem. Phys. **56,** 5681 (1972).
12. A. Rahman, F. H. Stillinger: J. Chem. Phys. **55,** 3336 (1971).
13. H. Popkie, H. Kistenmacher, E. Clementi: J. Chem. Phys. **59,** 1325 (1973).
14. A. H. Narten: X-ray and Neutron Diffraction from Water and Aqueous Solutions, a „Structure of Water and Aqueous Solutions" c. könyvben, Szerk. W. A. P. Luck, Verlag Chemie, Physik Verlag, Weinheim 353 (1974).
15. F. Hajdu, S. Lengyel, Pálinkás, J. Appl. Cryst. 9, 134 (1976).

Kémiai Közlemények 45. kötet 1976. p. 401—423

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉSEK

A KOPOLIMERIZÁCIÓS ÁLLANDÓK LINEÁRIS MEGHATÁROZÁSI MÓDSZEREINEK VIZSGÁLATA, III.

LINEÁRIS GRAFIKUS MÓDSZER NAGY KONVERZIÓKNÁL MÉRT ADATOK KIÉRTÉKELÉSÉRE

TÜDŐS FERENC* az MTA levelező tagja
KELEN TIBOR a kémiai tudományok doktora
FÖLDES-BEREZSNICH TAMARA a kémiai tudományok kandidátusa
TURCSÁNYI BÉLA

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

Érkezett 1975. július 18-án

I. Bevezetés

A kopolimerizációs paraméterek értékének megbízható ismerete mind elméleti, mind gyakorlati szempontból igen nagy jelentőségű. Egy adott monomerpár kopolimerizációs paraméterei — elméleti vonatkozásban — a szerkezet és reakcióképesség kapcsolatának feltárásához szolgáltatnak igen értékes adatokat, másrészt lehetővé teszik a kopolimerizációs rendszer kvantitatív kinetikai jellemzését, aminek a közvetlen gyakorlati jelentősége nyilvánvaló.

Jóllehet az irodalom három évtizede közöl kopolimerizációs paramétereket, egységes meghatározási módszer nem alakult ki. Mivel a különböző eljárások megbízhatósága nem azonos, a publikált nagyszámú adat megbízhatósága is igen eltérő.

Egy megbízható paraméter-meghatározási módszertől megkívánjuk, hogy 1. a paraméterekre optimális értéket szolgáltasson, 2. tegye lehetővé annak közvetlen ellenőrzését, hogy a vizsgált rendszer viselkedése összhangban áll-e a feltételezett kopolimerizációs mechanizmussal.

Előző közleményeinkben [1, 2] ismertettünk egy új lineáris módszert, amely mentes az egyéb ismert lineáris eljárások számítástechnikai hiányosságaitól és a nem-lineáris legkisebb négyzetek módszerével [3] közel azonos értékeket szolgáltat. Másrészt a módszer grafikus és így a feltételezett mechanizmus helyessége a mérési pontok linearitása alapján közvetlenül ellenőrizhető.

* ELTE Kémiai Technológiai Tanszék

Az [1, 2] közleményekben ismertetett eljárás egyetlen — de minden differenciális módszerre jellemző — hiányossága az, hogy csak „kellően" alacsony konverziók esetén alkalmazható. Mivel azonban az alacsony konverziókig végzett polimerizációnál egyéb hibák is felléphetnek, egy általánosan alkalmazható paraméter-meghatározási eljárástól azt is meg kell kívánnunk, hogy érvényességi területe a magasabb konverziókra is kiterjedjen. Azok az ismert módszerek, amelyek az utóbbi kritériumnak eleget tesznek, jelentős — csak nagy számítógépeken elvégezhető — számítási munkát igényelnek, másrészt nem rendelkeznek a lineáris grafikus eljárások vitathatatlan előnyeivel. Ezeket a hátrányokat nem kompenzálja, hogy az utóbbi eljárások — legalábbis elvileg — tetszés szerinti konverziókig alkalmazhatók. Célunk éppen ezért az volt, hogy a lineáris paraméter-meghatározási eljárás alkalmazhatósági területét terjesszük ki magasabb konverziókra is, megtartva a módszer előnyös tulajdonságait.

II. A differenciális módszer alkalmazhatóságának kiterjesztése

A kétkomponensű kopolimerizáció legegyszerűbb esetében (kétféle aktív centrum és kétféle monomer esetén) négy elemi láncnövekedési lépés van. Ilyen rendszerekre érvényes a következő összefüggés [4, 5]:

$$\frac{dm_1}{dm_2} = \frac{m_1}{m_2} \frac{1 + \varrho_1 m_1/m_2}{\varrho_2 + m_1/m_2} \tag{1}$$

ahol m_1 és m_2 a kétféle monomer koncentrációja, ϱ_1 és ϱ_2 pedig a kopolimerizációs paraméterek. Ezek két-két elemi láncnövekedési sebességi állandó hányadosai:

$$\varrho_1 \equiv k_{11}/k_{12} \quad \text{és} \quad \varrho_2 \equiv k_{22}/k_{21} \tag{2}$$

Amint azt korábban megmutattuk [2], az (1) típusú egyenletek igen változatos módon transzformálhatók lineáris összefüggésekké. Definiálva a következő változókat:

$$F \equiv \frac{(m_1/m_2)^2}{dm_1/dm_2} \quad \text{és} \quad G \equiv \frac{(dm_1/dm_2 - 1)\, m_1/m_2}{dm_1/dm_2} \tag{3}$$

például a legáltalánosabban ismert Fineman-Ross [11] egyenletek a következőképpen írhatók fel:

$$G = \varrho_1 F - \varrho_2 \tag{4}$$

$$G/F = \varrho_1 - \varrho_2/F \tag{5}$$

Az általunk optimálisnak talált (6) lineáris összefüggés

$$\eta = (\varrho_1 + \varrho_2/\alpha)\,\xi - \varrho_2/\alpha \tag{6}$$

változói a (3) szerinti jelöléssel

$$\eta \equiv \frac{G}{\alpha + F} \quad \text{és} \quad \xi \equiv \frac{F}{\alpha + F} \tag{7}$$

az α segédparameter legcélszerűbb értéke pedig

$$\alpha = \sqrt{F_{\min} \cdot F_{\max}} \tag{8}$$

Az (1) egyenletből levezetett lineáris összefüggések alkalmazhatóságának feltétele természetesen az, hogy a vizsgált rendszerre több (legalább 5—8) összetartozó (m_1/m_2; dm_1/dm_2) értékpár ismeretes legyen. A monomer fázis összetételét jellemző $m_1/m_2 = x$ mólarány — legalábbis egy adott kopolimerizációs kísérlet kezdetén (x_0) és befejezésekor (x) — a bemérésből ismert illetőleg közvetlen mérési adatokból számítható.

Nem mérhető, illetve közvetlen mérési adatokból nem számítható viszont a dm_1/dm_2 differenciális mennyiség értéke (a monomerarány az adott pillanatban éppen keletkező kopolimerben).

A ζ konverzió elérésig képződött kopolimer átlagos összetétele mólarány formájában kifejezve

$$y = \frac{\Delta m_1}{\Delta m_2} = \frac{m_1^0 - m_1}{m_2^0 - m_2} \tag{9}$$

ahol a 0 index a monomerkoncentráció kezdeti értékét jelenti. A ζ moláris konverzió értelemszerűen

$$\zeta = \frac{\Delta m_1 + \Delta m_2}{m_1^0 + m_2^0} = 1 - \frac{m_1 + m_2}{m_1^0 + m_2^0} \tag{10}$$

1. módszer

A következő összefüggés helyessége könnyen belátható:

$$\lim_{\zeta \to 0} y \equiv y_0 = (dm_1/dm_2)_0 \tag{11}$$

Ebből következik, hogy elvileg helyes az az eljárás, amikor azonos összetételű monomerelegyet különböző konverziókig polimerizálva y_0 értékét a kapott y értékek extrapolációjával határozzák meg. Ebben az esetben (1. módszer, ld. 1. táblázat) az így kapott y_0 értékeket és a monomerelegy kezdeti x_0 mólarányát együttesen használják fel az (1) összefüggésben ϱ_1 és ϱ_2 meghatáro-

zására. Ez a módszer azonban gyakorlatilag alig használható, részben a nemlineáris extrapolálás bizonytalansága, főként pedig a kísérleti munka aránytalan megnövekedése miatt.

2. *módszer*

Általánosan elterjedt viszont az a módszer, hogy a monomerelegy x_0 kezdeti mólaránya mellett a kopolimerre vonatkozólag a

$$(dm_1/dm_2)_0 \approx y \tag{12}$$

közelítő értéket (a kopolimer aktuális összetételét) helyettesítik az (1) összefüggésbe. Ez az eljárás (2. módszer, ld. 1. táblázat) megfelelő pontossággal csak akkor használható, ha a konverzió értéke „eléggé" alacsony. E közelítéssel (3)-ból

$$F = \frac{x_0^2}{y} \quad \text{és} \quad G = \frac{(y-1)x_0}{y} \tag{13}$$

amelyek helyettesítésével a (4), ill. (5) Fineman-Ross egyenletek szokásos alakjához juthatunk. A (7) szerinti változók értéke ennél a módszernél

$$\eta = \frac{(y-1)x_0}{\alpha y + x_0^2} \quad \text{és} \quad \xi = \frac{x_0^2}{\alpha y + x_0^2} \tag{14}$$

A (12) közelítés alkalmazásával szisztematikus hibát követünk el, amely annál kisebb, minél alacsonyabb konverziókig folytattuk a polimerizációt. A konverzió csökkentésének azonban metodikai korlátai vannak, ezért igen fontos annak ismerete, hogy milyen tényezőktől függ és milyen mértékű az elkövetett hiba.

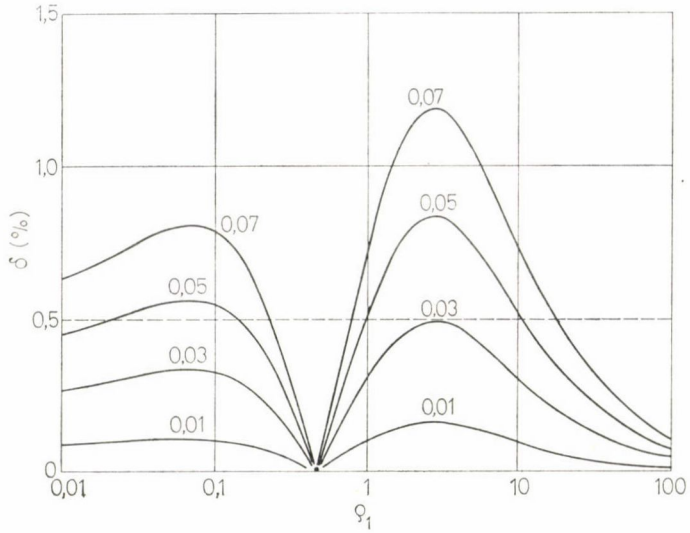
A közelítés relatív hibáját (%) a következőképpen definiálhatjuk:

$$\delta = \left| \frac{\eta - \eta(\xi)}{\varrho_1 + \varrho_2/\alpha} \right| \cdot 100 \tag{15}$$

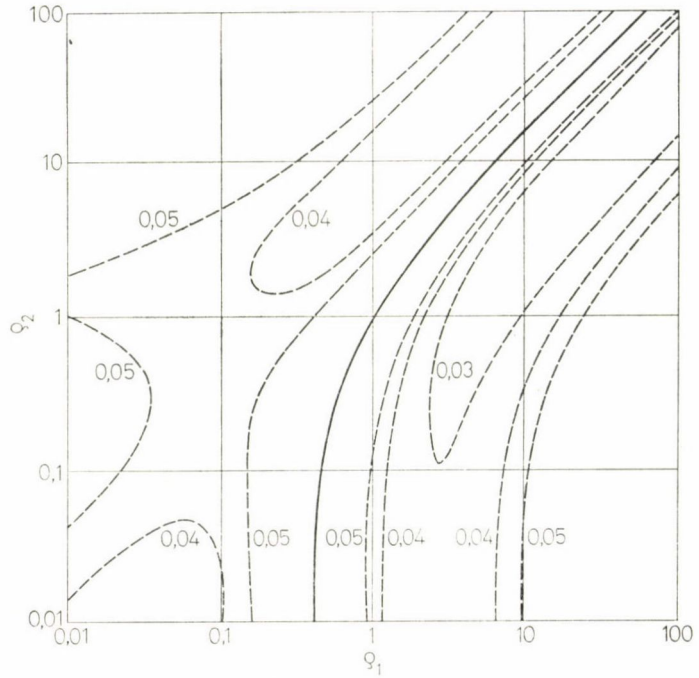
ahol $\eta(\xi)$ a (6) egyenletből a (14) szerinti ξ helyettesítésével kapott η értéket jelöli. Nagysága az elért konverzión kívül ϱ_1, ϱ_2 és x_0 értékétől függ. Jól mutatja ezt az 1. ábra, amelyen a δ hiba számított értékeit ábrázoltuk adott konverziók elérésekor a ϱ_1 paraméter függvényében (ϱ_2 és x_0 konstans, $\alpha = 1$).

A δ hiba értéke bármilyen konverziónál zérus, ha $\varrho_1 = 1-(1-\varrho_2)/x_0$ (azeotrópos kopolimerizáció).

Más módon szemlélteti a δ hiba alakulását a 2. ábra; ezen a (ϱ_1; ϱ_2) síkban ábrázoltuk azokat a tartományokat, ahol a határoló görbéken feltüntetett konverziók eléréséig $\delta < 0{,}5\%$.



1. ábra. A (6) lineáris összefüggés η változójának hibája ($\delta\%$) a kopolimerizáció differenciális egyenletének szokásos hibás alkalmazása ($m_1/m_2 = x_0$, $dm_1/dm_2 = y$) esetén, mint ϱ_1 függvénye. Az egyes görbék a feltüntetett konverzióértékeknek felelnek meg (2. módszer, rögzített $\varrho_2 = 0{,}1$ és $x_0 = 1{,}667$ értéknél)



2. ábra. A feltüntetett konverzióknál $\delta = 0{,}5\%$ relatív hibát adó (ϱ_1; ϱ_2) kopolimerizációs paraméterek a 2. módszer alkalmazása esetén ($x_0 = 1{,}667$)

Az előbbiekből nyilvánvaló, hogy a (12) közelítés (2. módszer) alkalmazhatósági kritériumaként valamilyen maximális konverzióértéket megadni nem lehet és hogy már az ún. „alacsony" (szokásosan 5—10%-os) konverziók esetén is nagy valószínűséggel adódhatnak a mérési pontosságot jelentősen meghaladó számítási hibák.

3. módszer

Kimutatható, hogy a (12) szerinti közelítéssel analóg 3. módszer esetében (ld. 1 táblázat), amikor az előbbiekben alkalmazott x_0, y értékpár helyett az azonos konverziókhoz tartozó x, y értékpárt helyettesítik az (1) differenciálegyenletbe, sem érhető el a hiba jelentős csökkenése. A lineáris paraméter-meghatározási eljárás általánosabb alkalmazhatóságának tehát alapvető feltétele az, hogy az előbbiekben tárgyaltaknál lényegesen jobb közelítéssel rendelkezzünk.

WALLING és BRIGGS *közelítése (4. módszer)*

Az (1) differenciálegyenlet felírható a következő formában:

$$\frac{dm_1}{dm_2} = z^* \frac{m_1}{m_2} \tag{16}$$

Mint arra WALLING és BRIGGS rámutatott [6], ha z^* konstans, $t = 0$, $m_1 = m_1^0$ és $m_2 = m_2^0$ kezdeti feltételekkel a következő egyszerű megoldást kaphatjuk:

$$\log \frac{m_1}{m_1^0} = z^* \log \frac{m_2}{m_2^0} \tag{17}$$

A $z^* =$ konstans feltételezés — mint a belőle származtatott (17) egyenlet is — csak $\varrho_1 \varrho_2 = 1$ esetén teljesül teljes szigorúsággal, bármilyen konverzióra. Bevezethető azonban egy, éppen a (17) alapján definiálható, konverziófüggő z érték, amely a közvetlenül mért jellemzőkből számítható:

$$z = \frac{\log (m_1/m_1^0)}{\log (m_2/m_2^0)} = \frac{\log (1 - \zeta_1)}{\log (1 - \zeta_2)} \tag{18}$$

ahol ζ_1 és ζ_2 az egyes monomerek parciális konverziója:

$$\zeta_2 = w \frac{\mu + x_0}{\mu + y} \quad \text{és} \quad \zeta_1 = \frac{y}{x_0} \zeta_2 \tag{19}$$

A fenti összefüggésekben w súlykonverziót jelöl; $\mu = \mu_2/\mu_1$ a két monomer molekulasúlyának viszonya. Ha a ζ moláris konverzió az ismert mennyiség, az előbbi összefüggések $w = \zeta$ és $\mu = 1$ helyettesítéssel alkalmazhatók.

A konverziófüggő z érték segítségével (16) alapján bármilyen x értékhez megadható egy közelítő dm_1/dm_2 érték. Így pl. a monomerelegy kezdeti összetételét jellemző x_0 mólarány felhasználásával:

$$dm_1/dm_2 \approx zx_0 \tag{20}$$

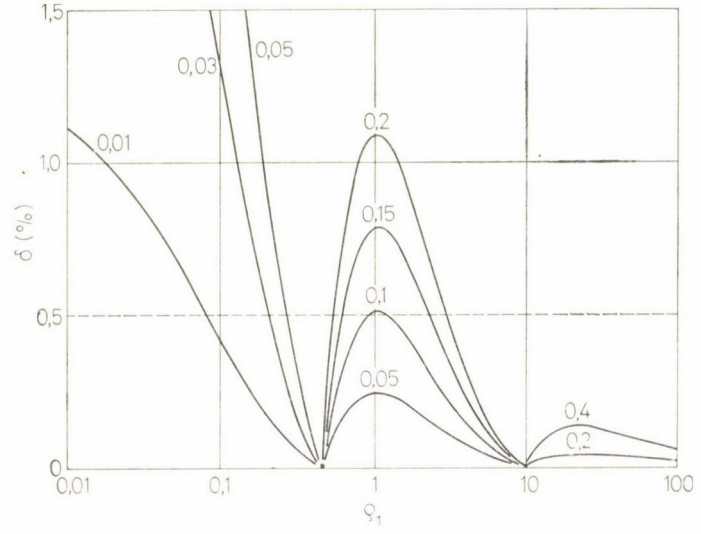
Ennek a közelítésnek (4. módszer, ld. 1. táblázat) a felhasználhatóságára a [6] és [7] közlemény utal. A (20) közelítéssel az F és G változók értéke (3) alapján a következő:

$$F = \frac{x_0}{z} \quad \text{és} \quad G = \frac{zx_0 - 1}{z} \tag{21}$$

illetőleg a (6) lineáris összefüggés változói:

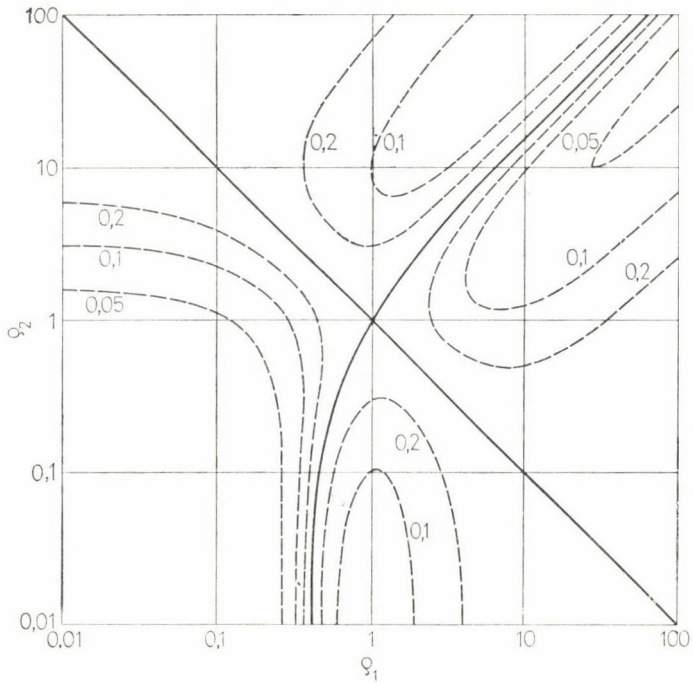
$$\eta = \frac{zx_0 - 1}{\alpha z + x_0} \quad \text{és} \quad \xi = \frac{x_0}{\alpha z + x_0} \tag{22}$$

A (20) közelítés hibájának megvizsgálásánál hasonlóan jártunk el, mint az előző esetben. A 3. ábra a 4. módszernek a (15) összefüggéssel analóg módon, de a (22) szerinti ξ érték felhasználásával számított δ hibáját tünteti fel ϱ_1 függvényében, az 1. ábrának megfelelően rögzített x_0 és ϱ_2 értéknél.



3. ábra. A relatív hiba (δ%) ϱ_1 függvényében a 4. módszer ($m_1/m_2 = x_0$, $dm_1/dm_2 = zx_0$) alkalmazásánál. ($\varrho_2 = 0{,}1$ és $x_0 = 1{,}667$ állandó)

Látható, hogy a ϱ_1 paraméter bizonyos értékeinél a hiba valóban kisebb, mint az 1. ábrában szemléltetett 2. módszer esetén. A 4. módszer alkalmazásánál az azeotrópos kopolimerizációnak megfelelő ϱ_1 értéken kívül található egy további, $\varrho_1 = 1/\varrho_2$ érték, ahol δ bármilyen konverziónál zérus (ez annak az esetnek felel meg, amikor $z \equiv z^*$, azaz a konverziótól függetlenül konstans), bizonyos területeken azonban a hiba jelentősen meghaladja a (12) közelítés hibáját. Ezt mutatja a 2. és 4. ábrák összevetése is.



4. ábra. A $\delta = 0{,}5\%$ relatív hibának megfelelő (ϱ_1; ϱ_2) értékpárok (4. módszer; $x_0 = 1{,}667$)

Megállapítható, hogy bár a (20) szerinti közelítés (4. módszer) a lineáris módszerek alkalmazhatósági területét a (12) szerinti közelítéshez (2. módszer) képest kiterjeszti, mégsem tekinthető általánosan alkalmazhatónak, mivel bizonyos esetekben már alacsony konverzió mellett is jelentős szisztematikus hibát okozhat.

5. módszer

Az ismertetett eljárással analóg az a közelítés (5. módszer, ld. 1. táblázat), amelynél (20) helyett a monomerelegy ζ konverzióhoz tartozó összetételét jellemző x mólarány felhasználásával nyert

$$dm_1/dm_2 \approx zx \tag{23}$$

közelítő értéket használjuk fel a kiértékeléshez. Kimutatható, hogy e módszer alkalmazásával sem csökkenthető lényegesen a paraméter-meghatározás hibája.

A javasolt közelítés (6. módszer)

A probléma részletesebb vizsgálatánál felismertük, hogy a (18) szerint definiált z érték felhasználásával az előzőeknél nagyságrendileg jobb közelítés is elérhető. A (16) összefüggésben szereplő $z^* = (1 + \varrho_1 x)/(\varrho_2 + x)$ valódi értéke ugyanis az (x_0, x) intervallumban folyamatosan változik és eltérése a (18) szerinti „átlagos" z értéktől éppen az intervallum végpontjaiban a legnagyobb. Ezért a (20) szerinti 4., vagy az analóg (23) szerinti 5. közelítésnél feltétlenül jobb eredmény érhető el egy jól megválasztott átlagos $\bar{x}$ érték mellett. Az ehhez tartozó dm_1/dm_2 mennyiség szintén átlagértéknek felel meg a $(0, \zeta)$ intervallumban és értelemszerűen azonos a kísérletileg mért (a képződött kopolimer átlagos összetételét jellemző) y értékkel. Így

$$y \approx z\bar{x} \tag{24}$$

vagyis az átlagos $\bar{x}$ értéket éppen a tényleges konverziót tükröző y és z értékkel definiálhatjuk:

$$\bar{x} \approx y/z \tag{25}$$

Ennek az általunk bevezetésre javasolt közelítésnek az esetében (6. módszer, ld. 1. táblázat) tehát az F és G változók értéke (3) alapján a következő

$$F = \frac{y}{z^2} \quad \text{és} \quad G = \frac{y-1}{z} \tag{26}$$

illetőleg a (6) lineáris összefüggés változói:

$$\eta = \frac{z(y-1)}{\alpha z^2 + y} \quad \text{és} \quad \xi = \frac{y}{\alpha z^2 + y} \tag{27}$$

Az egyes közelítések kapcsolatának áttekintését a már többször hivatkozott 1. táblázat elősegíti.

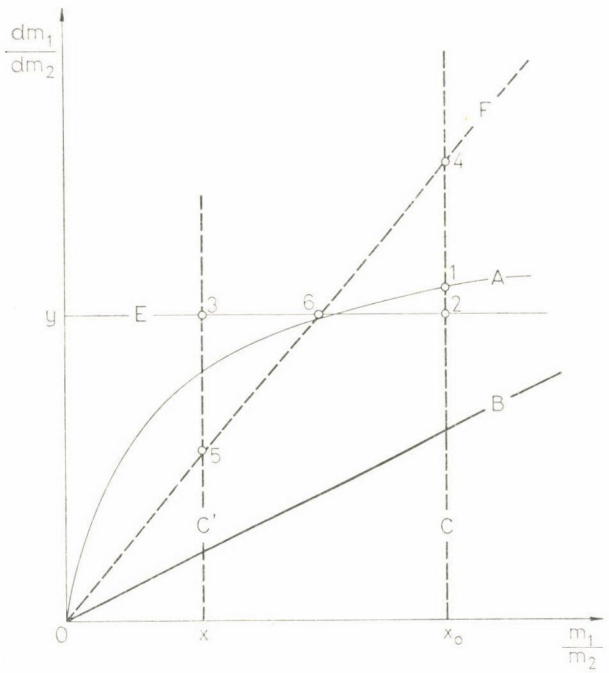
A tárgyalt közelítések kapcsolatát világosan mutatja az 5. ábra is, amelyből közvetlenül látható a javasolt 6. módszer, a (24)—(27) összefüggésekkel leírt közelítés jósága a többi közelítéshez képest. (Ezzel kapcsolatban lásd még a 16. ábrát is.)

A javasolt módszer δ hibájának alakulását (amelyet a (15) összefüggéssel analóg módon, de a (27) szerinti ξ érték felhasználásával számítottunk ki) ϱ_1 függvényében különböző konstans ϱ_2 értékek mellett a 6—10. ábrák

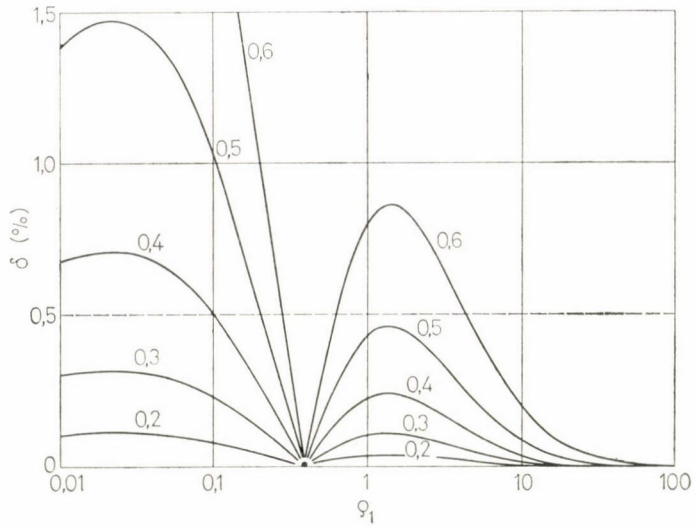
1. táblázat

Az (1) differenciális egyenlet változói a különböző kiértékelési módszereknél

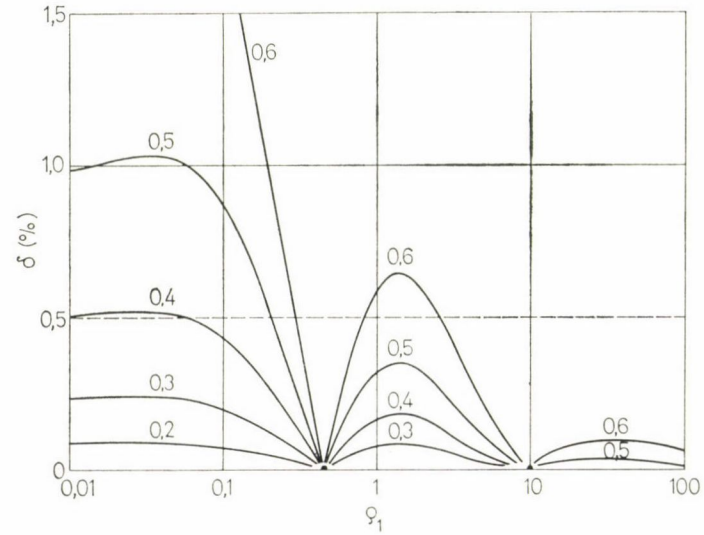
Módszer	m_1/m_2	dm_1/dm_2	Megjegyzés
1.	x_0	y_0	a differenciális módszer egzakt alkalmazása (kísérletileg nem realizálható)
2.	x_0	y	a differenciális módszer szokásos hibás alkalmazása
3.	x	y	a 2. módszer nehézkesebb változata (gyakorlatilag nem alkalmazzák)
4.	x_0	zx_0	WALLING és BRIGGS [6], ill. YEZRIELEV, BROKHINA és ROSKIN [7] közelítése
5.	x	zx	a 4. módszer nehézkesebb változata (gyakorlatilag nem alkalmazzák)
6.	y/z	y	az általunk javasolt közelítés



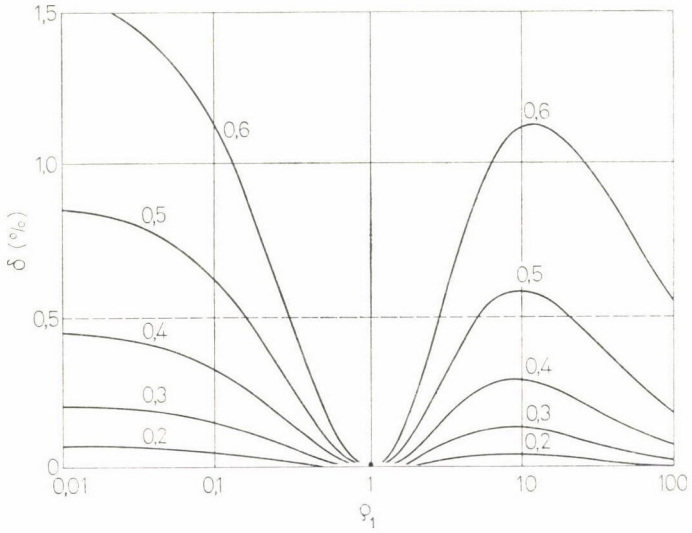
5. ábra. A kopolimerizáció differenciális egyenletét (A görbe) közelítőleg kielégítő értékpárok (2—6 pontok, a számozás az 1. táblázatnak megfelelő). Az 1. jelzésű pont az egyenletet egzaktul kielégítő (x_0; y_0) értékpárnak felel meg. Az F jelzésű egyenes a $dm_1/dm_2 = zm_1/m_2$ a B egyenes a $dm_1/dm_2 = m_1/m_2$ összefüggésnek felel meg



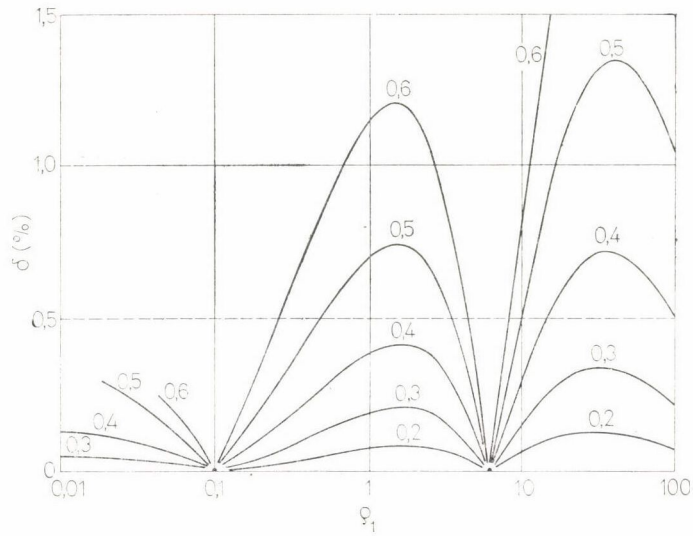
6. ábra. Az általunk javasolt közelítés ($m_1/m_2 = y/z$, $dm_1/dm_2 = y$) relatív hibája ($\delta\%$) ϱ_1 függvényében, a feltüntetett konverzióknál (6. módszer, rögzített $\varrho_2 = 0{,}01$ és $x_0 = 1{,}667$ értékeknél)



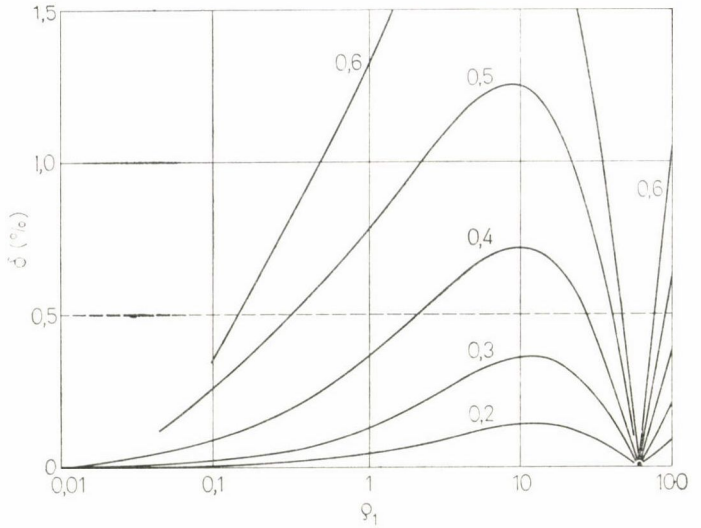
7. ábra. Az általunk javasolt közelítés ($m_1/m_2 = y/z$, $dm_1/dm_2 = y$) relatív hibája ($\delta\%$) ϱ_1 függvényében, a feltüntetett konverzióknál (6. módszer, rögzített $\varrho_2 = 0{,}1$ és $x_0 = 1{,}667$ értékeknél)



8. ábra. Az általunk javasolt közelítés ($m_1/m_2 = y/z$, $dm_1/dm_2 = y$) relatív hibája ($\delta\%$) ϱ_1 függvényében, a feltüntetett konverzióknál (6. módszer, rögzített $\varrho_2 = 1$ és $x_0 = 1{,}667$ értékeknél)



9. ábra. Az általunk javasolt közelítés ($m_1/m_2 = y/z$, $dm_1/dm_2 = y$) relatív hibája ($\delta\%$) ϱ_1 függvényében, a feltüntetett konverzióknál (6. módszer, rögzített $\varrho_2 = 10$ és $x_0 = 1{,}667$ értékeknél)



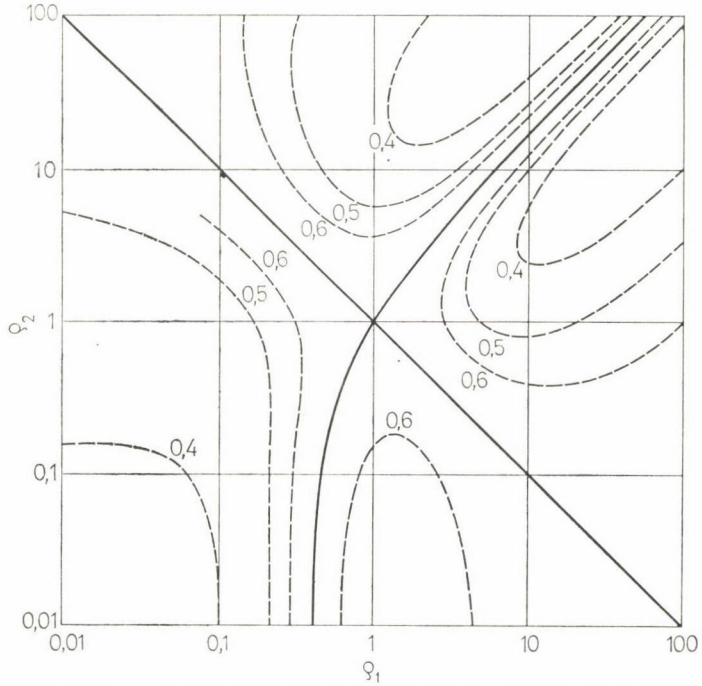
10. ábra. Az általunk javasolt közelítés ($m_1/m_1 = y/z$, $dm_1/dm_2 = y$) relatív hibája ($\delta\%$) ϱ_1 függvényében, a feltüntetett konverzióknál (6. módszer, rögzített $\varrho_2 = 100$ és $x_0 = 1{,}667$ értékeknél)

mutatják be. A sorozaton belül x_0 értéke azonos és egyező az 1. és 3. ábra esetén is rögzítettel, ϱ_2 értéke azonban csak a 7. ábra esetén egyezik az ezeknél rögzítettel. Ezért a 7. ábra vethető közvetlenül össze a 2., ill. 4. módszer hibáját azonos körülmények mellett feltüntető 1., ill. 3. ábrával.

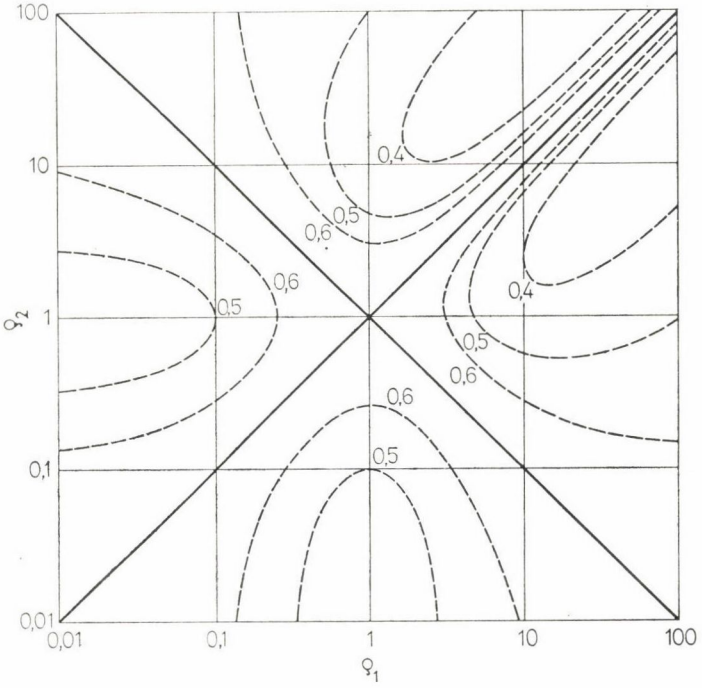
A 11. ábra, amelyen a (ϱ_1; ϱ_2) síkban ábrázoltuk azokat a tartományokat, ahol a határoló görbéken feltüntetett konverziók eléréséig $\delta < 0{,}5\%$, az azonos x_0 értékre vonatkozó analóg 2., ill. 4. ábrával hasonlítható össze. A 12—15. ábrák x_0 értékeit úgy választottuk meg, hogy a kiindulási monomerösszetétel móltört-léptékben $[\chi_0 = m_{1,0}/(m_{1,0} + m_{2,0}) = x_0/(1 + x_0)]$ lineárisan változzék. Az ábrák tükrözése a $\varrho_1 = \varrho_2$ átlóra az $1-\chi_0$ kiindulási móltörtnek megfelelő ábrát adja (lásd pl. a 11. és 13. ábrát).

Az ábrák közlésével az a célunk, hogy a módszer konkrét alkalmazása esetén lehetővé tegyük a közelítéssel elkövetett hiba becslését, tetszőleges x_0, ζ, ϱ_1 és ϱ_2 értékekre. Erre azért van szükség, mert a hiba, mint az említett paraméterek függvénye csak igen bonyolult gépi eljárással számítható ki.

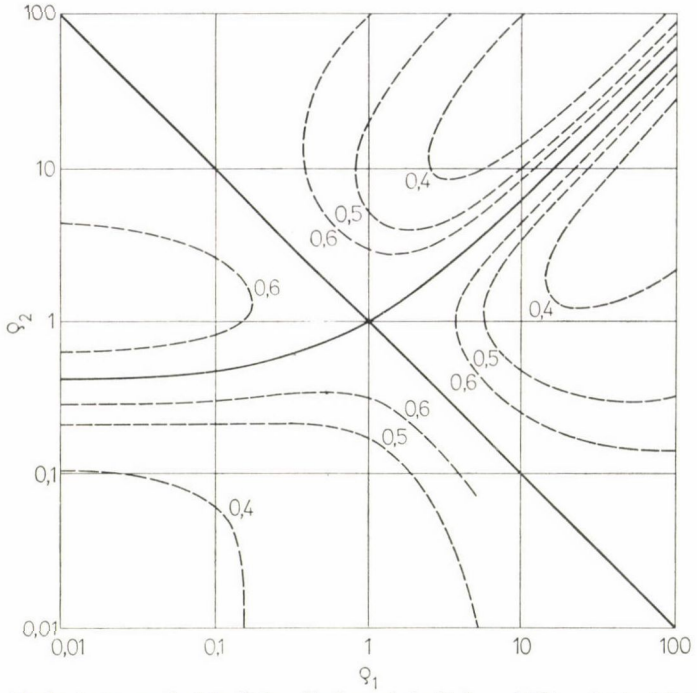
Az ábrák alapján megállapítható, hogy 40%-nál alacsonyabb konverziók esetén bármilyen x_0 értéke mellett a közelítés relatív hibája biztosan kisebb, mint 0,5%, ha 1. $\varrho_1\varrho_2 < 30$ (ez bármilyen reális kopolimerizációs rendszerről jogosan feltételezhető) és ha 2. $(\varrho_1 + \varrho_2) > 1$; utóbbi kritérium meglehetősen szigorú korlátozásnak tűnhet, a valóságban azonban azoknál a szélsőséges monomerösszetételeknél, ahol a hiba $(\varrho_1 + \varrho_2) < 1$ esetén a 0,5%-ot meghaladhatná, a 40% moláris konverzió amúgysem érhető el könnyen.



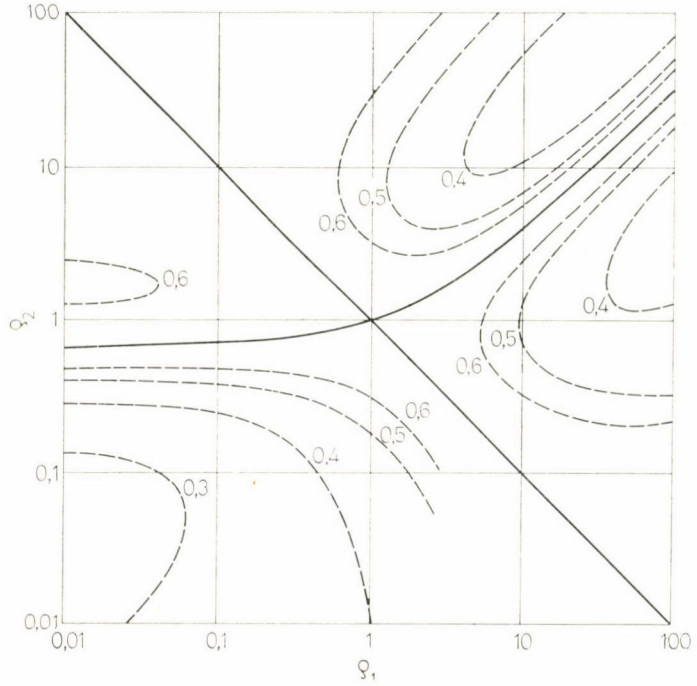
11. ábra. Az általunk javasolt közelítés alkalmazásánál $\delta = 0{,}5\%$ relatív hibát adó $(\varrho_1; \varrho_2)$ értékek 0,4—0,6 konverziók esetén (6. módszer, $x_0 = 1{,}667$)



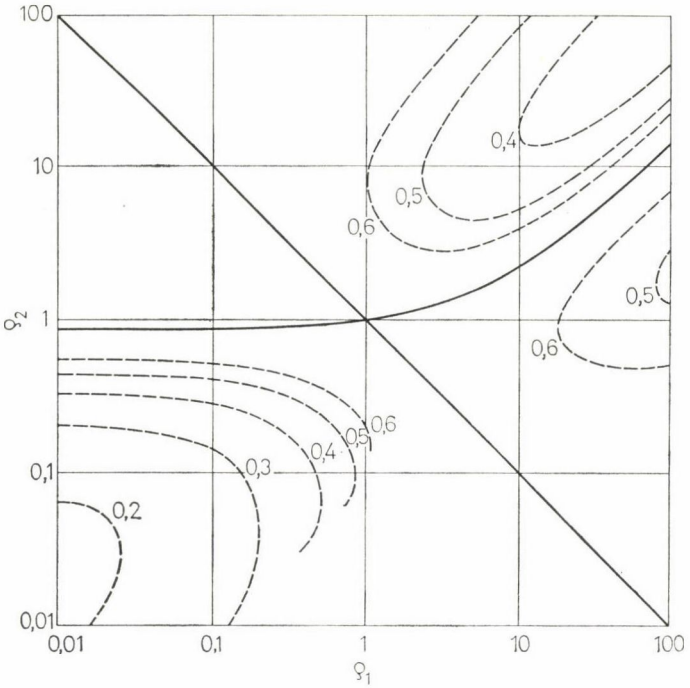
12. ábra. Az általunk javasolt közelítés alkalmazásánál $\delta = 0{,}5\%$ relatív hibát adó $(\varrho_1; \varrho_2)$ értékek 0,4—0,6 konverziók esetén (6. módszer, $x_0 = 1$)



13. ábra. Az általunk javasolt közelítés alkalmazásánál $\delta = 0{,}5\%$ relatív hibát adó (ϱ_1; ϱ_2) értékek 0,4—0,6 konverziók esetén (6. módszer, $x_0 = 0{,}6$)



14. ábra. Az általunk javasolt közelítés alkalmazásánál $\delta = 0{,}5\%$ relatív hibát adó (ϱ_1; ϱ_2) értékek 0,4—0,6 konverziók esetén (6. módszer, $x_0 = 0{,}333$)

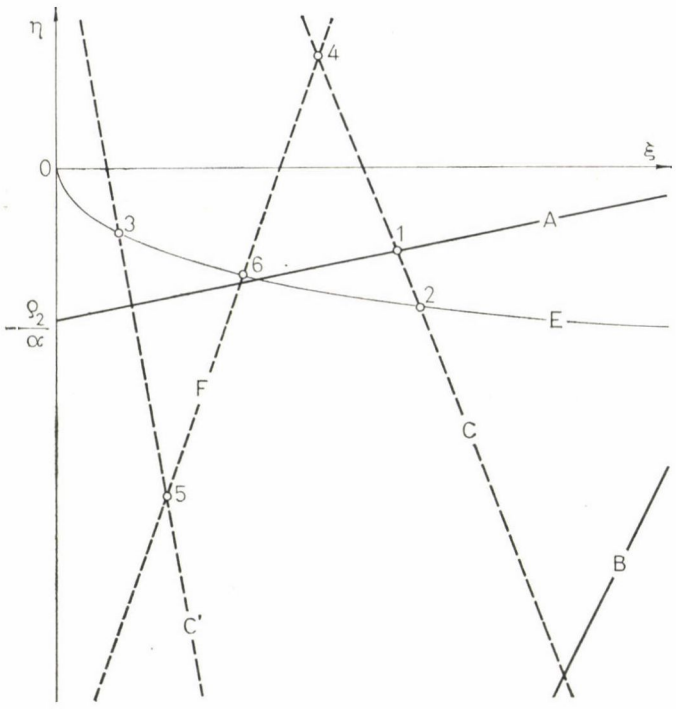


15. ábra. Az általunk javasolt közelítés alkalmazásánál $\delta = 0{,}5\%$ relatív hibát adó (ϱ_1; ϱ_2 értékek 0,4—0,6 konverziók esetén (6. módszer, $x_0 = 0{,}1429$)

Az általunk javasolt közelítés (6. módszer) tehát valamennyi reális kopolimerizációs rendszernél magas konverziókig alkalmazható: a közelítés szisztematikus hibája elhanyagolható az elsődleges mérési adatok valószínű hibája mellett és így a meghatározott ϱ_1 és ϱ_2 paraméterek megbízhatóságát egyedül az utóbbi határozza meg.

Igen szemléletes, ha a különböző közelítések viszonyát az η-ξ diagramban vizsgáljuk meg (16. ábra). Az egyes közelítéseknek megfelelő pontok jelölése megegyezik a módszerek számozásával (lásd 1. táblázat). Az x_0, y_0 értékeknek megfelelő „hibátlan" pont (jelzése: 1) a (6) egyenlettel megadott A egyenesre esik. Az x_0, y értékpárnak megfelelő 2 pont, valamint az x_0, zx_0 értékpárból adódó 4 pont az azonos x_0 értékeknek megfelelő C egyenesre esik; ez természetesen áthalad az 1 ponton is. Analóg módon adódik az x, y, illetve x, zx értékpár felhasználásával nyert pont is (jelzésük 3 és 5; a C' egyenes az azonos x értéknek megfelelő pontok helyét adja meg).

A 2 és 3 pontok azonos y, a 4 és 5 pontok azonos z értéknek felelnek meg. Az előbbieken áthaladó ellipszisív (E) illetőleg az utóbbiak által meghatározott egyenes (F) metszéspontja a javasolt közelítésnek megfelelő, az y/z, y értékpárból számított 6 jelzésű pont. (Megjegyezzük, hogy a 16. ábra nem egyéb, mint az 5. ábra η-ξ transzformációja.)

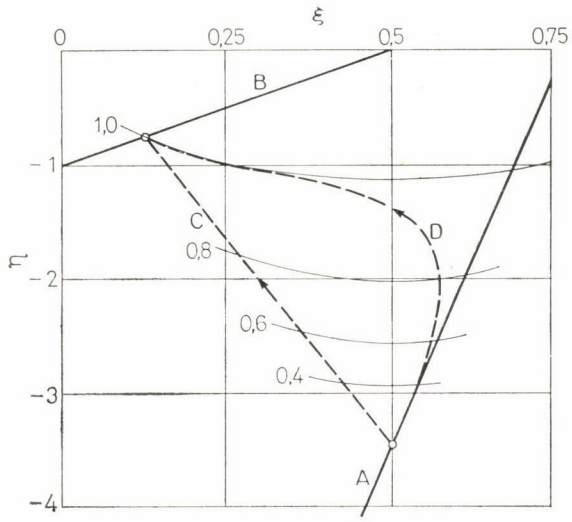


16. ábra. A kopolimerizáció differenciális egyenletének közelítései az $\eta\xi$ koordinátarendszerben (a jelölések az 5. ábra jelöléseivel azonosak)

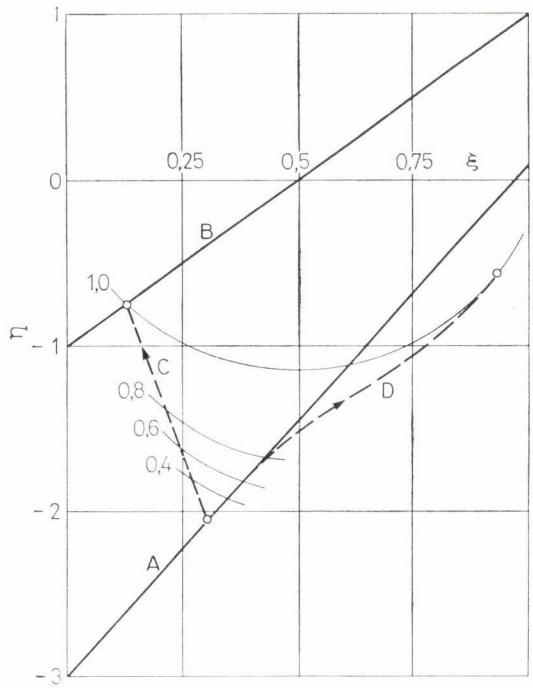
A 17. és 18. ábra bemutatja, hogyan mozdul el a javasolt 6. módszernek megfelelő pont a ξ-η koordinátarendszerben a konverzió növekedtével (D jelzésű görbék). Összehasonlításként feltüntettük a differenciális egyenlet szokásos alkalmazásánál (2. módszer) adódó pont pályáját leíró C egyenes szakaszt is. (A kétféle pálya közös kiindulópontja az A és C egyenesek $\zeta = 0$ konverziónak megfelelő metszéspontja.) A D görbe végpontja különbözőképpen helyezkedhet el, annak megfelelően, hogy z határértéke (z_1) a teljes konverziónál ($\zeta = 1$) különböző lehet. Ha $\varrho_1 > 1$ és $\varrho_2 > 1$, ez a határérték $z_1 = 1$, és a D görbe végpontja egybeesik a C szakasz végpontjával (17. ábra), amelynek koordinátái $\xi = x_0/(\alpha + x_0)$ és $\eta = (x_0-1)/(\alpha + x_0)$. E pont ráesik a $\varrho_1 = 1$, $\varrho_2 = 1$ paraméternek megfelelő B egyenesre.

Ha $\varrho_1 < 1$ és $\varrho_2 > 1$, vagy (ϱ_1 és ϱ_2) < 1 és ez utóbbinál $x_0 < (1\text{-}\varrho_2)/(1\text{-}\varrho_1)$, akkor a határérték $z_1 = 1/\varrho_2$ és a D görbe végpontjának koordinátái $\xi = \varrho_2^2 x_0/(\alpha + \varrho_2^2 x_0)$ és $\eta = \varrho_2 (x_0\text{-}1)/(\alpha + \varrho_2^2 x_0)$. Ilyen esetet mutat be a 18. ábra. Egyéb esetekben a végpont a $z_1 = \varrho_1$ határértéknek megfelelően adódik.

Bár a D görbék lefutása — ϱ_1, ϱ_2 és x_0 értékétől függően — igen változatos, jellegzetességük, hogy magas konverzióértékekig gyakorlatilag egybe-



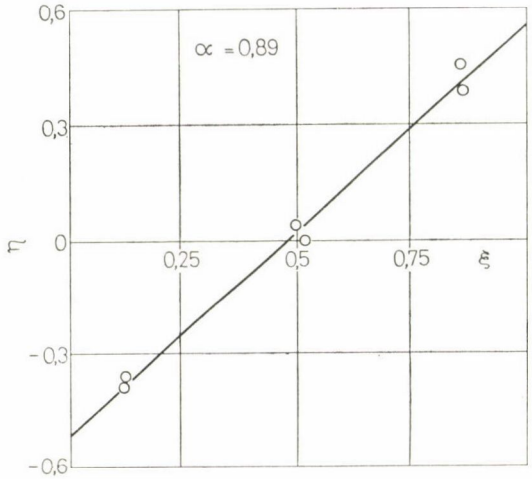
17. ábra. Az (η; ξ) pont eltávolodása a linearizált differenciális egyenletnek megfelelő A egyenestől a konverzió függvényében. C egyenes: 2. módszer; D görbe a javasolt 6. módszer. $x_0 = 0{,}1429$; $\varrho_1 = 3$; $\varrho_2 = 10$



18. ábra. Az (η; ξ) értékek alakulása a konverzió függvényében. C egyenes: 2. módszer; D görbe: a javasolt 6. módszer. $x_0 = 0{,}1429$; $\varrho_1 = 0{,}1$; $\varrho_2 = 3$

esnek az A jelű — a valódi ϱ_1 és ϱ_2 értékeknek megfelelő — egyenessel; ez a szakasz felel meg a közelítés alkalmazhatósági területének.

A javasolt módszer gyakorlati alkalmazására példaként bemutatjuk Mayo és Lewis [4] sztirol/metil-metakrilát/60°/0,1 mól% benzoilperoxid rendszerre vonatkozó kísérleti adatainak (1. táblázat, 2. sorozat a hivatkozott közelményben) általunk végzett kiértékelését. A számítás alapjául szolgáló adatokat, a számított z értékeket és a kapott ξ, η adatokat ($\alpha = 0{,}89$) a 2. táblázat foglalja össze.



19. ábra. A sztirol/metil-metakrilát/benzoilperoxid/60° rendszer kísérleti adatai [4] az η-ξ diagramban (a javasolt 6. módszer szerinti ábrázolásban). A kopolimerizációs paraméterek értékei: $\varrho_1 = 0{,}559$; $\varrho_2 = 0{,}473$

Az adatok grafikus kiértékelését a 19. ábrán mutatjuk be. A kapott eredmények: $\varrho_1 = 0{,}559$ $\varrho_2 = 0{,}473$; az eredeti szerzők által megadott, az integrált összetételi egyenlet alapján „metszéspont" módszerrel meghatározott értékek: $\varrho_1 = 0{,}44-0{,}65$, $\varrho_2 = 0{,}41-0{,}64$. (A „metszéspont" módszerrel nyerhető értékekre vonatkozólag lásd a 4. táblázat adatait.)

2. táblázat

*A sztirol/metil-metakrilát /60°/0,1 mól% benzoilperoxid rendszer kísérleti (*MAYO *és* LEWIS [4]*) és számított adatai*

	x_0	y	w	z	F	G	ξ	η
1	4,1020	3,3132	0,3560	0,7064	5,7301	3,0421	0,8652	0,4593
2	0,9901	0,9935	0,3080	1,0039	0,9859	−0,0065	0,5245	−0,0034
3	0,2500	0,3673	0,3640	1,6579	0,1336	−0,3816	0,1302	−0,3717
4	3,9020	2,9000	0,3492	0,6832	6,2130	2,7810	0,8744	0,3913
5	1,0080	1,0752	0,3175	1,0819	0,9186	0,0695	0,5072	0,0383
6	0,2343	0,3397	0,3610	1,6267	0,1284	−0,4059	0,1256	−0,3974

$\mu = 0{,}9613$ $\alpha = 0{,}8930$

III. Az integrális egyenlet alkalmazása

Javasolt közelítő módszerünket célszerű egybevetni a kopolimerizáció integrális egyenletét felhasználó paraméter-meghatározási eljárásokkal. Az integrális egyenlet nem egyéb, mint az (1) differenciálegyenlet egzakt megoldása, amely a dm_1/dm_2 differenciális mennyiséget már nem tartalmazza és közvetlenül mérhető mennyiségek között határoz meg összefüggést.

Sajnálatos módon az (1) differenciálegyenlet megoldása (Mayo és Lewis [4]) igen nehezen kezelhető, a paraméterekre és az egyes mérhető mennyiségekre egyaránt implicit összefüggés:

$$\log\frac{m_2}{m_2^0}=\frac{\varrho_2}{1-\varrho_2}\log\frac{x}{x_0}-\frac{1-\varrho_1\varrho_2}{(1-\varrho_1)(1-\varrho_2)}\log\frac{(\varrho_1-1)x-(\varrho_2-1)}{(\varrho_1-1)x_0-(\varrho_2-1)} \tag{28}$$

amely a paraméterek meghatározására csak nem-lineáris paraméterbecslési eljárások alkalmazása esetén használható fel.

Grafikus paraméter-meghatározási eljárást tesz lehetővé, ha a (28) egyenletet mint paraméteres egyenletrendszert írjuk fel [4, 8]:

$$\varrho_2=\frac{\log\dfrac{m_2^0}{m_2}-\dfrac{1}{p}\log\dfrac{1-px}{1-px_0}}{\log\dfrac{m_1^0}{m_1}+\log\dfrac{1-px}{1-px_0}} \tag{29}$$

$$\varrho_1=1-\frac{1}{p}(1-\varrho_2). \tag{30}$$

Ekkor egy adott kopolimerizációs méréssorozat minden egyes kísérleti adatából különböző p értékek mellett ϱ_1 és ϱ_2 összetartozó értékei kiszámíthatók és pl. a $\varrho_1 = f(\varrho_2)$ összefüggés ábrázolható. A vizsgált rendszer kopolimerizációs paramétereinek értéke az egyes kísérleteknek megfelelő $\varrho_1 = f(\varrho_2)$ görbék metszéspontjai alapján becsülhető meg.

Az eljárást — amely igen számításigényes — valamelyest egyszerűsíti, hogy a $\varrho_1 > 0$, $\varrho_2 > 0$ tartományban a görbék jó közelítéssel lineárisak, így elegendő kísérleti adatonként két pont kiszámítása, célszerűen p két negatív értékével.

A grafikus módszer helyett numerikus eljárás is alkalmazható, ha az egyes kísérleti adatok által meghatározott közelítő egyenesekre vonatkozó egyenleteket — mint két ponton átmenő egyenes egyenleteit — megoldjuk:

$$\varrho_2 = A\varrho_1 - B \tag{31}$$

$$A = \frac{\varrho_{21} - \varrho_{22}}{\varrho_{11} - \varrho_{12}} \quad \text{és} \quad B = \frac{\varrho_{12}\varrho_{21} - \varrho_{11}\varrho_{22}}{\varrho_{11} - \varrho_{12}} \tag{32}$$

ahol ϱ_{11} és ϱ_{21} az egyik, ϱ_{12} és ϱ_{22} a másik p értékkel (29) és (30) szerint számított érték.

A sztirol/metil-metakrilát kopolimerizációs rendszer kísérleti adatait, az azokból a (29)—(30) egyenletek alapján $p = -0{,}5$ és $p = -2$ paraméterekkel számított ϱ_1 és ϱ_2 értékeket, valamint a (32) szerinti A és B koefficienseket a 3. táblázat foglalja össze. A táblázat utolsó két rovatára (ξ és η) visszatérünk.

3. táblázat

A 2. táblázat kísérleti adatainak kiértékelése az integrális egyenlet közelítő alkalmazásával

	$p = -0{,}5$		$p = -2$		A	B	ξ	η
	ϱ_{11}	ϱ_{21}	ϱ_{12}	ϱ_{22}				
1	0,7815	1,4369	0,7292	1,1353	5,7582	3,0643	0,8659	0,4607
2	1,0028	0,9945	1,0055	0,9972	0,9856	−0,0062	0,5250	−0,0033
3	1,2270	0,5461	1,7653	0,6173	0,1323	−0,3837	0,1292	−0,3747
4	0,7026	1,5928	0,6378	1,1811	6,1526	2,8093	0,8752	0,3930
5	1,0516	0,9868	1,1062	0,9469	0,9180	0,0686	0,5072	0,0379
6	1,2187	0,5627	1,7416	0,6292	0,1272	−0,4077	0,1248	−0,4001

$$\alpha = 0{,}8919$$

A kísérleti adatok számának megfelelő hat lineáris egyenlet tizenöt „metszéspontot" szolgáltat. Ezeket a 4. táblázatban mutatjuk be.

A (32) szerint adódó A és B értékek ismeretében — amint arra már Yezrielev és munkatársai [7] is rámutattak — a metszéspont-módszer helyett linearizációs eljárások is alkalmazhatók a ϱ_1 és ϱ_2 paraméterek meghatározá-

4. táblázat

A kopolimerizációs állandók értékei a 3. táblázat A és B adataival meghatározott egyenesek metszéspontjai alapján („metszéspont" módszer)

		1	2	3	4	5
	ϱ_1	0,6432				
2	ϱ_2	0,6401				
	ϱ_1	0,6127	0,4425			
3	ϱ_2	0,4648	0,4423			
	ϱ_1	−0,5101	0,5342	0,5214		
4	ϱ_2	−0,0006	0,5327	0,4527		
	ϱ_1	0,6187	−1,1044	0,5757	0,5134	
5	ϱ_2	0,4994	−1,0823	0,4599	0,4027	
	ϱ_1	0,6164	0,4678	4,6402	0,5249	0,6023
6	ϱ_2	0,4861	0,4672	0,9978	0,4745	0,4843

sára. Ebben az esetben is különösen előnyösen alkalmazható az általunk kidolgozott módszer [1, 2]: a (31) egyenlet ugyanis az A = F és B = G helyettesítéssel a (4) egyenletbe vihető át és a (6)—(8) egyenletek szerint ξ-η ábrázolásában grafikusan kiértékelhető. A 3. táblázat utolsó két oszlopa tartalmazza az említett példán így kiszámított ξ és η értékeket ($\alpha = 0{,}89$). Az ezek grafikus kiértékelésével kapott paraméterek ($\varrho_1 = 0{,}560$, $\varrho_2 = 0{,}475$) teljes egyezést mutatnak az általunk javasolt közelítő eljárás (6. módszer) eredményeivel.

Megállapítható, hogy az A és B értékek vázolt módon történő kiszámítása lényegesen hosszadalmasabb, mint a 6. közelítés — lényegében ekvivalens eredményre vezető — alkalmazása. *Nem jelent előnyt az sem, hogy az eljárás az egzakt (28) integrális egyenleten alapul, mivel az abból származtatott és a kiértékeléshez felhasznált (31) egyenlet már csak közelítőleg érvényes!* Ennek következménye egyébként az, hogy a p segédparaméterek értékének megválasztása az eljárás eredményét kissé befolyásolja.

Mint már említettük, az integrális egyenlet teljesen korrekt felhasználását csak valamilyen nem-lineáris módszer teszi lehetővé. Közismert, hogy nem-lineáris paraméterbecslés csak számítógéppel végezhető el ésszerűen, és utaltunk már arra, hogy a közvetlen áttekinthetőség hiánya a nem-lineáris módszer formális alkalmazásánál súlyos elvi hibákhoz vezethet. Ezen túlmenően azonban a (28) egyenletből történő paraméter-meghatározásnál más természetű problémák is fellépnek.

A nem-lineáris módszer alkalmazásához ugyanis a minimalizálandó hibafüggvény felírására, tehát valamelyik mért adat (vagy azokból képezett mennyiség) explicit kifejezésére van szükség. Ilyen explicit kifejezés egyedül a moláris konverzióra adható meg a Skeist-egyenlet [9] integrálásával kapott összefüggéssel [10], amely a (28) egyenlet átalakításával is levezethető:

$$\zeta = 1 - \left(\frac{\chi}{\chi_0}\right)^{S_1} \left(\frac{1-\chi}{1-\chi_0}\right)^{S_2} \left(\frac{\chi_0 - S_4}{\chi - S_4}\right)^{S_3}, \tag{33}$$

ahol χ_0, illetve χ az 1. monomer móltörtje a monomerelegyben 0, illetve ζ konverziónál, $S_1 = \varrho_2/(1-\varrho_2)$, $S_1 = \varrho_1/(1-\varrho_2)$, $S_3 = (1-\varrho_1\varrho_2)/[(1-\varrho_1)(1-\varrho_1)]$ és $S_4 = (1-\varrho_2)/(2-\varrho_1-\varrho_2)$.

A ζ konverzióra történő illesztés azonban önmagában véve sem szerencsés; a fő nehézséget mégis leginkább az okozza, hogy a (33) egyenlet ϱ_1 és ϱ_2 bizonyos értékeinél nincs értelmezve. Ilyenek pl. a $\varrho_1 = 1$ és $\varrho_2 = 1$ értékek; ezek közvetlen környezetében pedig a számítógép numerikus pontossága korlátozza a (33) összefüggés alkalmazhatóságát. Hasonlóképpen nincs értelmezve a (33) egyenlet, ha valamelyik kísérletben $\chi_0 < S_4 < \chi$ vagy $\chi_0 > S_4 > \chi$. Az említett korlátozások miatt az ismertebb eljárások közül mind a gradiens, mind a szimplex módszer alkalmazása jelentős nehézségekkel jár.

Mindezek alapján úgy látjuk, hogy az általunk javasolt eljárás (6. módszer) — közelítő jellege ellenére is — a kopolimerizációs paraméterek meghatározásának legáltalánosabb és legmegbízhatóbb módszere.

Összefoglalás

A kopolimerizációs paraméterek magasabb konverziókig folytatott mérések adataiból a kopolimerizáció integrális egyenletének egzakt felhasználásával csak jelentős számítástechnikai és elvi nehézségekkel határozhatók meg.

Egy olyan egyszerű eljárást dolgoztunk ki, amelynek segítségével a kísérleti adatok úgy alakíthatók át, hogy a kopolimerizáció differenciális egyenletét magasabb konverzióknál is igen jól kielégítik. A módszer lényege az, hogy a kísérletileg meghatározható átlagos kopolimer összetételhez egy átlagos, az elért konverziótól függő monomerösszetételt rendelünk. A javasolt közelítés lehetővé teszi, hogy a kopolimerizációs paramétereket a differenciális egyenletre már korábban kidolgozott linearizálási eljárásunk segítségével határozzuk meg.

Megállapítottuk, hogy módszerünk valamennyi reálisan számbajövő kopolimerizációs rendszernél megbízhatóan alkalmazható. A közelítés — általában igen csekély — hibája a közölt diagramok segítségével a kiindulási monomer összetétel, a konverzió és a kopolimerizációs paraméterek bármilyen értékénél egyszerűen megbecsülhető.

Summary

If copolymerizations are carried to high conversions the determination of copolymerization parameters involves significant computational difficulties because the exact integrated form of the copolymerization equation has to be applied.

A simple method has been developed to transform experimental data obtained even at high conversion to be used in the differential form of copolymerization equation. In this method an average monomer composition is assigned to the corresponding experimental average copolymer composition. The proposed approximation extends the use of our previously developed linearization technique for low conversions.

It was established that this method yields highly reliable results for practically all copolymerization systems. The error of this approximation is generally insignificant and it can simply be estimated for any conversion, composition, and copolymerisation parameter with the aid of diagrams published in this paper.

IRODALOM

1. Kelen, T., Tüdős, F.: Reaction Kinetics and Cat. Letters **1,** 487 (1974).
2. Kelen, T., Tüdős, F.: Kémiai Közlemények **43,** 87 (1975); J. Macromol. Sci.-Chem. A**9,** 1 (1975).
3. Tidwell, P. W., Mortimer, G. A.: J. Pol. Sci. A**3,** 369 (1965); J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem. C**4,** 281 (1970).
4. Mayo, F. R., Lewis, F. M.: J. Am. Chem. Soc. **66,** 1594 (1944).
5. Alfrey Jr., T., Goldfinger, G.: J. Chem. Phys. **12,** 205 (1944).
6. Walling, Ch., Briggs, E. R.: J. Am. Chem. Soc. **67,** 1774 (1945).
7. Yezrielev, A. I., Brokhina, E. L., Roskin, Ye. S.: Vysokomol. Soed. A**11,** 1670 (1969).
8. Mayo, F. R., Walling, Ch.: Chem. Revs. **46,** 191 (1950).
9. Skeist, I.: J. Am. Chem. Soc. **68,** 1781 (1946).
10. Meyer, V. E.: J. Pol. Sci. A1 **4,** 2819 (1966).
11. Fineman, M., Ross, S. D.: J. Pol. Sci. **5,** 259 (1960).

Kémiai Közlemények 45. kötet 1976. p. 425—455

A FÉMOLDÓDÁS LÉPCSŐS MECHANIZMUSÁRÓL II.*

A MECHANIZMUS VIZSGÁLATA FORGÓ, GYŰRŰS KORONGELEKTRÓDDAL

KISS LÁSZLÓ
a kémiai tudományok doktora

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

Érkezett 1974. jún. 2-án

A több lépcsős folyamatok vizsgálatának leggyakrabban használt módszere, amelyet az előző közleményben [1] ismertettünk, a polarizációs görbék elemzésén alapul. Az anódos fémoldódás lépcsős mechanizmusának tanulmányozására eredményesen használható a Faraday-impedancia frekvenciafüggése [2—4]. Kimutatták, [4—5], hogy megfelelő feltételek teljesülése esetén az impedancia frekvenciafüggő tagja lépcsős mechanizmus felléptekor más mint egyszerű átlépési reakció és diffuziókontrollált folyamat esetén. A lépcsős elektródfolyamatok vizsgálhatók galvanosztatikus és potenciósztatikus tranziens jelenségek alapján is [5—8].

A sorozatos töltésátlépési reakcióval lejátszódó fémionizáció mechanizmusára a fentiekben vázolt módszerekkel több-kevesebb valószínűséggel következtetni lehet. A következtetések alátámasztásához azonban fontos a köztitermékek közvetlen minőségi és mennyiségi kimutatása is. Ezen feladat megoldása rendszerint nehéz, ha a köztitermékek gyorsan bomlanak és koncentrációjuk ezért gyakran kicsiny.

A felületen adszorbeálódó köztitermék meghatározására bizonyos esetekben felhasználható a galvanosztatikus, ill. potenciosztatikus tranziens jelenségek vizsgálata [9, 10]. A felületről az oldatba eltávozó, viszonylag hosszú élettartamú és elegendően nagy koncentrációjú köztitermékek meghatározására megfelelő indikátorelektród is felhasználható [11, 12].

A rövid élettartamú és kis koncentrációban jelenlevő, az elektród felületéről az oldatba eltávozó, elektrokémiailag aktív köztitermékek meghatározására FRUMKIN és NYEKRASZOV [13], valamint IVANOV és LEVICS [14] kidolgozta a forgó, gyűrűs korongelektród felhasználásán alapuló módszert [15—17]. A módszer lényege az, hogy a köztitermék a D korongelektródon (1. ábra) képződik, és a korongot körülvevő, de attól elszigetelt (R) gyűrűelektródon voltametriásan meghatározható, mivel az elektród forgása követ-

* I. rész megjelent: Kémiai Közlemények **44**, 91 (1975)

keztében fellépő konvekció a gyűrű felületéhez szállítja. Másik lehetőség adódik a köztitermékeknek a gyűrűelektród segítségével való kimutatására, ha a gyűrűelektródon az instabil köztitermék állítja be a gyűrűelektród árammentes potenciálját [18—22]. Ezt az elektródrendszert elterjedten használták és használják különböző elektródfolyamatok tanulmányozásakor [16, 17]. Így például az oxigénredukció [16, 17, 23], valamint szerves vegyületek oxidációjának és redukciójának vizsgálatakor [16, 24]. Az utóbbi időben egyre többen alkalmazzák a fémoldódáskor keletkező köztitermékek kimutatására [18—22, 25—31], az ötvözetek oldódásának törvényszerűségeinek tanulmányozására [32—36], valamint a fémek passziválódásának vizsgálatára [37—38]. Sikerült tisztázni ezen módszer néhány elvi kérdését és felhasználhatóságának lehetőségeit a fémionizáció és a fémionok semlegesítődésének tanulmányozásánál [21, 22, 39—42].

A következőkben a gyűrűs forgó korongelektród kérdéseivel foglalkozunk részletesebben, és megállapítjuk azokat az összefüggéseket, melyek segítségével következtetés vonható le a korongelektródon lejátszódó folyamatok mechanizmusára.

1. A gyűrűelektródon mérhető voltametriás határáramok

Lépcsős mechanizmus esetén, a köztitermékek (ill. a korongon képződő termékek) gyűrűn mérhető diffúziós határárama I_{hi}, arányos a korongon levő koncentrációjukkal [43]:

$$I_{hi} = NnX_i c_{i0}\,, \qquad (73)^*$$

ahol N — az elektródrendszer geometriájától függő állandó [13—17], melynek értéke megadja, hogy a korongon keletkező és ott tovább nem reagáló anyag hányad része jut el a gyűrű felületéhez, n — a gyűrűelektródon lejátszódó reakció során átlépő töltések száma. Ez a kifejezés csak akkor érvényes, ha a gyűrűelektródon reagáló komponensek koncentrációja nulla, vagy elhanyagolhatóan kicsiny az oldat belsejében, és a korongelektród felülete 1 cm². [21, 22].

Ezért, ha az előző közleményben $c_{1,0}$, ill. $c_{2,0}$ vagy a c_{k0} éréktére kapott (28)—(32) vagy az (54) összefüggéseket a (73)-ba helyettesítjük, a kapott kifejezés csak akkor adja meg helyesen a megfelelő ionok gyűrűn mérhető oxidációs vagy redukciós határáramát, ha a korong felülete 1 cm² és az oldat nem, vagy csak igen kis koncentrációban tartalmazza az adott ionokat.

A gyűrűn mérhető határáram egyenlete meghatározható arra az általános esetre is, ha a korong felülete nem 1 cm², és az oldatban nem elhanyagolható mennyiségben van a gyűrűn reagáló komponens. Támaszkodva más

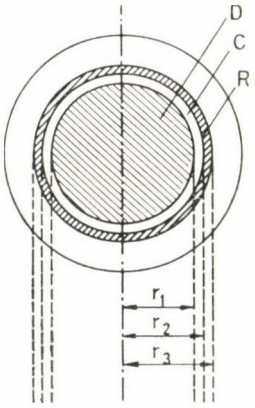
* A (73)-nál kisebb, egyenletekre utaló számok, az előző közlemény [1] megfelelő egyenleteire vonatkoznak.

szerzők [44], főleg Albery és munkatársai [15] eredményeire, az i-edik komponens által meghatározott határáramra a következő kifejezés adódik [21, 22, 45]:

$$I_{h_i} = r_1^2 \, \pi n X_i \, [N c_{i0} + (S-N) \, c_{i\infty}] \tag{74}$$

Ahol az S faktor, hasonlóan N-hez csak az elektród geometriájától függ, és értékét a következő összefüggés adja meg:

$$S = \frac{(r_3^3 - r_2^3)^{2/3}}{r_1^2} \tag{75}$$



1. ábra. Forgó gyűrűs korongelektród vázlatos képe. D — korongelektród, R — gyűrűelektród, C — szigetelőgyűrű, r_1 — a korongelektród sugara, r_2 — a gyűrűelektród belső sugara, r_3 — a gyűrűelektród külső sugara

Az r_1, r_2, r_3 értelmezését 1. az 1. ábrán. Az S faktor értékeit különböző r_2/r_1 és r_3/r_2 sugárarányokra az 1. táblázatban tüntettük fel [22]. Az N faktort ugyanezen sugárarányokra a 2. táblázatban tüntettük fel [46]. A (74) egyenlettel való könnyebb számolás érdekében megadjuk (S-N) értékeit is (3. táblázat).

Mint a (74) egyenletből látható, ha $c_{i\infty} = 0$, és a korong területe $(r_1^2\pi) = 1$ cm², visszakapjuk a (73) egyenletet. Ha a korongelektródon és az oldat belsejében levő koncentráció azonos, azaz $c_{i,0} = c_{i,\infty}$:

$$I_{h_i} = r_1^2 \, \pi n S X_i c_{i\infty} \tag{76}$$

Ha viszont $c_{i,0} = 0$ (pl. az oldatban levő i-edik termék határáram-sebességgel reagál a korongon) és $c_{i\infty} \neq 0$, akkor a (74) egyenletből visszakapjuk a Bruckenstein által, ezen határesetre levezetett kifejezést [47]:

$$I_{h_i} = r_1^2 \, \pi n X_i \, (S\text{-}N) \, c_{i\infty} \tag{77}$$

A (74) egyenletbe helyettesítve $c_{1,0}$, ill. $c_{2,0}$ értékét a (28)—(32) összefüggésekből, megkapjuk a gyűrűn mérhető határáram egyenletét a korongon lejátszódó kétlépcsős folyamatot jellemző paraméterek függvényében.

Kétlépcsős folyamat esetén a köztitermék oxidációs vagy redukciós határárama a (74) és a (31) összefüggés alapján a következő [21]:

$$I_{h_1} = r_1^2 \pi n X_1 \left\{ N \frac{j + z_1 X_1 c_{1\infty} + \dfrac{z_2 X_2 c_{2,\infty}}{1 + \dfrac{n_2 X_2}{k_{k_2}}}}{z_1 X_1 + \dfrac{\dfrac{z_2}{n_2} k_{a_2}}{1 + \dfrac{k_{k_2}}{n_2 X_2}}} + (S - N) c_{1,\infty} \right\} \tag{78}$$

Ahol n anódos határáram esetén n_2, katódos határáram esetén pedig $-n_1$.

1. táblázat

S értékei az $\frac{r_2}{r_1}$ *és* $\frac{r_3}{r_2}$ *függvényében*

r_3/r_2 \ r_2/r_1	1,02	1,03	1,04	1,05	1,06	1,07	1,08	1,09	1,10
1,02	0,1616	0,1648	0,1680	0,1712	0,1745	0,1778	0,1812	0,1845	0,1879
1,03	0,2131	0,2173	0,2216	0,2559	0,2302	0,2346	0,2389	0,2434	0,2479
1,04	0,2599	0,2650	0,2702	0,2754	0,2807	0,2860	0,2914	0,2968	0,3022
1,05	0,3036	0,3096	0,3156	0,3217	0,3279	0,3341	0,3404	0,3467	0,3531
1,06	0,3451	0,3519	0,3587	0,3657	0,3727	0,3798	0,3869	0,3941	0,4013
1,07	0,3849	0,3925	0,4002	0,4079	0,4157	0,4236	0,4315	0,4396	0,4477
1,08	0,4235	0,4316	0,4403	0,4488	0,4574	0,4661	0,4748	0,4836	0,4926
1,09	0,4611	0,4702	0,4793	0,4886	0,4979	0,5074	0,5169	0,5265	0,5362
1,10	0,4978	0,5076	0,5176	0,5276	0,5377	0,5478	0,5581	0,5685	0,5790
1,12	0,5696	0,5807	0,5920	0,6034	0,6150	0,6266	0,6384	0,6503	0,6623
1,14	0,6392	0,6518	0,6645	0,6773	0,6903	0,7034	0,7166	0,7299	0,7434
1,16	0,7076	0,7215	0,7356	0,7498	0,7642	0,7787	0,7933	0,8081	0,8230
1,18	0,7751	0,7904	0,8058	0,8214	0,8371	0,8530	0,8690	0,8851	0,9015
1,20	0,8420	0,8585	0,8753	0,8922	0,9093	0,9265	0,9439	0,9615	0,9792
1,22	0,9084	0,9263	0,9444	0,9626	0,9810	0,9996	0,018	1,038	1,056
1,24	0,9746	0,9938	1,013	1,032	1,053	1,072	1,093	1,113	1,133
1,26	1,040	1,061	1,081	1,102	1,124	1,145	1,167	1,188	1,210
1,28	1,106	1,129	1,150	1,172	1,196	1,218	1,241	1,264	1,287
1,30	1,172	1,196	1,219	1,242	1,267	1,291	1,315	1,339	1,364
1,32	1,239	1,264	1,288	1,313	1,339	1,364	1,389	1,415	1,441
1,34	1,305	1,332	1,357	1,383	1,410	1,437	1,464	1,491	1,518
1,36	1,372	1,399	1,427	1,454	1,482	1,511	1,539	1,568	1,596
1,38	1,439	1,468	1,496	1,525	1,555	1,584	1,614	1,644	1,675
1,40	1,507	1,537	1,567	1,597	1,628	1,659	1,690	1,721	1,753

A (78) kifejezés szerint, I_{h_1} csak akkor változik észrevehetően a korongon átbocsátott j áramsűrűséggel, ha $c_{1,\infty}$ elég kicsiny, valamint a korong és a gyűrűelektród közötti távolság és a gyűrűelektród szélessége $r_3 - r_2$ is elég kicsiny.

2. A gyűrűelektródon mérhető elektródpotenciálok

A gyűrűelektródon, ha rajta elég nagy csereáram tud beállni, akkor anélkül, hogy rajta külső áramforrásból áram haladna keresztül, jól definiált elektródpotenciál alakulhat ki. Ha a potenciálmeghatározó ion (ill. ionok) a lépcsős elektródfolyamat közti- ill. végterméke, akkor a gyűrű árammentes potenciáljának mérése, és ennek változása a korongon áthaladó áramsűrűséggel, információt adhat a korongon képződő köztitermékekre [21, 22, 48—49]. Ezen elektródpotenciálok megadásához ismerni kell a potenciálmeghatározó ion átlagos koncentrációját a gyűrű felületénél.

A folyamatban részt vevő ionoknak a korongelektród felületénél levő koncentrációja az r sugártól függetlenül mindenütt azonos, mivel a forgókorong azonosan hozzáférhető felület [44]. Azonban $r > r_1$ esetén (r_1 — a

2. táblázat

N értékei az $\frac{r_2}{r_1}$ *és* $\frac{r_3}{r_2}$ *függvényében*

r_3/r_2 \ r_2/r_1	1,02	1,03	1,04	1,05	1,06	1,07	1,08	1,09	1,10
1,02	0,1013	0,0976	0,0947	0,0922	0,0902	0,0884	0,0869	0,0855	0,0843
1,03	0,1293	0,1250	0,1215	0,1186	0,1162	0,1140	0,1121	0,1104	0,1089
1,04	0,1529	0,1485	0,1444	0,1412	0,1385	0,1360	0,1339	0,1320	0,1302
1,05	0,1737	0,1687	0,1637	0,1612	0,1582	0,1556	0,1533	0,1512	0,1493
1,06	0,1923	0,1872	0,1829	0,1793	0,1761	0,1733	0,1708	0,1686	0,1665
1,07	0,2092	0,2039	0,1996	0,1958	0,1925	0,1896	0,1869	0,1846	0,1824
1,08	0,2247	0,2194	0,2149	0,2110	0,2076	0,2046	0,2019	0,1994	0,1972
1,09	0,2392	0,2338	0,2292	0,2252	0,2217	0,2186	0,2158	0,2133	0,2110
1,10	0,2526	0,2472	0,2426	0,2385	0,2350	0,2318	0,2289	0,2263	0,2240
1,12	0,2772	0,2717	0,2670	0,2629	0,2593	0,2560	0,2530	0,2503	0,2479
1,14	0,2992	0,2938	0,2890	0,2849	0,2812	0,2778	0,2748	0,2720	0,2695
1,16	0,3192	0,3138	0,3090	0,3048	0,3011	0,2977	0,2947	0,2919	0,2893
1,18	0,3375	0,3321	0,3274	0,3232	0,3194	0,3161	0,3130	0,3101	0,3075
1,20	0,3544	0,3490	0,3443	0,3402	0,3364	0,3330	0,3290	0,3271	0,3245
1,22	0,3701	0,3648	0,3601	0,3560	0,3523	0,3489	0,3458	0,3429	0,3403
1,24	0,3848	0,3795	0,3749	0,3708	0,3671	0,3637	0,3606	0,3577	0,3551
1,26	0,3985	0,3933	0,3887	0,3847	0,3810	0,3776	0,3745	0,3717	0,3691
1,28	0,4115	0,4063	0,4018	0,3977	0,3941	0,3907	0,3877	0,3849	0,3822
1,30	0,4237	0,4186	0,4141	0,4101	0,4065	0,4032	0,4001	0,3973	0,3947
1,32	0,4353	0,4302	0,4258	0,4218	0,4183	0,4150	0,4119	0,4092	0,4066
1,34	0,4463	0,4413	0,4369	0,4330	0,4294	0,4262	0,4232	0,4204	0,4178
1,36	0,4567	0,4518	0,4475	0,4436	0,4401	0,4369	0,4339	0,4311	0,4286
1,38	0,4667	0,4619	0,4576	0,4538	0,4503	0,4471	0,4441	0,4414	0,4389
1,40	0,4762	0,4715	0,4673	0,4635	0,4600	0,4568	0,4539	0,4512	0,4487

3. táblázat

S—N *értékei az* $\frac{r_2}{r_1}$ *és* $\frac{r_3}{r_2}$ *függvényében*

r_2/r_2 \ r_3/r_1	1,02	1,03	1,04	1,05	1,06	1,07	1,08	1,09	1,10
1,02	0,0603	0,0672	0,0733	0,0790	0,0843	0,0894	0,0943	0,0990	0,1036
1,03	0,0838	0,0923	0,1001	0,1073	0,1140	0,1206	0,1268	0,1330	0,1390
1,04	0,1070	0,1167	0,1258	0,1342	0,1422	0,1500	0,1575	0,1648	0,1720
1,05	0,1209	0,1409	0,1509	0,1605	0,1697	0,1785	0,1871	0,1955	0,2038
1,06	0,1528	0,1647	0,1758	0,1864	0,1966	0,2065	0,2161	0,2255	0,2438
1,07	0,1757	0,1886	0,2006	0,2121	0,2232	0,2340	0,2446	0,2550	0,2653
1,08	0,1988	0,2122	0,2254	0,2378	0,2498	0,2615	0,2729	0,2842	0,2954
1,09	0,2219	0,2364	0,2501	0,2634	0,2762	0,2888	0,3011	0,3132	0,3252
1,10	0,2452	0,2604	0,2750	0,2891	0,3027	0,3160	0,3292	0,3422	0,3520
1,12	0,2924	0,3090	0,3250	0,3405	0,3557	0,3706	0,3854	0,4000	0,4144
1,14	0,3400	0,3580	0,3755	0,3924	0,4091	0,4256	0,4418	0,4579	0,4739
1,16	0,3884	0,4077	0,4266	0,4450	0,4631	0,4810	0,4986	0,5162	0,5337
1,18	0,4376	0,4583	0,4784	0,4982	0,5177	0,5369	0,5560	0,5750	0,5940
1,20	0,4876	0,5095	0,5310	0,5520	0,5729	0,5935	0,6149	0,6434	0,6547
1,22	0,5383	0,5615	0,5843	0,6066	0,6287	0,6507	0,6722	0,6951	0,7157
1,24	0,5898	0,6143	0,6381	0,6612	0,6859	0,7083	0,7324	0,7553	0,7779
1,26	0,6415	0,6677	0,6923	0,7123	0,7430	0,7674	0,7925	0,8163	0,8409
1,28	0,6945	0,7227	0,7482	0,7743	0,8019	0,8273	0,8533	0,8791	0,9048
1,30	0,7483	0,774	0,8049	0,8319	0,8605	0,8878	0,9149	0,9417	0,9693
1,32	0,8037	0,8338	0,8622	0,8912	0,9207	0,9490	0,9771	1,006	1,034
1,34	0,8587	0,8907	0,9201	0,9500	0,9806	1,011	1,041	1,071	1,100
1,36	0,9153	0,9472	0,9795	1,010	1,042	1,074	1,105	1,137	1,167
1,38	0,9723	1,006	1,038	1,071	1,105	1,137	1,170	1,203	1,236
1,40	1,031	1,066	1,100	1,136	1,168	1,202	1,236	1,270	1,304

korongelektród sugara), a $c_{i,0}$ az r értékével változik. A $c_{i,0}$-nak az r függvényében bekövetkező változását ($c_{i,0}^{(r)}$), ALBERY és munkatársai [15, 46] módszerét alkalmazva és megoldásaik részeredményeit felhasználva a következőképpen írhatjuk fel [21, 22, 45]:

$$c_{i,0}^{(r)} = c_{i0} + c_{i\infty} - c_{i0} \frac{r_1}{r} \left(\frac{r^3}{r_1^3} - 1 \right)^{1/3} \tag{79}$$

ahol $c_{i,0}$ — továbbra is az i-edik komponensnek a korongelektród felületéné mérhető koncentrációja.

Mint a (79) egyenletből látható, $c_{(i,0)}$ erősen változik r-rel, ezért a gyűrűelektród felületén ($r_2 < r < r_3$) csak egy átlagkoncentrációval ($\bar{c}_{i,0}$) számolhatunk. Ezen átlagkoncentráció

$$\bar{c}_{i,0} = c_{i,0} (1 - \bar{R}) + c_{i,\infty} \bar{R}, \tag{80}$$

ahol

$$\bar{R} = \frac{2r_1}{r_3^2 - r_2^2} \int_{r_2}^{r_3} \left(\frac{r^3}{r_1^3} - 1 \right)^{1/3} dr. \tag{81}$$

Mint látható, $\bar{R}$ nagysága, hasonlóan N és S faktorokhoz, csak az elektród geometriájától függ. $\bar{R}$ értékeit, különböző sugárarányoknál a 4. táblázat tartalmazza.

A gyűrűn mérhető határáramokhoz hasonlóan, mint ez a (80) egyenletből látható, a gyűrűn levő átlagkoncentráció akkor változik lényegesen a korongon áthaladó árammal, ha az M^{zi+} ion koncentrációjára teljesül a $c_{i,0} \gg c_{i,\infty}$ egyenlőtlenség.

Meg kívánjuk jegyezni, mint az a (79) összefüggésből látható, hogy a $\bar{c}_{i0}$ átlagkoncentráció széles gyűrűelektród alkalmazása esetén igen különböző felületi koncentrációk átlagolásából adódik. Így pl. a gyűrűelektród belső és külső szélén levő felületi koncentrációk hányadosa

$$\frac{c_{i0}(r_2)}{c_{i0}(r_3)} = 4{,}6 \text{ ha } \frac{r_2}{r_1} = 1{,}02 \text{ és } \frac{r_3}{r_2} = 1{,}40 \text{ és}$$

$$c_{i,\infty} = 0, \text{ Ezzel szemben, ha } \frac{r_2}{r_1} = 1{,}02 \text{ és } \frac{r_3}{r_2} = 1{,}02,$$

az előbbi hányados, 1,1-nak adódik.

4. táblázat

$\bar{R}$ értékei az $\frac{r_2}{r_1}$ és $\frac{r_3}{r_2}$ függvényében

r_3/r_2 \ r_2/r_1	1,02	1,03	1,04	1,05	1,06	1,07	1,08	1,09	1,10
1,02	0,0090	0,0100	0,0108	0,0115	0,0122	0,0128	0,0134	0,0139	0,0144
1,03	0,0143	0,0156	0,0168	0,0178	0,0188	0,0196	0,0204	0,0212	0,0219
1,04	0,0199	0,0216	0,0230	0,0244	0,0256	0,0267	0,0278	0,0288	0,0297
1,05	0,0258	0,0278	0,0296	0,0212	0,0327	0,0341	0,0354	0,0366	0,0378
1,06	0,0321	0,0344	0,0365	0,0383	0,0401	0,0417	0,0432	0,0447	0,0460
1,07	0,0386	0,0412	0,0436	0,0457	0,0477	0,0495	0,0513	0,0529	0,0545
1,08	0,0455	0,0483	0,0509	0,0533	0,0555	0,0576	0,0595	0,0614	0,0632
1,09	0,0526	0,0457	0,0585	0,0611	0,0635	0,0658	0,0680	0,0700	0,0721
1,10	0,0599	0,0633	0,0663	0,0691	0,0718	0,0743	0,0766	0,0790	0,0811
1,12	0,0752	0,0791	0,0826	0,0859	0,0889	0,0918	0,0946	0,0973	0,0999
1,14	0,0914	0,0957	0,0997	0,1034	0,1068	0,1102	0,1133	0,1164	0,1193
1,16	0,1084	0,1131	0,1185	0,1216	0,1255	0,1292	0,1327	0,1362	0,1395
1,18	0,1262	0,1313	0,1361	0,1406	0,1449	0,1489	0,1529	0,1566	0,1603
1,20	0,1446	0,1502	0,1554	0,1503	0,1649	0,1694	0,1736	0,1777	0,1818
1,22	0,1638	0,1698	0,1753	0,1806	0,1856	0,1904	0,1951	0,1996	0,2040
1,24	0,1836	0,1900	0,1969	0,2016	0,2070	0,2121	0,2172	0,2220	0,2267
1,26	0,2041	0,2108	0,2172	0,2232	0,2289	0,2345	0,2398	0,2450	0,2501
1,28	0,2252	0,2323	0,2390	0,2454	0,2515	0,2574	0,2631	0,2687	0,2741
1,30	0,2469	0,2544	0,2615	0,2682	0,2747	0,2810	0,2870	0,2929	0,2987
1,32	0,2692	0,2771	0,2845	0,2916	0,2985	0,3051	0,3115	0,3178	0,3239
1,34	0,2921	0,3003	0,3081	0,3156	0,3228	0,3298	0,3365	0,3432	0,3496
1,36	0,3155	0,3241	0,3323	0,3401	0,3477	0,3550	0,3622	0,3691	0,3759
1,38	0,3395	0,3485	0,3570	0,3652	0,3732	0,3808	0,3883	0,3956	0,4028
1,40	0,3641	0,3734	0,3823	0,3909	0,3992	0,4072	0,4150	0,4227	0,4302

A (80) kifejezéssel megadott átlagkoncentrációk segítségével (nagy idegen elektrolitkoncentrációt feltételezve) felírhatók a gyűrűelektródon mérhető árammentes potenciálok. A gyűrűelektród anyagának alkalmas megválasztásával többféle árammentes potenciál mérhető.

a) Ha a gyűrűelektród ionszelektív, és potenciálját az i-edik ionfajta állítja be, akkor a gyűrűelektród potenciáljára (φ_R) felírható:

$$\varphi_R = \varphi' + \frac{RT}{nF} \ln \bar{c}_{i_0}, \tag{82}$$

ahol φ' konstans, n a potenciálmeghatározó folyamat során a fázishatáron áthaladó töltések száma.

A (82) egyenletbe helyettesítve a (80) egyenlettel definiált átlagkoncentrációt:

$$\varphi_R = \varphi' + \frac{RT}{nF} \ln \left[c_{i,0}(1 - \bar{R}) + c_{i\infty}\bar{R}\right]. \tag{83}$$

Ezen *a)* eset realizálódik pl. ha az indium korongelektród anódos oldódását vizsgáljuk indium gyűrűelektród segítségével [49].

b) Ha a gyűrűelektród indifferens elektródként viselkedik (pl. nemesfém vagy szénpaszta), elég nagy csereáram esetén redoxipotenciál mérhető rajta. Legyen a redoxipotenciált meghatározó két ionfajta az i-edik és a j-edik, ekkor

$$\varphi_R = \varphi'' + \frac{RT}{(z_j - z_i)F} \ln \frac{\bar{c}_{j0}}{\bar{c}_{i0}}, \tag{84}$$

ill. a két koncentrációt az (80) egyenletből behelyettesítve:

$$\varphi_R = \varphi'' + \frac{RT}{(z_j - z_i)F} \ln \frac{c_{j0}(1 - \bar{R}) + c_{j\infty}\bar{R}}{c_{i0}(1 - \bar{R}) + c_{i\infty}\bar{R}}, \tag{85}$$

ahol z_j és z_i a megfelelő ionok töltésszámát jelentik.

Ez az eset valósul meg pl. réz korongelektród anódos oldásának savanyú kloridtartalmú oldatban történő vizsgálatakor, ha a gyűrűelektródot szénpasztából készítjük [50].

Meg kell jegyezni, hogy az *a* és *b* esetben, ha a megfelelő folyamatok túlfeszültsége kicsiny és az M^{zi+} ion az egyensúlyinál nagyobb koncentrációban van a felületnél, az M^{zi+} ionok heterogén diszproporcionálódása játszódhat le a felületnél, és a gyűrűelektródon mért potenciálok eltérhetnek az (83) és (85) alapján várt értékektől.

c) A gyűrűelektródon keverékpotenciál is kialakulhat, pl. ha a korongon keletkező z_i vegyértékű fémiont az oldatban levő oxidálószer magasabb

vegyértékűvé oxidálja az indifferens gyűrűelektródon. Ekkor a gyűrű potenciálját a következő összefüggés adja meg:

$$\varphi_R = \varphi''' + \frac{RT}{[n_j\alpha_j + z_0(1 - \alpha_0]F} \ln \frac{c_{0_0}}{\bar{c}_{i_0}}, \tag{86}$$

ahol α_j a z_i pozitív töltéssel rendelkező fémionnak $(z_i + n_j)$ töltésűvé való oxidációjának átlépési faktora, α_0 az oxidálószernek z_0 töltés átlépésével lejátszódó redukciójának átlépési faktora, c_{0_0} az oxidálószer koncentrációja a gyűrűelektród felületén. Ez az eset valósul meg például az indium anódos oldódásának vizsgálatakor [48, 51].

A gyűrűn mérhető árammentes potenciálnak a korongon áthaladó árammal való változására is érvényes, amit fent a $\bar{c}_{i,0}$ változására mondtunk: φ_R akkor változik lényegesen a korongon áthaladó árammal, ha a potenciálmeghatározó M^{z_i+} ion koncentrációjára teljesül a $c_{i,0} \gg c_{i\infty}$ egyenlőtlenség.

A forgó gyűrűs korongelektróddal az anódfolyamat mechanizmusára kapható egyéb információk

Forgó, gyűrűs korongelektróddal vizsgálható a korongelektród felületén keletkező köztitermék, ill. a stabilis végtermék. Azonban a stabilis végtermék ion töltésszámánál alacsonyabb töltésszámú ion nemcsak a lépcsős mechanizmus esetén keletkezhet hanem olymódon is, hogy az (I) és a (II)—(V) folyamatok* párhuzamosan játszódnak le. Így például két lépésben lejátszódó folyamat esetén a következő reakciók játszódhatnak le egy fém ionizációjakor, ill. a fémionok semlegesítődésekor:

$$1. \qquad M \underset{k_{k_1}}{\overset{k_{a_1}}{\rightleftharpoons}} M^{z_1+} + n_1 e \tag{VI}$$

$$2. \qquad M^{z_1+} \underset{k_{k_2}}{\overset{k_{a_2}}{\rightleftharpoons}} M^{z_2+} + n_2 e \tag{VII}$$

$$3. \qquad M \underset{k_{k_3}}{\overset{k_{a_3}}{\rightleftharpoons}} M^{z_2+} + z_2 e \tag{VIII}$$

Az oxigénredukció tanulmányozásával kapcsolatban Damjanovic, Genshaw és Bockris [52] megadta azokat a kritériumokat, melyek alapján eldönthető, hogy a kiindulási termékből milyen reakcióúton keletkezik a végtermék.

* L. I. közlemény.

Összefüggéseik alapján, ábrázolva $\frac{I}{I_h}$ értékét az $\frac{1}{f^{1/2}}$ függvényében (I a korongon áthaladó áramerősség, I_h a köztitermékeknek a gyűrűelektródon mérhető határárama, f az elektród fordulatszáma) konstans korongelektród-potenciál mellett egyenesek adódnak, melyek lefutásából és egymáshoz viszonyított helyzetéből következtetni lehet a reakcióútra. Az említett szerzők meggondolásai arra az esetre vonatkoznak, amikor a (VI)—(VII) típusú reakciók az elektródfolyamatok nagy túlfeszültsége miatt csak egy irányba játszódnak le.

Bagockij, Taraszevics és Filinovszkij [53, 16] hasonló módon tárgyalta, szintén az oxigénredukcióval kapcsolatban azt az esetet, amikor a (VI)-nak megfelelő folyamat megfordíthatóan, a (VII) és (VIII) pedig csak a felső vagy az alsó nyíl irányába játszódik le. Az általuk levezetett összefüggés lehetőséget adott az egyes reakciólépések sebességi állandójának a meghatározására is.

Egyes szerzők [28, 54] a fent említett kritériumokat alkalmazták a fémek anódos oldásakor nyert adatok analízisére, anélkül, hogy ennek jogosultságát indokolták volna. Ezért érdemes részletesebben megvizsgálni, hogy az $\frac{I}{I_h} - f^{-1/2}$ függvény alakjából milyen feltételek esetén vonható le következtetés olyan fémek anódos oldódására vonatkozóan, melyek lépcsős mechanizmussal oldódhatnak. Az egyszerűség kedvéért a továbbiakban is a (VI)—(VII) kétlépcsős folyamatot vizsgáljuk [55.]

Mint a (VI)—(VIII) reakciók felírásából is látható, feltételezzük, hogy a folyamatok a felső és alsó nyíl irányába is lejátszódhatnak. Ez a feltételezés a fémek anódos oldódásakor, ill. a fémionok semlegesítődésekor indokolt, mivel ezek a folyamatok gyakran kis túlfeszültséggel játszódnak le. Ez lényeges különbség az oxigénredukciókor végbemenő folyamatokhoz viszonyítva.

Ahhoz, hogy megállapíthassuk az $\frac{I}{I_h}$ értéket $f^{-1/2}$ függvényében leíró kifejezést, először meg kell határozni a (VI)—(VIII) folyamatokat leíró polarizációs görbét, és ismernünk kell az M^{z_1+} köztitermeknek a gyűrűn mérhető határáramát.

Stacionárius állapotban, ha a reakcióban résztvevő komponensek lassú diffúziója is hat a folyamat sebességére, a polarizációs görbe egyenlete a következőképpen írható fel:

$$j = k_{a_1} + k_{a_3} + k_{a_2}\, c_{10} - k_{k_1}\, c_{10} - k_{k_2}\, c_{10}^{\nu} - k_{k_3}\, c_{20} \tag{87}$$

Az M^{z_1+} ionoknak a gyűrűelektródon M^{z_2+} ionokká való oxidációjának határárama (I_h), feltételezve, hogy M^{z_1+} ionok az oldat belsejében nincsenek, a (74) alapján:

$$I_h = r_1^2\, \pi n_2 X_1 N c_{10} \tag{88}$$

A feladat megoldásához szükséges ismeretlen c_{10} és c_{20} koncentrációk, az anyagmérleg alapján felírható következő összefüggésekből meghatározhatók, feltételezve, hogy az M^{z_2+} ionok koncentrációja az oldat belsejében szintén gyakorlatilag nulla:

$$\frac{k_{a_1}}{z_1} - \frac{k_{k_1}}{z_1} c_{10} - \frac{k_{a_2}}{n_2} c_{10} + \frac{k_{k_2}}{n_2} c_{20} = X_1 c_{10} \tag{89}$$

$$\frac{k_{a_3}}{z_2} + \frac{k_{a_2}}{n_2} c_{10} - \frac{k_{k_3}}{z_2} c_{20} - \frac{k_{k_2}}{n_2} c_{20} = X_2 c_{20}. \tag{90}$$

A (87)—(90) összefüggésekből munkaigényes, de nem bonyolult algebrai átalakításokkal $\frac{I}{I_h}$-ra a következő kifejezés adódik ($I = j\pi r_1^2$):

$$\frac{I}{I_h} = \frac{1}{n_2 N}\left[z_1 \left(1 + \frac{z_2}{z_1 n_2} \cdot \frac{k_{a_2}}{X_2 + \frac{k_{k_2}}{n_2} + \frac{k_{k_3}}{z_2}} \right) + \right.$$

$$\left. + \frac{X_1 + \frac{k_{k_1}}{z_1} + \frac{k_{a_2}}{n_2} \cdot \frac{X_2 + \frac{k_{k_3}}{z_2}}{X_2 + \frac{k_{k_2}}{n_2} + \frac{k_{k_3}}{z_2}}}{\frac{k_{a_1}}{k_{a_3}} \left(X_2 + \frac{k_{k_2}}{n_2} + \frac{k_{k_3}}{z_2} \right) + \frac{z_1}{z_2 n_2} k_{k_2}} \right]. \tag{91}$$

Mint látható, általános esetben, ha a folyamat a (VI)—(VIII) reakciókon keresztül játszódik le, az $\frac{I}{I_h}$ nem ad egyenest az $f^{-1/2}$ függvényében, és nem is linearizálható.

Az anódos fémoldódáskor feltételezhető reakcióutakat és az ezek esetén $\frac{I}{I_h}$-ra adódó összefüggéseket az 5. táblázatban tüntettük fel. Itt az egyszerűbb felírhatóság érdekében az M^{z_1+} és M^{z_2+} ion diffúziókoefficiensét azonosnak vettük, azaz $X_1 = X_2 = X$, valamint a következő jelölést alkalmaztuk:

$$\frac{k_{a_3}}{k_{a_1}} = A; \quad \frac{k_{k_1}}{z_1 X} = B; \quad \frac{k_{k_2}}{n_2 X} = C; \quad \frac{k_{k_3}}{z_2 X} = D; \quad \frac{k_{a_2}}{n_2 X} = E; \quad \frac{1}{n_2 N} = \gamma.$$

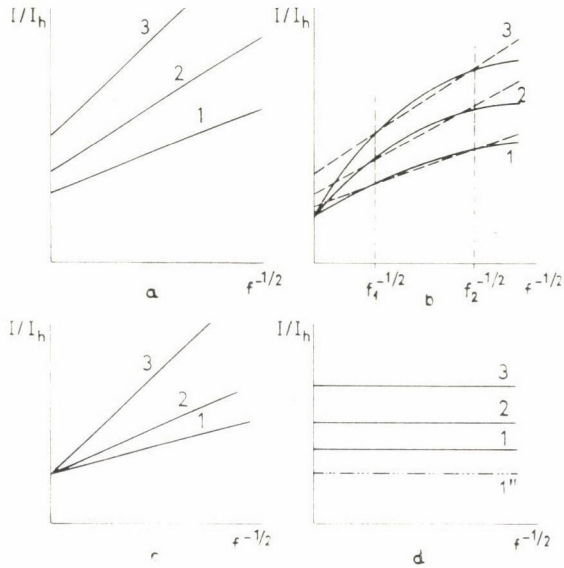
Mint a 5. táblázatból látható, akkor, ha mindhárom folyamat [(VI)—(VIII)] lejátszódik, csak két esetben *(ad* és *ag)* adódik egyenes $\frac{I}{I_h} - f^{-1/2}$

5. táblázat

Az anódos oldódáskor lejátszódó folyamatok	$\frac{I}{I_h}$ értékére adódó összefüggés
a) $M \rightleftarrows M^{z_1+} + z_1e$ $M^{z_1+} \rightleftarrows M^{z_2+} + n_2e$ $M \rightleftarrows M^{z_2+} + z_2e$	$\frac{I}{I_h}\gamma = \left[z_1 + \frac{z_2E}{1+C+D} + \frac{1+B+\frac{E(1+D)}{1+C+D}}{\frac{1}{A}(1+C+D)+\frac{z_1}{z_2}C} \right]$
aa) $M \rightarrow M^{z_1+} + z_1e$ $M^{z_1+} \rightleftarrows M^{z_2+} + n_2e$ $M \rightleftarrows M^{z_2+} + z_2e$	$\frac{I}{I_h} = \gamma \left[z_1 + \frac{z_2E}{1+C+D} + \frac{1+\frac{E(1+D)}{1+C+D}}{\frac{1}{A}(1+C+D)+\frac{z_1}{z_2}C} \right]$
ab) $M \rightleftarrows M^{z_1+} + z_1e$ $M^{z_1+} \rightarrow M^{z_2+} + n_2e$ $M \rightleftarrows M^{z_2+} + z_2e$	$\frac{I}{I_h} = \gamma \left[z_1 + \frac{z_2E + A(1+B+E)}{1+D} \right]$
ac) $M \rightleftarrows M^{z_1+} + z_1e$ $M^{z_1+} \rightleftarrows M^{z_2+} + n_2e$ $M \rightarrow M^{z_2} + z_2e$	$\frac{I}{I_h} = \gamma \left[z_1 + \frac{z_2E}{1+C} + \frac{1+B+\frac{E}{1+C}}{\frac{1}{A}(1+C)+\frac{z_1}{z_2}C} \right]$
ad) $M \rightleftarrows M^{z_1+} + z_1e$ $M^{z_1+} \rightarrow M^{z_2+} + n_2e$ $M \rightarrow M^{z_2+} + z_2e$	$\frac{I}{I_h} = \gamma[z_1 + A + z_2E + A(B+E)]$
ae) $M \rightarrow M^{z_1+} + z_1e$ $M^{z_1+} \rightleftarrows M^{z_2+} + n_2e$ $M \rightarrow M^{z_2+} + z_2e$	$\frac{I}{I_h} = \gamma \left[z_1 + \frac{z_2E}{1+C} + \frac{1+\frac{E}{1+C}}{\frac{1}{A}(1+C)+\frac{z_1}{z_2}C} \right]$
af) $M \rightarrow M^{z_1+} + z_1e$ $M^{z_1+} \rightarrow M^{z_2+} + n_2e$ $M \rightleftarrows M^{z_2+} + z_2e$	$\frac{I}{I_h} = \gamma \left[z_1 + \frac{z_2E + A(1+E)}{1+D} \right]$
ag) $M \rightarrow M^{z_1+} + z_1e$ $M^{z_1+} \rightarrow M^{z_2+} + n_2e$ $M \rightarrow M^{z_2+} + z_2e$	$\frac{I}{I_h} = \gamma[(z_1 + A) + E(z_2 + A)]$
b) $M \rightleftarrows M^{z_1+} + z_1e$ $M^{z_1+} \rightleftarrows M^{z_2+} + n_2e$	$\frac{I}{I_h} = \gamma \left[z_1 + \frac{z_2E}{1+C} \right]$

Az anódos oldódáskor lejátszódó folyamatok	$\frac{I}{I_h}$ értékére adódó összefüggés
ba) $M \rightarrow M^{z_1+} + z_1 e$ $M^{z_1+} \rightleftarrows M^{z_2+} + n_2 e$	$\frac{I}{I_h} = \gamma\left[z_1 + \frac{z_2 E}{1 + C}\right]$
bb) $M \rightleftarrows M^{z_1+} + z_1 e$ $M^{z_1+} \rightarrow M^{z_2+} + n_2 e$	$\frac{I}{I_h} = \gamma(z_1 + z_2 E)$
bc) $M \rightarrow M^{z_1+} + z_1 e$ $M^{z_1+} \rightarrow M^{z_2+} + n_2 e$	$\frac{I}{I_h} = \gamma\,(z_1 + z_2 E)$
bd) $M \rightleftarrows M^{z_1+} + z_1 e$	$\frac{I}{I_h} = \gamma z_1$
be) $M \rightarrow M^{z_1+} + z_1 e$	$\frac{I}{I_h} = \gamma z_1$
c) $M \rightleftarrows M^{z_1+} + z_1 e$ $M \rightleftarrows M^{z_2+} + z_2 e$	$\frac{I}{I_h} = \gamma\left[z_1 + \frac{A(1 + B)}{1 + D}\right]$
ca) $M \rightleftarrows M^{z_1+} + z_1 e$ $M \rightarrow M^{z_2+} + z_2 e$	$\frac{I}{I_h} = \gamma[(z_1 + A) + AB]$
cb) $M \rightarrow M^{z_1+} + z_1 e$ $M \rightleftarrows M^{z_2+} + z_2 e$	$\frac{I}{I_h} = \gamma\left[z_1 + \frac{A}{1 + D}\right]$
cc) $M \rightarrow M^{z_1+} + z_1 e$ $M \rightarrow M^{z_2+} + z_2 e$	$\frac{I}{I_h} = \gamma(z_1 + A)$
cd) $M \rightarrow M^{z_2+} + z_2 e$ vagy $M \rightleftarrows M^{z_2+} + z_2 e$	—
d) $M^{z_1+} \rightleftarrows M^{z_2+} + n_2 e$ $M \rightleftarrows M^{z_2+} + z_2 e$	$\frac{I}{I_h} = \gamma\left[z_1 + \frac{z_2 E}{1 + C + D} + \frac{1 + \frac{E(1 + D)}{1 + C + D}}{\frac{z_1}{z_2} C}\right]$
da) $M^{z_1+} \leftarrow M^{z_2+} + n_2 e$ $M \rightleftarrows M^{z_2+} + z_2 e$	$\frac{I}{I_h} = \gamma\left[z_1 + \frac{z_2}{z_1 C}\right]$
db) $M^{z_1+} \rightleftarrows M^{z_2+} + n_2 e$ $M \rightarrow M^{z_2+} + z_2 e$	$\frac{I}{I_h} = \gamma\left[z_1 + \frac{z_2 E}{1 + C} + \frac{1 + \frac{E}{1 + C}}{\frac{z_1}{z_2} C}\right]$
dc) $M^{z_1+} \leftarrow M^{z_2+} + n_2 e$ $M \rightarrow M^{z_2+} + z_2 e$	$\frac{I}{I_h} + \gamma\left[z_1 + \frac{z_2}{z_1 C}\right]$

függvény ábrázolásakor. Mindkét esetben a különböző elektródpotenciáloknál meghatározott egyenesek hajlásszöge és az ordinátatengellyel való metszéspontja nő az elektródpotenciál pozitívabbá válásakor.* (L. 2. a. ábra). Az *ad* eset megfelel BAGOCKIJ és munkatársai által tárgyalt folyamatnak [53, 16], ha a köztitermék spontán bomlása nem játszódik le. Az *ag* esetet pedig DAMJANOVIC, GENSHAW és BOCKRIS [52] tárgyalta általánosként.



2. ábra. Az $I/I_h - f^{-1/2}$ összefüggés a) az *ad*, *ag*, és a *ca* esetben, b) a *b* és a *ba* esetben, c) a *bb* és *bc* esetben, d) a *bd*, *be* (1'') és *cc* esetben, különböző, konstans elektródpotenciáloknál. (L. 5. táblázat). Az elektródpotenciál az 1, 2, 3 sorrendben növekedik

A táblázatban a *b* sorozat alatt feltüntetett folyamatok esetén valósul meg a lépcsős mechanizmus. Mint az összefüggésekből látható, a *b* és *ba* esetben az $\frac{I}{I_h} - f^{-1/2}$ függvény, mint az a 2. b. ábrán látható, nem ad egyenest, a görbék az abszisssza irányába hajlanak. A forgó elektród elég nagy fordulatszáma esetén és elég nagy anódos polarizációkor azonban közelítőleg egyenes adódik, és a korongelektród különböző potenciáljához tartozó egyenesek egy pontban érik el az ordinátatengelyt (l. 2. b. ábra, kihúzott görbék.) Meg kell jegyeznünk, hogy ha a folyamat a *b*, ill. *ba* reakcióknak megfelelően játszódik le, és pl. az $f_1^{-1/2}$ és $f_2^{-1/2}$ pontok közötti görbeszakaszt mint egyenest az ordinátatengelyre extrapoláljuk, akkor az *ad*, ill. *ag* mechanizmusnak megfelelő ábrát kapjuk. (L. a 2. b. ábrán a szaggatott egyeneseket.) Ez a mechanizmusra vonatkozó helytelen következtetéshez vezet.

* A fentiekben szereplő sebességi állandóknak az elektródpotenciáltól való függését a (2.a) és a (3.a) összefüggések adják meg.

A *bb* és a *bc* esetben az $\frac{I}{I_h} - f^{-1/2}$ ábrázolásban egyenes adódik. A korongelektród potenciáljának növelésekor nő a különböző potenciálokhoz tartozó egyenesek hajlásszöge és az ordinátát egy pontban érik el. Ez látható a 2. c. ábrán.

A *bd* és *be* esetben az $\frac{I}{I_h} - f^{-1/2}$ ábrázolásban az abszcisszatengellyel párhuzamos egyenes adódik, melynek helyzete az elektródpotenciáltól nem függ. (L. 2. d. ábra 1″ egyenes.)

A táblázatban a *c* reakciósorozat alatt feltüntetett folyamatok esetén az anódfolyamat ún. paralel mechanizmus szerint játszódik le. A *ca* esetben a 2. a. ábrán látható (az *ad*, ill. *ag*-hez hasonló) lefutású egyenes adódik az $\frac{I}{I_h} - f^{-1/2}$ ábrázolásakor. A *cc* esetben pedig az ily módon ábrázolt összefüggés az abszcisszával párhuzamos egyenest ad, melynek helyzete változik a korongelektród potenciáljával. Ez látható a 2. d. ábrán (1, 2, 3, egyenesek.)

A táblázat *d* reakciósorozata alatt azt, a gyakorlatban valószínűleg ritkán megvalósuló esetet tüntettük fel, amikor a magasabb töltésszámú stabilis ion egy lépésben keletkezik, és az alacsonyabb töltésszámú ion ennek redukciójával termelődik. Azaz a (VI) folyamat nem játszódik le. Mint az 5. táblázatban feltüntetett összefüggésből látható a $\frac{I}{I_h} - f^{-1/2}$ ábrázolásban egyetlen esetben sem kapunk egyenest, viszont a *da* és *dc* feltétel mellett $f^{1/2}$ függvényében ábrázolva $\frac{I}{I_h}$ értékét, egyenes adódik.

Meg kívánjuk jegyezni, hogy Damjanovic, Genshaw és Bockris [52] idézett munkájában az általuk általánosnak tekintett *ag* eset speciális eseteiként a táblázatunkban feltüntetett *bc*, *be*, *cc* reakcióutakat tárgyalta.

A fentiek alapján tehát megállapíthatjuk, hogy az $\frac{I}{I_h} - f^{-1/2}$ összefüggés alkalmazható a fémek anódos oldódásának vizsgálatára, de csak bizonyos esetekben vonható le egyértelmű következtetés a reakcióútra vonatkozóan. Abban az esetben, ha a különböző korongelektród-potenciálokhoz tartozó extrapolált görbék nem egy pontban metszik az ordinátatengelyt, a következtetések levonásánál nagy körültekintéssel kell eljárni (l. a. 2 b. ábrát).

4. A polarizációs görbék és a gyűrűn mérhető határáramok számítása

Mint a korábbiakban már rámutattunk, az elektródpotenciál (áramsűrűség) változtatásakor a polarizációs görbe hajlásszöge változik a tárgyalt egyik határesetből a másikba való átmenet miatt. Azt is láttuk, hogy az elek-

tródreakcióban résztvevő komponensek elektródfelületi koncentrációja szintén változik az áramsűrűséggel (potenciállal), és ha forgó, gyűrűs korongelektróddal végezzük a vizsgálatot, ezzel együtt változik a gyűrűelektródon az adott reakciókomponens voltammetriás határárama. A polarizációs görbe és a voltammetriás görbe is függhet, vagy független lehet a forgó elektród fordulatszámától.

Ezért a viszonyok jobb és teljesebb áttekinthetősége érdekében a korábbiakban tárgyalt összefüggések alapján, számítógép segítségével kiszámítottuk különböző többlépcsős töltésátlépési reakcióban, a forgó korongelektródon lejátszódó folyamatok polarizációs görbéit, és a korongelektródot körülvevő gyűrűelektródon mérhető voltammetriás határáramokat a korong elektródon áthaladó áramsűrűség (ill. potenciál) függvényében, a forgó elektród különböző fordulatszámainál.

A számolásoknál önkényesen választottuk meg k'_{a_i} és k'_{k_i} értékeit. A k'_{a_i}, k'_{k_i} és X_i mértékegysége A cm mól^{-1}, kivéve k'_{a1}, amelynek mértékegységét A cm^{-2}-nek vettük. (L. az előző közlemény [1] 100 oldalán levő lábjegyzetet). Az F, α_i, D_i és ν-re a következő értékeket vettük fel:

$$F = 10^5 \text{ C mól}^{-1}; \quad \alpha_i = 0{,}5; \quad D_i = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}; \quad \nu = 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}.$$

Ezen mennyiségekkel számolva

$$X_i = X'_i f^{1/2}, \text{ ahol } X'_i = 20 \text{ A cm mol}^{-1} \text{ perc}^{1/2};$$

f pedig az elektród fordulatszáma perc^{-1} mértékegységben. Az f értékét a számolásban 10, 10^4 vagy 10^5 perc^{-1}-nek, T értéket pedig 298 K-nak választottuk. A 10 perc^{-1} fordulatszám kb. megfelel az oldatban fellépő természetes konvekciónak. Ennek alapján a számoláskor az $f = 10$ perc^{-1} esetén $X^{(1)} \simeq$ 62 A cm mól^{-1}, $f = 10^5$ perc^{-1} esetén pedig $X^{(5)} \simeq 6 \cdot 2 \cdot 10^3$ A cm mól^{-1}. A 10^5 perc^{-1} fordulatszám kísérletileg nehezen valósítható meg, azonban a görbék kiszámításakor a fordulatszám hatásának vizsgálata volt a célunk és ez extrém nagy fordulatszám esetén sokkal szembeötlőbb. A forgó korongelektród felületét minden esetben 1 cm^2 -nek, az N konstans értékét pedig 0,1-nek vettük. A következőkben példaként bemutatunk néhány jellemző görbét, amelyeket kétlépcsős és négylépcsős folyamatok anódos polarizációs görbéjének és a voltammetriás hatááramok számolásakor kaptunk. Feltételeztük (egy eset kivételével), hogy a közti- és a végtermékion koncentrációja az oldat belsejében gyakorlatilag nulla. Ez egyben azt is jelenti, hogy ilyen feltételek mellett nem lehet beszélni az egyes folyamatok csereáramáról, és nincs katódos polarizációs görbe.

4.1. *Kétlépcsős folyamatok számítása [41, 42]*

A fentieknek megfelelően a számolás során feltételezzük, hogy $c_{1,\infty} = 0$; $c_{2,\infty} = 0$. Ekkor a (26) összefüggés a következőképpen egyszerűsödik:

$$j = k_{a_1} \frac{n_1 X_1 + \dfrac{\dfrac{z_2}{n_2} k_{a_2}}{1 + \dfrac{k_{k_2}}{n_2 X_2}}}{n_1 X_1 + k_{k_1} \dfrac{\dfrac{z_1}{n_2} k_{k_2}}{1 + \dfrac{k_{k_2}}{n_2 X_2}}} \qquad (26/a)$$

Ezen összefüggésből látható, hogy a k'_{a_1}-re felvett kiindulási érték a polarizációs görbe alakját nem befolyásolja csupán azt eltolja.

A 3—10. ábrákon bemutatunk néhány, a (26/a) és a (78) egyenlet alapján számított polarizációs görbét (φ-$lg\ j$), ill. a gyűrűelektródon mérhető határáramokat a korongelektródon áthaladó áramsűrűség függvényében ($lg\ I_h$—lgj) leíró görbét. A számoláshoz szükséges, a fentiekben még meg nem adott paramétereket a 6. táblázatban tüntettük fel.

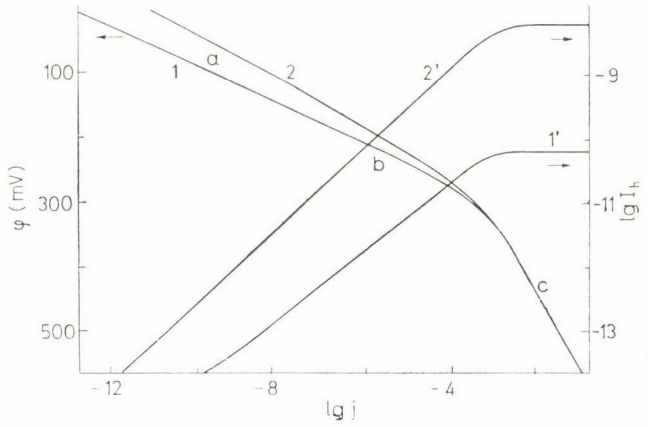
A 3. ábrán közölt görbék kiszámításához a $\varphi = 0$ esetére felvett sebességi állandók alapján látható (1. 6. táblázat), hogy kis anódos áramsűrűségeknél, természetes konvekciónál

$$\frac{k'_{a_1}}{k'_{k_1}} \ll \frac{k'_{a_2}}{k'_{k_2}} \quad \text{és} \quad k'_{k_2} \gg X_2.$$

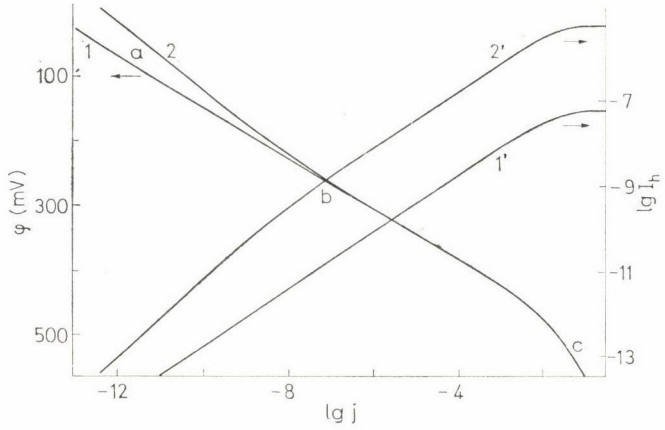
6. táblázat

A polarizációs görbék és a gyűrűn mérhető határáram számításakor felvett paraméterek kétlépcsős folyamatok esetén

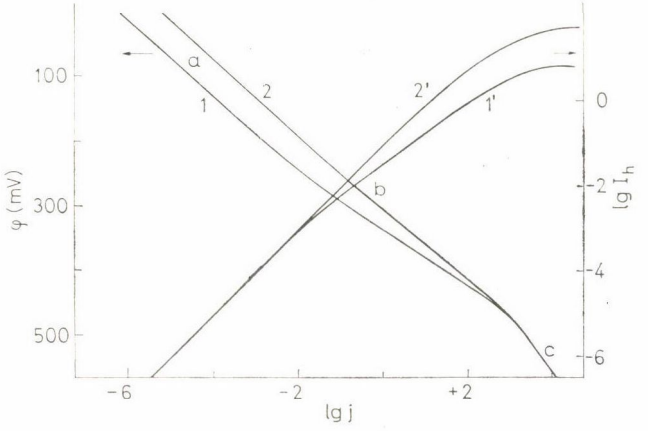
Ábra száma	k'_{a1}/Acm mól^{-1}	k'_{k1}/Acm mól^{-1}	k'_{a2}/Acm mól^{-1}	k'_{k2}/Acm mól^{-1}	$c_{2\infty}$ mól/'cm^3	f/perc^{-1}	z_1	n_2
3	10^{-6}	10^{10}	10^5	10^4	0	10 10^5	1	1
4	10^{-6}	10^{10}	10^2	0	0	10 10^5	1	1
5	10^{-1}	10^8	1	10	0	10 10^5	1	1
6	10^{-6}	10^8	10^6	10^6	0	10 10^5	1	1
7	10^{-5}	0	10^6	10^8	0	10 10^5	1	1
8	10^{-6}	10^8	10^3	10^8	0	10 10^5	1	1
9	10^{-6}	10^8	10^3	10^2	10^{-9} 10^{-3}	10	1	1
10/a, b	10^{-6}	10^{10}	1	10^4	0	10	1	1, 2, 3



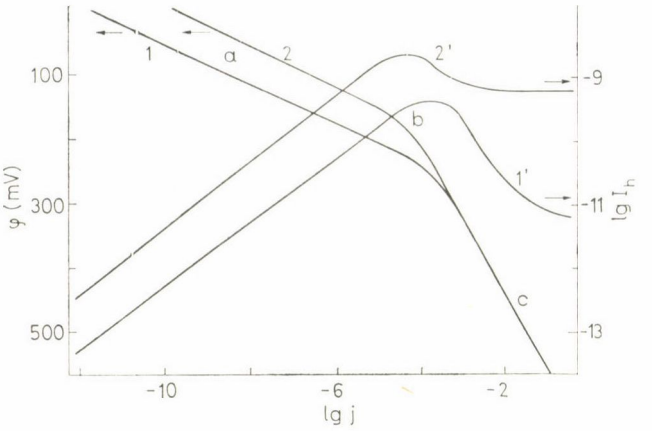
3. ábra



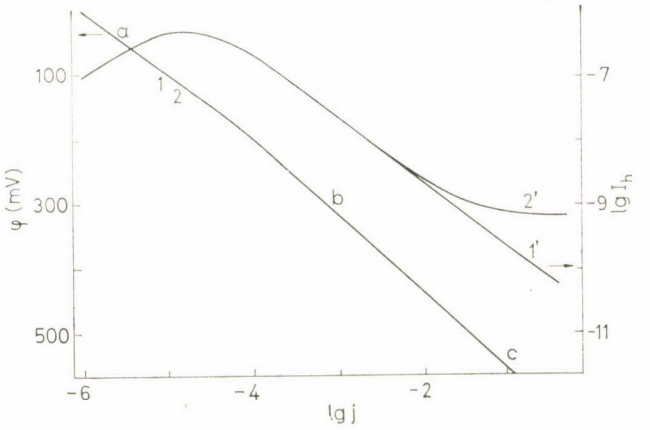
4. ábra



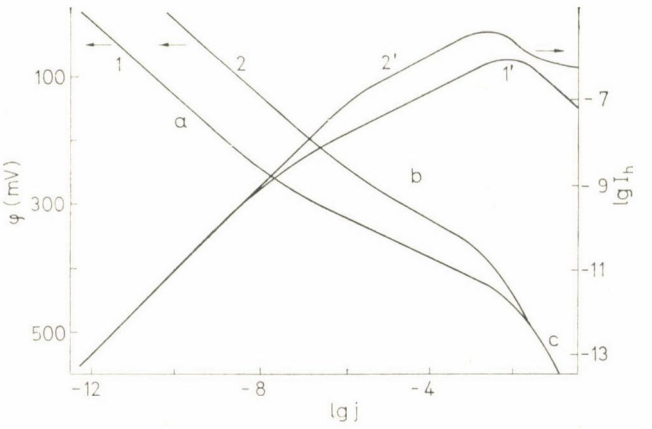
5. ábra



6. ábra



7. ábra



8. ábra

3.—8. ábra. A φ-*lgj* (1 és 2 görbe), valamint a lgI_h — *lgj* (1' és 2' görbe) összefüggés 10 perc^{-1} (1 és 1' görbe) és 10^5 perc^{-1} (2 és 2') fordulatszámnál (L. a 6. táblázat)

Ezért a (70) és (72) egyenletnek megfelelően a polarizációs görbe hajlásszöge $\simeq$30 mV (l. az 1. görbe *a* szakaszát). Az elektród nagy fordulatszáma esetén az *a* szakaszon k_{k_2} összemérhetővé válik X_2-vel, ezért a polarizációs görbe hajlásszöge a keverés hatására nő, és a rendszer közeledik ahhoz az állapothoz, amikor a polarizációs görbét a (40) egyenlet írja le.

A *b* szakaszon, természetes konvekció esetén is összemérhetővé válik k_{k_2} és X_2, mivel k_{k_2} lecsökken a potenciál pozitívabbá válása miatt, és ezért nő a polarizációs görbe hajlásszöge. Az elektród nagy fordulatszáma esetén viszont a polarizációs görbe hajlásszöge (a Tafel-egyenes *b* konstansa), $b \simeq 40$ mV, mivel teljesülnek azok a feltételek, amikor a (40) egyenlet írja le a polarizációs görbét.

Az anódos polarizáció további növekedésekor $k_{k_1} \ll k_{a_2}$ feltételhez jutunk, és a görbét a (41) egyenlet írja le. Ekkor $b \simeq 120$ mV és az elektród fordulatszáma nem befolyásol.

A köztitermékeknek a gyűrűn mérhető oxidációs határárama (I_h), mint látható az áramsűrűséggel monoton nő, ugyanígy nő a köztitermék koncentrációja a korongelektród felületénél ($c_{1,0}$). Amikor $k_{k_1} \ll k_{k_2}$ feltétel teljesül, mint ez a (28) egyenletből látható, $c_{1,0}$ függetlenné válik a korongelektród potenciáljától, illetve a rajta áthaladó áramsűrűségtől, és a lg I_h—lg j az abszcisszával párhuzamos egyenessé válik (l. 3. ábra). A lg I_k—lg j görbe, mint az a (78) egyenletből következik az adott feltételek mellett minden áramsűrűségtartományban függ az elektród fordulatszámától. A *c* szakaszon, ahol a polarizációs görbe lefutása nem függ a keveréstől, a (78) egyenletnek megfelelően a gyűrűn mérhető határáramok viszonya

$$\frac{I_h^{(5)}}{I_h^{(1)}} = 10^2,$$

ahol $I_h^{(5)}$ a 10^5 perc^{-1} $I_h^{(1)}$ a 10 perc^{-1} fordulatszámhoz tartozó határáramot jelenti.

A 4. ábrán közölt görbék esetén, mint az a 6. táblázatból látható, $k'_{k_2} \simeq 0$ feltételt választottuk, és a k'_{a_2} összemérhető $X_1^{(1)}$-el (l. a (26/a) egyenlet számlálóját). Ezért kis anódos polarizációkor az 1. görbe hajlásszöge (*a* szakasz) 40 mV-nál nagyobbnak adódik. A fordulatszám megnövekedésekor, mivel $X_1^{(5)} \gg k_{a_2}$ feltétel teljesül, a polarizációs görbét közelítőleg a (67/a) egyenlet írja le és az $l = 1$ eset valósul meg így a (72) egyenletnek megfelelően

$$\eta = \frac{RT}{F} \ln \frac{k'_{k_1}}{k'_{a_1}} - \frac{RT}{F} \ln X_1 + \frac{RT}{F} \ln j \,, \tag{92}$$

azaz $b \simeq 60$ mV.

Az anódos áramsűrűség növelésekor, természetes konvekcionál a k_{a_2} mellett előbb válik elhanyagolhatóvá X_1, mint az elektród nagy fordulatszámánál, ezért ebben az esetben már viszonylag kis anódos áramsűrűségtől

kezdve leírja a görbét a (40) egyenlet ($a-b$ szakasz). A b szakaszon, k_{a_2}, elég naggyá vált, és a görbét a keveréstől függetlenül a (40) egyenlet írja le. A c szakaszon pedig a (41) összefüggésnek megfelelően a görbe hajlásszöge $\simeq$120 mV.

A lg I_h—lg j görbék ez esetben hasonló lefutásúak mint a 3. ábrán.

Az 5. ábrán bemutatott görbék esetén úgy választottuk meg a kiindulási sebességi állandók értékét (1. 6. táblázat), hogy $X_1 \gg k'_{a_2}$, így kis anódos polarizációnál a (92) összefüggés írja le a polarizációs görbét, (a szakasz) és a keverés nem változtatja meg a görbe $\simeq$ 60 mV-os hajlásszögét, csupán a negatív potenciálok felé tolja. Ekkor a köztitermék diffúziója szabja meg a folyamat sebességét.

Nagyobb anódos polarizációkor (b szakasz) természetes konvekció esetén $X_1 \ll k_{a_2}$ feltétel teljesül és mivel ekkor még $k_{k_1} \gg k_{a_2}$, a polarizációs görbét a (40) összefüggés írja le, azaz tiszta átlépési polarizációval van dolgunk. Azonban az elektród fordulatszámának a növelésekor újból a köztitermék diffúziója szabja meg a folyamat sebességét mivel X_1 az intenzív keverés miatt sokkal nagyobb, mint k_{a_2} (b szakasz 2 görbe). Ekkor tehát az a szokatlan eset valósul meg, amikor a keverés hatására az átlépési polarizáció diffúziós polarizációba megy át. Ennek, mint erre a korábbiakban utaltunk, az az oka, hogy a köztitermékeknek a felülettől való diffúziója és a köztitermék további reagálása párhuzamosan kapcsolt folyamat.

Nagy anódos polarizációkor (c szakasz) a (41) összefüggésnek megfelelően $b \simeq$ 120 mV és a fordulatszámtól független.

A lg I_h—lg j görbe, az a szakaszon nem függ az elektród fordulatszámától, amíg $X_1 \gg k_{a_2}$. (L. a (78) egyenletet.) Nagyobb anódos áramsűrűségeknél a görbék lefutása hasonló a 3. és az 4. ábrán bemutattakhoz.

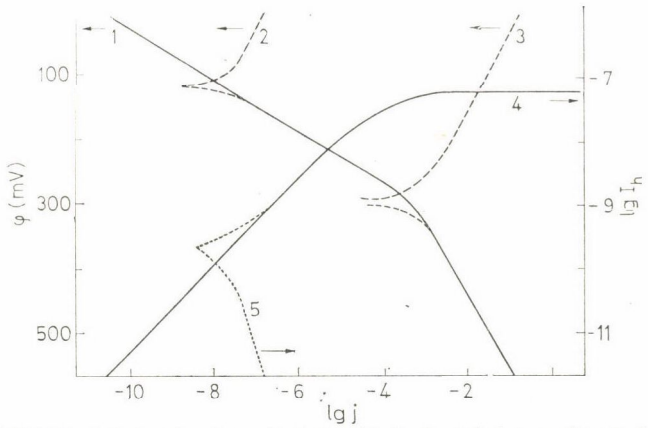
A 6. ábrán az a szakaszon a polarizációs görbe, hajlásszöge $\simeq$ 30 mV a (72) egyenletnek megfelelően. A (72)-ből e feltételek mellett ugyanis a j és φ közötti összefüggés:

$$\varphi = \frac{RT}{2F} \ln \frac{k_{k_1} k_{k_2}}{k_{a_1} k_{a_2}} - \frac{RT}{2F} \ln 2X_2 + \frac{RT}{2F} \ln j \qquad (93)$$

A b szakasz kezdetekor $k_{k_1} \ll X_2 \frac{k_{a_2}}{k_{k_2}}$, és $X_1 \ll X_2 \frac{k_{a_2}}{k_{k_2}}$ ezért a polarizációs görbét, mint az a (26/a) egyenletből látható ettől kezdve a (41) írja le. A lg I_h—lg j görbe az a szakaszon monoton nő a b szakaszon viszont lg I_h—lg j-vel csökken, mivel mint ez a (78) egyenletből látható, I_h számlálója (j) $\simeq$120 mV-ra változik egy nagyságrendet, a nevező pedig $\simeq$ 60 mV-ra. Ha az anódos polarizáció további növelésekor $k_{k_2} \ll X_2$, akkor tovább I_h már nem változik j-vel (c szakasz). Az (56) kifejezés csak ezen feltétel teljesülésétől kezdve adja meg a c_{10} koncentrációt.

Viszonylag extrém esetet mutatunk be a 7. ábrán. A polarizációs görbe *a* szakaszán, a hajlásszög 60 és 120 mV közötti érték, mivel a (26/a) egyenletben szereplő tört számlálójában és nevezőjében összemérhető nagyságrendű tagok szerepelnek. Az egyenletből ugyancsak látható, hogy a hidrodinamikai viszonyok változása nem hat a polarizációs görbére. A hajlásszög $\simeq$ 120 mV-ra változik, akkor amikor $X_1 \leqslant \dfrac{k_{a_2}}{1+\dfrac{k_{k_2}}{X_2}}$ feltétel teljesül és a továbbiakban a (41) egyenlet írja le a polarizációs görbét.

A lg I_h, lg j változásával, mint az a (78) egyenletből látható addig nő, amíg X_1 nem válik kicsinnyé $\dfrac{k_{a_2}}{1+\dfrac{k_{k_2}}{X_2}}$ mellett. Ezután, lg I_h, lg j növekedésekor csökken, mivel u. úgy, mint az előző esetben I_h számlálója $\simeq$ 120 mV-ra változik egy nagyságrendet, a nevezője pedig $\simeq$ 60 mV-ra. Az elektród fordulatszámától mint az a (78) egyenletből következik, csak akkor kezd az I_h értéke függeni, amikor k_{k_2} összemérhetővé válik X_2-vel, és akkor válik -től függetlenné, amikor $k_{k_2} \ll X_2$.



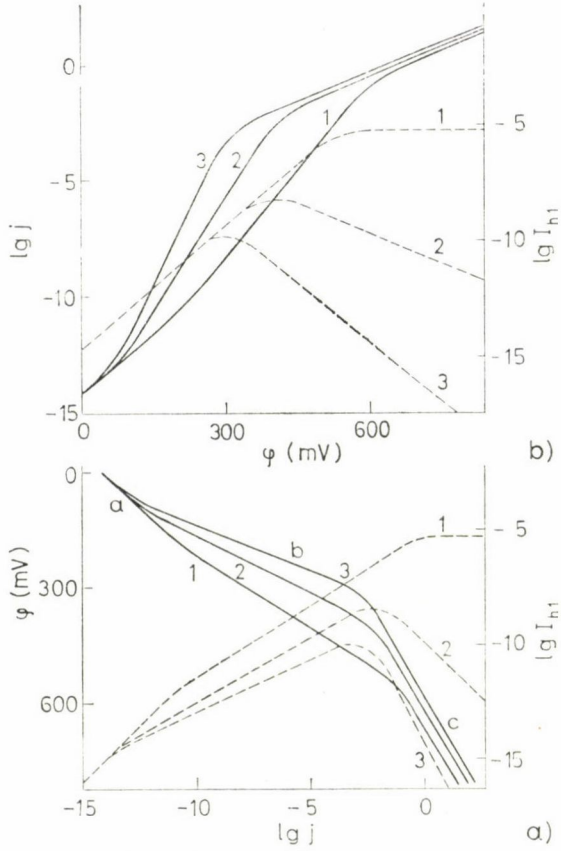
9. ábra. A φ-lg j (1,2,3 görbe) valamint a lgI_h-lg$j$ (4. és 5 görbe) összefüggések 10 perc^{-1} fordulatszám esetén ha az oldat M^{2+} ionokat tartalmaz.

1. anódos, 2 és 3 katódos polarizációs görbe. Az M^{2+} ionok koncentrációja: 2,5—10^{-6} mól dm^{-3}, 3. — 1,0 mól dm^{-3}. (L. a 6. táblázatot.)

Érdekes eset látható a 8. ábrán. Az *a* szakaszon az 5. ábrán levő *a* szakasznak megfelelő feltétel valósul meg a potenciál pozitívabbá válásakor pedig a 6. ábrán levő *a* és *b* szakasz feltételei realizálódnak. (A 8. ábra *b* és *c* szakasz).

A 9. ábrán olyan esetet mutatunk be, amikor az M^{2+} ionnak, azaz a stabilis végterméknek a koncentrációja nullánál nagyobb. Ekkor csak természetes konvekciónál vizsgáljuk a φ—lg j és lg I_h—lg j összefüggéseket. Az anódos polarizációs görbe kis áramsűrűségnél a (40) összefüggés, nagy áramsűrű-

ségnél pedig a (41) összefüggés segítségével írható le (1. görbe). A katódos polarizációs görbe a $c_{2,\infty} = 10^{-9}$ mól cm^{-3} esetén a 2, ha $c_{2,\infty} = 10^{-3}$ mól cm^{-3}, a 3. görbe. Mivel katódos polarizációkor $k_{k_1} \gg k_{a_2}$ ezért a (43) összefüggés érvényes, és ennek megfelelően b $\simeq$ 120 mV. Az anódos polarizációs görbe a kialakuló egyensúlyi potenciál közelében a katódfolyamat miatt az eredeti lefutásától elhajlik.



10. ábra. A φ—lg j és a lgI_h—lg$I$ görbék (*a* ábra), valamint a lg$j$—φ és lgI_h—φ görbék (*b* ábra) kétlépcsős folyamat esetén, ha $n_2 = 1$, 2 vagy 3. A görbék számozása ennek megfelelően 1.2.3. (L. 6. táblázatot).

Fémionok nélkül a lg I_h—lg j görbe hasonló jellegű mint a 3. és a 4. ábrákon (4. görbe). Katódos polarizációkor $c_{2,\infty} = 10^{-9}$ mól cm^{-3} esetén az 5. görbe mutatja a határáramnak a katódos áramsűrűséggel való változását. Nagy fémion-koncentrációnál (10^{-3} mól cm^{-3}) a határáram, mint ez a (78) egyenletből is következik, j-vel keveset változik, és a vizsgált esetben közelítőleg a 4. görbe vízszintes szakasza írja le ezt a változást.

A 10. ábra azt illusztrálja, hogyan változnak a mért kinetikai paraméterek, ha a kétlépcsős folyamat során nem egyelektronos, hanem többelektro-

nos lépések játszódnak le. Mint a 6. táblázatban feltüntetett adatokból látható, $n_1 = 1$, n_2 értéke pedig 1, 2 és 3. Mivel kis anódos polarizációnál k_{a_1} kicsiny, és k_{k_1} viszonylag nagy, és $X_1 \gg k_{a_2}$ ezért az n_2 értékétől függetlenül j és φ közötti összefüggést (a szakasz) a (92) összefüggés adja meg, és az egyenes szakaszon $b \simeq 60$ mV. Az anódos polarizáció növekedtével, annál korábban teljesül az $X_1 \ll k_{a_2}$, azaz a fentebb említettel ellentétes egyenlőtlenség, minél nagyobb n_2 értéke. Ekkor a görbe b szakaszán j és φ közötti összefüggést a (40) egyenlet fejezi ki, ennek megfelelően, $n_2 = 1$ esetén:

$$j = 2k \exp \frac{(1 + \alpha_2) F\varphi}{RT} \tag{40/a}$$

Ha $n_2 = 2$:

$$j = 3/2k \exp \frac{(1 + 2\alpha_2) F\varphi}{RT} \tag{40/b}$$

Ha $n_2 = 3$:

$$j = 3/4k \exp \frac{(1 + 3\alpha_2) F\varphi}{RT} \tag{40/c}$$

E szerint a polarizációs görbe b szakaszán a Tafel-féle b konstans ($\alpha_2 = 0{,}5$, szobahőmérsékleten) $n_2 = 1$ esetén $\simeq 40$ mV, $n_2 = 2$ esetén $\simeq 30$ mV, és $n_2 = 3$ esetén pedig $\simeq 24$ mV. Nagy anódos polarizációkor a polarizációs görbét a (41) összefüggés írja le ($b \simeq 120$ mV). Megfigyelhető, hogy a várakozásnak megfelelően, a 120 mV-os szakasz $n_2 = 1$ esetén sokkal pozitívabb potenciálokon kezdődik, mint ha $n_2 = 2$ és 3, mivel az utóbbi esetekben k_{a_2} értéke már negatívabb potenciálokon eléri és meghaladja k_{k_1} értékét.

Mint látható (10/a ábra) a $\lg I_h - \lg j$ összefüggés meglehetősen bonyolult lefutású. Az a szakaszon a $\left(\frac{\partial \lg I_h}{\partial \lg j}\right) = 1$, a b szakaszon ez egynél kisebb a szakaszon pedig $n_2 = 1$ esetén 0, $n_2 = 2$ és 3 esetén negatív érték.

A 10/b. ábrán $\lg I_h$ értékét a φ elektródpotenciál függvényében ábrázoltuk. Mint látható, a $\lg I_h - \varphi$ görbén az a-ból a b szakaszba való átmenetkor nincs törés, annak megfelelően, hogy az a és a b szakaszon is a k_{k_1} nagyobb mint k_{a_2}, ez másként fogalmazva azt jelenti, hogy az első lépés csereárama nagy, ezért az elektródpotenciál a Nernst összefüggésnek megfelelő egyensúlyi koncentrációt állít be a korongelektród felületén. Mivel a gyűrűelektródon mért I_h arányos a korongelektród felületén mérhető közti termék koncentrációval c_{1_0}-al, ezért érthető, hogy a korong potenciálja (φ) és a gyűrűn mérhető voltammeritás határáram között a Nernst-összefüggésnek megfelelő a kapcsolat a görbe a és b szakaszán. Azaz az adott esetben $\left(\frac{\partial \ln I_h}{\partial \varphi}\right) = \frac{1}{60}\,\mathrm{mV}^{-1}$. Az elektródpotenciál további növelésekor, összhangban az előző közlemény [1] 113. oldalán mondottakkal $n_2 = 1$ esetén $\left(\frac{\partial \ln I_h}{\partial \varphi}\right) = 0$, $n_2 = 2$ és 3 esetén pedig negatív.

Mint a 3—10 ábrákon bemutatott példákon is látható, a korongon lejátszódó folyamatok sebességi állandóinak egymáshoz viszonyított arányától függően nemcsak a Tafel-egyenesek hajlásszöge változik, hanem a lg I_h—lg j és a lg I_h—φ összefüggések is különböző hajlásszögű egyeneseket adhatnak [56]. A mondottaknak megfelelően a korongelektród potenciálja (φ) és a korongelektródon áthaladó áramsűrűség (j) közötti összefüggés a következőképpen írható:

$$\varphi = a_1 + \frac{RT}{\alpha' F} \ln j \tag{94}$$

ahol a_1 és α' állandók, α' — a látszólagos átlépési tényező.

Kétlépéses folyamat esetén a köztitermékeknek és a végterméknek a gyűrűelektródon mérhető határáramára (I_{h_1} és I_{h_2}) a következő kifejezések írhatók fel:

$$\lg I_{h_1} = a_2 + \gamma_1 \ln j \tag{95}$$

ahol a_2 és γ_1 állandók.

A (94) alapján (95)-ből:

$$\ln I_{h_2} = a_3 + \frac{\gamma_2 F\varphi}{RT} \tag{96}$$

ahol

$$a_3 = a_2 - \frac{\alpha_1\gamma_1\alpha' F}{RT} \quad \text{és} \quad \gamma_2 = \gamma_1\alpha'$$

A végterméknek a gyűrűn mérhető határárama (I_{h_2}) pedig:

$$\ln I_{h_2} = a_4 + \delta_1 \ln j \tag{97}$$

ahol a_4 és δ_1 állandók. Az előbbivel analóg módon felírható:

$$\ln I_{h_1} = a_5 + \frac{\delta_2 F\varphi}{RT} \tag{98}$$

ahol

$$a_5 = a_4 - \frac{a_1\delta_1\alpha' F}{RT} \quad \text{és} \quad \delta_2 = \delta_1\alpha'$$

Bizonyos feltételek mellett (l. 432. oldal) a gyűrűelektródon a közti- és a végtermék által beállított redoxipotenciál (φ_R) is lineárisan változik a korongon áthaladó áramsűrűség logaritmusával, ill. a korong potenciáljával. Tehát felírhatók a következő összefüggések:

$$\varphi_R = \varphi''_R + \frac{RT}{\varrho_1 F} \ln j \tag{99}$$

illetve

$$\varphi_R = \varphi_R''' + \varrho_2\varphi \tag{100}$$

ahol φ_R'' és ϱ_1 állandó, $\varphi_R''' = \varphi_R'' - a_1\alpha'\varrho_1$ valamint $\varrho_2 = \alpha'/\varrho_1$.

A 7. táblázatban megadjuk a (94)—(100) egyenletekkel definiált egyenesek iránytangensére jellemző α', γ_1, γ_2, δ_1, δ_2, ϱ_1 és ϱ_2 lehetséges értékeit anódos polarizációra, a sebességi állandók különböző arányai mellett [56]. A közti- és a végtermékion koncentrációját az oldatban ez esetben is nullának tekintjük.

A táblázatban a

$$k_{a_i},\ k_{k_i} \gg X_i$$

feltételt +, illetve ++, a

$$k_{a_i},\ k_{k_i} \ll X_i$$

feltételt — jellel jelöljük. A ++ jel azt jelenti, hogy az adott sebességi állandó sokkal nagyobb, mint a többi + jelű sebességi állandó.

Mint fentebb megjegyeztük, k_{a_1} értéke a görbék hajlásszögét nem befolyásolja, ezért ennek viszonylagos értékét nem tüntettük fel a 7. táblázatban.

A polarizációs görbe hajlásszögére, mivel kétlépéses folyamatról van szó, az előző közlemény 116. oldalán mondottaknak megfelelően négy különböző érték adódhat. Az egyéb konstansok a sebességi állandók arányaitól függően különbözőképpen változhatnak, így ezek különböző, a 7. táblázatban feltüntetett variációi alapján következtetni lehet a vizsgált folyamat kinetikájára.

Mint az könnyen megállapítható, a 3—10 ábrákon feltüntetett görbék lefutása teljes összhangban van a 7. táblázatban található megfelelő paraméterekkel.

4.2. *Négylépcsős folyamatok számítása*

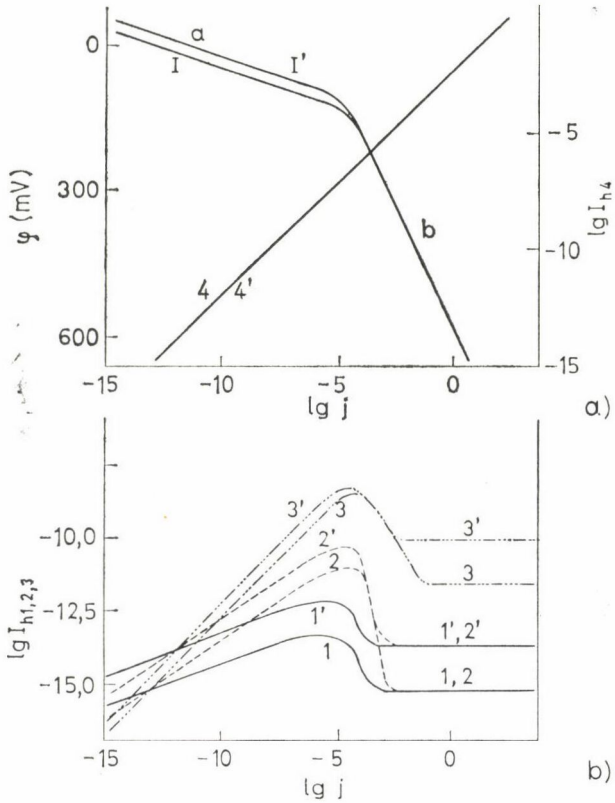
Négylépcsős folyamat esetén a polarizációs görbe egyenletét, valamint a köztitermékeknek gyűrűelektródon mérhető voltammetriás határáramának (ill. a köztitermékeknek a korongelektród felületénél levő koncentrációjának), egyenletét nem tudjuk megadni áttekinthető explicit formában akkor, ha a folyamatot a diffúzió és a töltésátlépés is befolyásolja. A (22) és a (23) alapján számítógép segítségével azonban ilyen esetben is kiszámíthatók a négylépcsős folyamatok polarizációs görbéi és a közti-, ill. végtermék ionok voltammetriás határáramai, önkényesen felvett paraméterek mellett. A 11—13 ábrákon ilyen számítások eredményei láthatók. A számolásnál mindig $n_1 = n_2 = n_3 = n_4 = 1$, a többi paraméterek értékeit 8. táblázatban tüntettük fel.

A 11. ábra viszonylag egyszerű esetet mutat be. A kiindulási sebességi állandókat úgy választottuk meg (l. 8. táblázat), hogy teljesül a (35) 2. feltétel, a (34) viszont nem, azaz $k_{k_4} \gg X_4$, ezért a (72) összefüggésnek megfe-

7. táblázat

A (94)—(100) egyenletekkel definiált kinetikai paraméterek kétlépcsős folyamat esetén

Sor-szám	k_{k1}	k_{a2}	k_{k2}	α'	γ_1	γ_2	δ_1	δ_2	ϱ_1	ϱ_2
1.	—	—	—	$n_1\alpha_1$	1	$n_1\alpha_1$	$1+\frac{n_2\alpha_2}{n_1\alpha_1}$	$n_1\alpha_1+n_2\alpha_2$	$\frac{n_1\alpha_1}{\alpha_2}$	α_2
2.	+	—	—	n_1	1	n_1	$1+\frac{n_2\alpha_2}{n_1}$	$n_1+n_2\alpha_2$	$\frac{n_1}{\alpha_2}$	α_2
3.	—	+	—	$n_1\alpha_1$	$1-\frac{n_2\alpha_2}{n_1\alpha_1}$	$n_1\alpha_1-n_2\alpha_2$	1	$n_1\alpha_1$	$\frac{n_1\alpha_1}{\alpha_2}$	α_2
4.	—	—	+	$n_1\alpha_1$	1	$n_1\alpha_1$	$1+\frac{n_2}{n_1\alpha_1}$	$n_1\alpha_1+n_2$	$n_1\alpha_1$	1
5.	++	+	—	$n_1+n_2\alpha_2$	$\frac{n_1}{n_1+n_2\alpha_2}$	n_1	1	$n_1+n_2\alpha_2$	$\frac{n_1}{\alpha_2}+n_2$	α_2
6.	+	++	—	$n_1\alpha_1$	$1-\frac{n_2\alpha_2}{n_1\alpha_1}$	$n_1\alpha_1-n_2\alpha_2$	1	$n_1\alpha_1$	$\frac{n_1\alpha_1}{\alpha_2}-1$	α_2
7.	+	—	+	n_1	1	n_1	$\frac{z_2}{n_1}$	z_2	n_1	1
8.	—	++	+	$n_1\alpha_1$	$1-\frac{n_2}{n_1\alpha_1}$	$n_1\alpha_1-n_2$	1	$n_1\alpha_1$	$n_1\alpha_1$	1
9.	—	+	++	$n_1\alpha_1$	1	$n_1\alpha_1$	$1+\frac{n_2}{n_1\alpha_1}$	$n_1\alpha_1+n_2$	$n_1\alpha_1$	1
10.	++	+	+	z_2	$\frac{n_1}{z_2}$	n_1	1	z_2	z_2	1
11.	++	+	++	n_1	1	n_1	$\frac{z_2}{n_1}$	z_2	n_1	1
12.	+	++	+	$n_1\alpha_1$	$1-\frac{\alpha_1}{n_2n_1}$	$n_1\alpha_1-n_2$	1	$n_1\alpha_1$	$n_1\alpha_1$	1
13.	+	+	++	n_1	1	n_1	$\frac{z_2}{n_1}$	z_2	n_1	1



11. ábra. A φ—lg$j$ (I és I'görbe) és a lgI_{h4}—lg$j$ (4 görbe) (*a* ábra) valamint a lgI_{h1}, lgI_{h2}, lgI_{h3}—j (1,1' 2,2' 3,3' görbék) összefüggések (*b* ábra).

I_{h1}, I_{h2}, I_{h3}, és I_{h4}, a megfelelő köztitermékek oxidációs, illetve a végtermék redukciós határárama. Az I, 1,2,3,4 10 perc^{-1} fordulatszám, az I', 1', 2', 3', 10^4 perc^{-1} fordulatszám esetén (l. a 8. táblázatot).

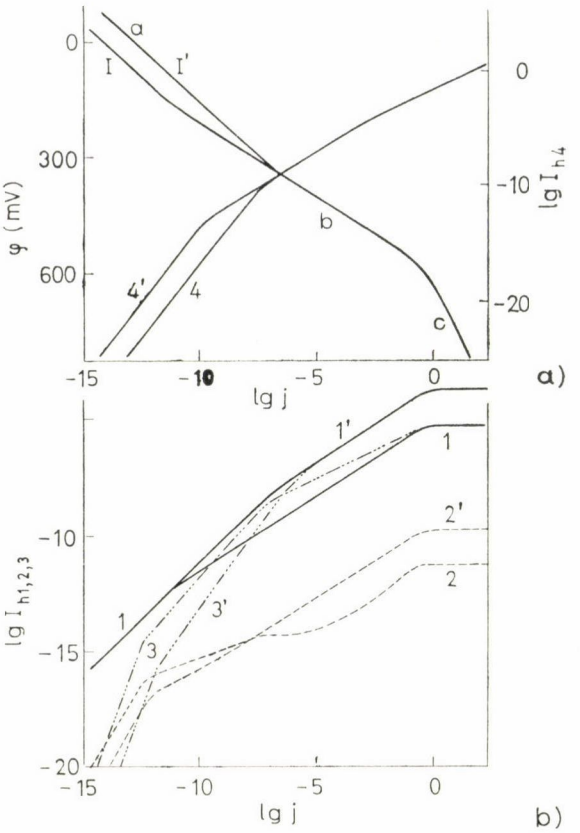
lelően, mivel $c_{4,\infty} = 0$ és $z_4 = 4$, az anódos polarizációs görbét a következő egyenlet írja le:

$$\varphi = \frac{RT}{4F} \ln \frac{k_{k_1} k_{k_2} k_{k_3} k_{k_4}}{k_{a_1} k_{a_2} k_{a_3} k_{a_4}} - \frac{RT}{4F} \ln 4X_4 + \frac{RT}{4F} \ln j \,. \qquad (101)$$

8. táblázat

A polarizációs görbék és a gyűrűn mérhető határáram számításakor négylépcsős folyamatok esetén felvett paraméterek

Ábra száma	k'_{a1} A cm mól^{-1}	k'_{k1} A cm mól^{-1}	k'_{a2} A cm mól^{-1}	k'_{k2} A cm mól^{-1}	k'_{a3} A cm mól^{-1}	k'_{k3} A cm mól^{-1}	k'_{a4} A cm mól^{-1}	k'_{k4} A cm mól^{-1}
11	10^{-6}	10^{10}	10^{10}	10^{10}	10^{10}	10^{10}	10^{10}	10^{10}
12	10^{-6}	10^{10}	1	10^4	10^6	10^6	1	10^6



12. ábra. Ugyanaz mint a 11. ábra. (L. a 8. táblázatot.)

Tehát az anódfolyamat sebességét ekkor a négy pozitív töltéssel rendelkező fémionoknak az oldatba való diffúziója szabja meg. A (101)-nek megfelelően a Tafel-egyenes hajlásszöge $\simeq$ 15 mV, és az elektród fordulatszámának növekedtekor a görbe a negatív potenciálok felé tolódik. (l. 11/a. ábra 1, 1' egyenes *a* szakaszát.)

Az anódos polarizáció növekedtekor, összhangban az előző közlemény [1] 110. oldalán mondottakkal, 11/a. ábrán a polarizációs görbe *b* szakaszát a (47) összefüggéssel analóg kifejezés írja le:

$$j = 4k'_{a_1} \exp\left(\frac{\alpha_1 F\varphi}{RT}\right) \tag{102}$$

Ennek megfelelően a Tafel-féle *b* konstans $\simeq$ 120 mV.

A 11/a. ábrán van feltüntetve a végtermék redukciós határárama is (4 egyenes). Mint látható, ez monoton nő a korongelektródon áthaladó áram növekedtedtével, és az elektród fordulatszámától független.

Az M^+, M^{2+} és M^{3+} ionok oxidációs határáramának a korongárammal való változását a 11/b. ábra mutatja be (1. 2. 3. görbe). Mint látható, ezek maximumot mutatnak és nagy anódos polarizációkor konstanssá válik I_h.

A fentiek alapján megállapítható, hogy a 11. ábrán bemutatott eset teljesen analóg a 6. ábrán bemutatott kétlépcsős folyamattal.

A 12. ábrán bemutatott eset teljesen analóg az 5. ábrán bemutatott kétlépcsős folyamattal. A polarizációs görbe (12/a. ábra 1 és 1′ görbe) *a* szakaszán $b \simeq 60$ mV és a leglassúbb folyamat az M^+ ionnak a felülettől való diffúziója, a *b* szakaszon leglassúbb a második töltés átlépése, ezért $b \simeq 40$ mV végül nagy anódos polarizációkor $b \simeq 120$ mV.

A 12/a. ábrán feltüntettük az M^{4+} ion redukciós határáramát a 12/b. ábrán pedig az M^+, M^{2+} és M^{3+} ion oxidációs határáramát.

Köszönetemet fejezem ki FARKAS JÓZSEFnek a kémiai tudományok kandidátusának, a jelen közleménnyel kapcsolatos diszkussziókért és a közölt görbék kiszámolásáért.

Összefoglalás

Bemutattuk, hogy a gyűrűs forgó korongelektród segítségével milyen információk kaphatók a lépcsős mechanizmussal lejátszódó fémoldódás közti termékeire. Megadtuk azokat a feltételeket, melyek alapján eldönthető, hogy kétlépcsős folyamat milyen reakcióúton játszódik le. A viszonyok szemléltetése érdekében a kapott összefüggések alapján, számítógép segítségével kiszámítottuk két- és négylépcsős töltésátlépési reakciókban, a forgó korongelektródon lejátszódó folyamatok polarizációs görbéit, és a korongelektródot körülvevő gyűrűelektródon mérhető voltameritás határáramokat a korongon áthaladó áramsűrűség (potenciál) függvényében.

Summary

It is shown that by means of the rotated ring-shaped disk electrode informations can be obtained concerning the intermediates of the dissolution of metals that takes place according to a stepwise mechchanism. The conditions are presented by means of which one can decide in which reaction route the stepwise mechanism takes place. In order to visualize the conditions, the polarization curves of the processes occurring on the rotated disk electrode in the two-step and four-step charge transfer reactions were calculated on the basis of the obtained relationships, with the use of a computer, and also the voltametric limit currents measurable on the ring-shaped electrode surrounding the disk electrode, against the current density (potential) passing the disk.

IRODALOM

1. KISS L.: Kémiai Közl., *44*, 91 (1975).
2. Д. П. Александрова, Р. А., Сливка, Д. И. Лейкис: Тезисы докл. синп. «Ингиб. и пасс. мет.», Ростов-на-Дону, 1973, стр. 5.
3. И. Н. Шерстобитова, Д. t. Лейкис, Б. Н. Кабанов: Всес, конф. по электрохим., тезисы докл., 1969.
4. A. R. DESPIC, D. D. R. JOVANOVIC, S. P. BINGULAC: Electrochim. Acta **15**, 459 (1970).
5. J. H. PLONSKI: J. Electrochem. Soc. **117**, 1048 (1970).
6. K. J. BACHMAN, U. BERTOCCI: Electrohim. Acta, **15**, 1877 (1970).
7. K. J. BACHMAN: J. Electrochem. Soc. **118**, 226 (1971); **119**, 1021 (1972).
8. J. R. VILCHE, H. C. ALBAYA, F. HILBERT, W. J. LORENZ: Z. f. phys. Chem. N. F. **82**, 277 (1972).
9. B. E. CONWAY: Theory and Principles of Electrode Processes. New York, 1965 p. 150.
10. L. GAISER, K. E. HEUSLER: Electrochim. Acta, **15**, 161 (1970).
11. А. П. Пчельников, В. В. Лосев: Защита мет.: *1* 482 (1965).
12. В. В. Городецкий, В. В. Лосев, Л. И. Федорцев: Электрохимия, *4* 967 (1968): *5* 1271 (1969).

13. А. Н. Фурмкин, Л. Н. Некрасов: Докл. АН СССР, **142,** 115 (1959).
14. Ю. В. Иванов, В. Г. Левич: Докл. АН СССР, **126,** 1029 (1959).
15. W. J. Albery, M. L. Hitchman: Ring-Disc Electrodes, Oxford University Press, London, 1971.
16. Ю. В. Плесков, В. Ю. Филиновский: Вращающийся дисковый электрод, Изд. «Наука», Москва 1972, стр. 251.
17. L. Müller: Zeitschr. f. Chemie, **12,** 209 (1972).
18. Kiss L.: 3-его Международного конгресса по корр. мет., 1966, том 1 Москва 1968 стр. 108.
19. L. Kiss, A. Kőrösi, J. Farkas: Ann. Univ. Budapest, Sect. Chim., **9,** 3 (1967).
20. Kiss, L., Farkas J., Kőrösi A.: Magy. Kém. Foly. **75,** 66 (1969).
21. Kiss L., Farkas: Kémiai Közlemények **34,** 261 (1970); Ann. Univ. Budapest, Sect. Chim. **12,** 123 (1971).
22. Kiss L., Farkas J.: Magy. Kém. Folyóirat, **77,** 121 (1971); Acta Chim. (Budapest) **69,** 167 (1971).
23. J. O. M. Bockris, S. Srinivasan: Fuel Cells: Thier Electro-Chemistry, McGraw-Hill Book Company, 1969.
24. В. Г. Полибнер, Л. Н. Некрасов: Электрохимия, **6,** 1580 (1970); **7,** 379 ,1191 (1971); В. Глодзинска, Л. Н. Некрасов: Электрохимия, **7** 905 (1971); Л. Н. Некрасов, И. П. Рывкина, Б. Г. Полибнер: Электрохимия, **8** 1404 (1972); Л. Н. Некрасов, Н. И. Дубровина: Электрохимия, **8,** 946 (1972).
25. K. E. Heusler: Zeitschr. f. Elektrochemie, **65,** 192 (1961).
26. B. Miller, R. E. Visco: J. Electrochem. Soc., **115,** 253 (1968).
27. Kiss, L., Farkas, J.: Magy. Kém. Folyóirat, **76,** 389 (1970); Acta Chim. Hung. **66,** 395 (1970).
28. Л. Ф. Козин, Д. В. Соколский: Тр. Инст. Орг. Кат. и Электрохим., том 2. Электродные прц., Изд. «Наука» КазССР, Алма-Ата 1971 стр. 3.
29. Л. Ф. Козин, Е. Е. Кобранд: Изв. АН КазССР, Сер. хим., 1972, № 5 стр. 25; 1973,№5 стр. 41.
30. R. Knoedler, K. E. Heusler: Electrochim. Acta, **17,** 197 (1972).
31. M. N. Hull: J. Electronal. Chem., **38,** 143 (1972).
32. H. W. Pickering, C. Wagner: J. Electrochem. Soc. **114,** 698 (1967).
33. H. G. Feller: Corr. Sci. **8,** 259 (1968).
34. B. Miller: J. Electrochem. Soc. **116,** 1117 (1969); B. Miller, M. J. Bellavance: J. Electrohem. Soc., **119,** 1510 (1972).
35. И. К. Маршаков, В. С. Болычев, О. П. Потапова: Защита мет., **9,** 3 (1973).
36. R. D. Armstrong, R. E. Firman, H. R. Thirs: Corr. Sci. **13,** 409 (1973).
37. А. И. Оше, Б. Н. Кабанов: Новые Методы исследования коррозии металлов, Изд. «Наука», Москва 1973 стр. 73.
38. K. E. Heusler: Ber. d. Bunsenges. **72,** 1197 (1968).
39. Kiss L., Farkas J., Magy. Kém. Foly., **76,** 113 (1970); Acta Chim. Hung. **64,** 241 (1970).
40. Kiss L., Farkas J.: Magy. Kém. Foly. **76,** 120 (1970); Acta Chim. Hung. **65,** 7 (1970).
41. Kiss L., Farkas J., Fóthi Á.: Magy. Kém. Foly., **78,** 202 (1972); Acta Chim. Budapest **74,** 123 (1972).
42. Л. Киш, Й. Фаркаш: Защита мет., **9,** 433 (1973).
43. Л. Н. Некрасов: Электрохимия, **2,** 438 (1966).
44. В. Г. Левич: Физикохимическая гидродинамика, физматгиз, 1959.
45. Farkas J.: Kandidátusi disszertáció, Budapest, 1971.
46. W. J. Albery, S. Bruckenstein: Trans. Farad. Soc., **62,** 1920 (1966).
47. С. Брукенстайн: Электрохимия, **2,** 1085 (1966).
48. Kiss L.: Magy. Kém. Folyóirat, **72,** 191 (1966).
49. Kiss L., Farkas J., Körösi A.: Magy. Kém. Folyóirat, **75,** 66 (1969).
50. Kiss L.: Farkas J.: Magy. Kém. Folyóirat, **76,** 186 (1970). Acta Chim. Hung., **65,** 141 (1970).
51. L. Kiss, A. Körösi, J. Farkas: Ann. Univ. Bp. Sect. Chim. **9,** 3 (1967).
52. A. Damjanovic, M. A. Genshaw, J. O'M. Bockris: J. Chem. Phys., **45,** 4057 (1966).
53. В. С. Багоцкий, М. П. Тарасевич, В. Ю. Филиновский: Электрохимия, **5,** 1218 (1969).
54. J. Eckert, W. Forker: Z. phys. Chem. **253,** 153 (1973).
55. Kiss L., Farkas J.: Magy. Kém. Foly., **80,** 193 (1974).
56. Kiss L., Farkas J., Fóthi Á.: Magy. Kém. Folyóirat, **79,** 483 (1973).

Kémiai Közlemények 45. kötet 1976. p. 457—472

ÚJ TÍPUSÚ SZINTÉZIS-LEHETŐSÉGEK BIOAKTÍV FLUOR-ORGANIKUS VEGYÜLETEK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

USKERT ANDOR

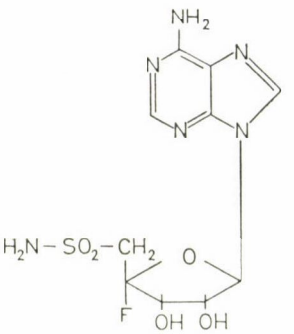
a kémiai tudományok kandidátusa

(Gógyszerkutató Intézet, Budapest)

Érkezett 1974. július 23-án

Fluor-organikus vegyületek az élő szervezetben

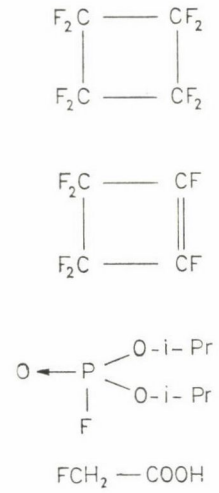
Fluor-tartalmú szerves vegyületek elvétve a természetes anyagok között is találhatók. Néhány növényfaj — ezek a Leguminosae és a Rosaceae családba tartoznak és a déli félgömbön honosak — valamint egyes mikroorganizmusok anyagcsere folyamataiban kovalens C-F kötést is tartalmazó vegyületek szintetizálódnak [1]. Egy Streptomyces faj termeli pl. a nukleocidin-nak elnevezett fluor-tartalmú antibiotikumot [1a]. Szerkezetét az 1. ábra mutatja.



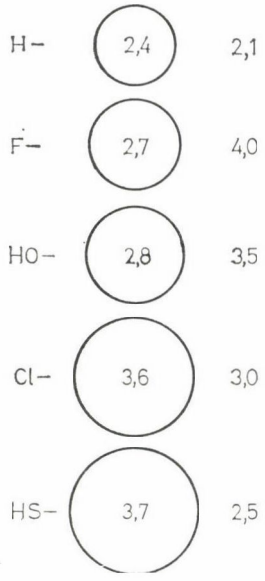
1. *ábra.* G. O. MORTON *és munkatársai* (1969)

A szervezetbe kívülről bevitt fluor-organikus vegyületek élettani hatása a teljes biológiai közömbösségtől a meglepően nagy toxicitásig alakulhat. Jellemző, hogy igen sok vegyület tartozik a két szélsőséges típusba, és gyakran minimális kémiai eltérés dönt a két kategória között. A 2. ábrán feltüntetett négy vegyület közül a perfluor-ciklobután annyira indifferens, hogy oxigénnel elegyítve a kísérleti állatok korlátlan ideig károsodás nélkül lélegezhetik be. A tőle alig különböző perfluor-ciklobutén toxicitása a foszgénéval azonos. Még toxikusabbak a fluorofoszfát-észterek, melyek a vegetatív idegműködésben kulcsfontosságú kolin-észterázt bénítják, valamint a sejtlégzés citrát-ciklusát leállító fluor-ecetsav.

A toxicitást meghatározó tényező elsődlegesen többnyire geometriai természetű. A fluor-atom ugyanis méreténél fogva mind a H-atommal, mind a



2. *ábra*



3. *ábra*

HO-atomcsoporttal bio-izosztérikus viszonyban áll. Az enzimek és receptorok tehát hozzáférhetők a fluor-tartalmú „hamis metabolitok" számára, és a fluor nagy elektronegativitása miatt a kötődés kémiailag is igen erős, többnyire irreverzíbilis. — A 3. ábrán a körökbe írt számok Å-ben mért átmérőket, a kör mellé írt számok Pauling-skála szerinti elektronegativitási értékeket jelentenek.

Szintetikus előzmények

A szerves fluor-kémia sokáig két szempontból is elkülönült, zárt tudományterületnek számított. Kevés intézet engedhette meg magának a drága, speciális anyagok és felszerelések beszerzését, de erősen korlátozott volt azoknak a vegyület-típusoknak a száma is, melyek a jobbára drasztikusnak mondható metodikák részére hozzáférhetők voltak.

A fluor-organikus kémiának az ötvenes évekig terjedő korszakában elért eredményeket három kitűnő monográfia összegezi [2,3 és 4]. A közülük legkésőbben megjelent 1969-es Sheppard—Sharts-féle szerves fluorkémia [4] már külön fejezetben tárgyalja a „modern szelektív fluorozási módszereket", mintegy előre jelezve a megjelenése utáni évtized tendenciáját. — A ma már klasszikusnak nevezhető módszerekkel előállított kis és közepes molekulasúlyú szerves fluor-vegyületek általában vagy a közömbös vagy a toxikus kategóriába tartoznak. Terápiás értéke csak azoknak van, melyek a szervezetet megtámadó idegen organizmusok anyagcsere vagy szaporodási folyamatait tudják szelektíven bénítani. Ilyen pl. a ma már nálunk is gyógyszerként bevezetett fluor-uracil.

A molekula-méret növekedése azonban minőségileg módosíthatja a vegyületbe beépült fluor-atom vagy atomok biokémiai szerepét. — Fluor szubsztituciótól nagyméretű, polifunkciós bioaktív molekulák esetében az alábbi meggondolások alapján remélhetünk kedvező, differenciált hatás-módosulást:

1. A molekula nagysága, a rajta elhelyezkedő reaktív centrumok távolsága lehetővé teszi, hogy a célszerűen kiválasztott helyen végzett fluor-szubsztitució a molekula által létesíthető többféle receptor- és enzim-kapcsolat közül csak a terápiás cél érdekében nemkívánatosakat gátolja, pl. azokat, melyek a túl gyors lebomlást-kiürülést, a másodlagos hormonhatásokat, a káros visszajelzéseket idézik elő. Gyakorlati példa ma már igen sok olyan fluor-tartalmú, módosított szteroid-hormon származék, melyek terápiás értéke sokszorosan felülmúlja az alap-vegyületekét [1].

2. A hatócsoporttól nagyobb távolságra elhelyezett fluor vagy trifluormetil szubsztituens elektron-szívása a reaktivitást nem függeszti fel, csak módosítja — gyakran igen kedvező irányban, a már közismert gyógyszerek közül példa a Triperidol, Fluperidol, Flufenazin, Flufenamat stb.

Kettős stratégia a terápiás célzatú fluor-organikus származékok szintézisében

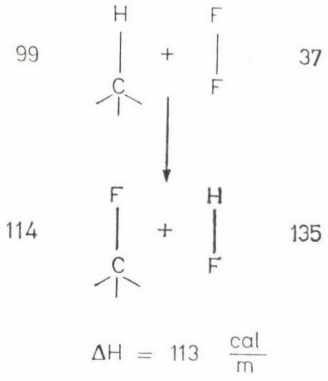
A nagyméretű, polifunkcionális bioaktív molekulák fluor-kémiája két úton közelíthető meg:

1. Fluorozott intermedierekből kiinduló totálszintézisek útján. A kiindulási anyagok ilyenkor rendszerint nagyiparilag előállított, kereskedelemben kapható fluor-vegyületek, és a szintézis-út sem tér el elvileg a fluor-mentes analóg előállításakor követettnél.

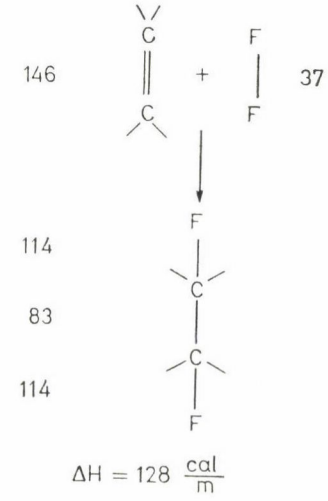
2. A fluor-bevitel utólagosan történik egy érzékeny, bonyolult szerkezetű molekulába. Összefoglalónk tárgya ezen utóbbi témakörben megjelent vagy ott hasznosítható újabb keletű publikációk ismertetése, minthogy az elmúlt néhány évben igen sok új, különösebb technikai adottságok nélkül is megvalósítható szintézisút került publikálásra.

Addiciós és szubsztituciós reakciók elemi fluorral

SHEPPARD 1969-ben még a hagyományos nézetet tolmácsolja [4]: „Szerves vegyületek és elemi fluor közvetlen reakciója rendszerint a kiindulási vegyület nagyfokú lebomlását és széttöredezését eredményezi." Magyarázatként számszerűleg hasonlítja össze a legfontosabb reakció-típusokban megszűnő és képződő kötések energiáit (4—5. ábra).



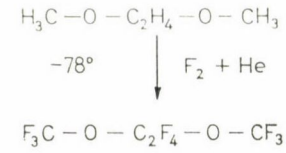
4. *ábra*

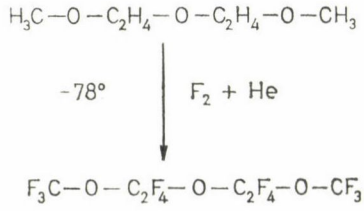


5. *ábra*

MERITT (1966) az erősen exoterm reakció degradáló hatását erős mélyhűtéssel párosult hígitással tudta kiküszöbölni [5]. Koleszt-4-en-3-on freon-11-ben készített —78°-os oldatába vezetett be fluor-gázt, és 60—70%-os termeléssel kapott cisz-4,5-difluoridot.

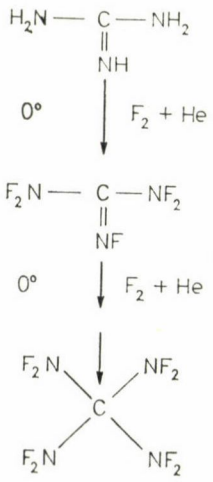
ADCOCK és LAGOW (1973) héliummal hígított fluor-gázzal —78°-on a 6. ábrán bemutatott szubsztituciós reakciókat [6] hajtották végre.





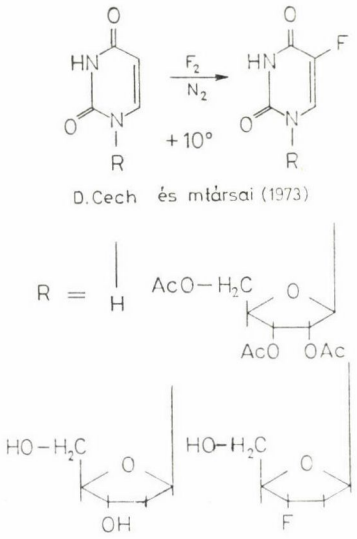
6. *ábra.* J. Z. ADCOCK, R. J. LAGOW (1973)

W. C. FIRTH JR *és mtsai* (1973) 0°-on dolgoztak héliummal hígított fluorral [7]. Guanidinből kiindulva több lépésben a 7. ábrán látható reakció-sort hajtották végre.



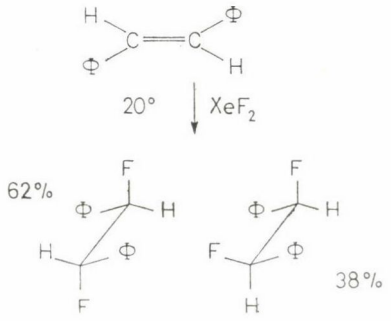
7. *ábra.* W. C. FIRTH JR. *és munkatársai* (1973)

Témaválasztásunk szempontjából igen érdekesek D. Cech *és mtsainak* (1973) vizsgálatai [8]. Nitrogénnel 1:10—1:20 arányban hígított F_2 gázzal jégecetben + 10°-on a 8. ábrán bemutatott reakciókat tudta jórészt kielégítő hozammal elvégezni.



8. *ábra*

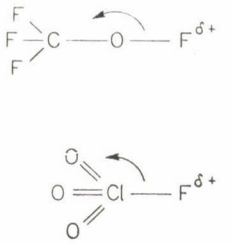
Zupan és Pollak (1973) az elemi fluor „megszelídítésére" a legújabban felfedezett nemesgáz-fluor vegyületeket alkalmazza [9]. A XeF_2 reagenst metilen-kloridos oldatban 20°C hőmérsékleten 1:1 mólarányban adják etilén-származékokhoz. A fluor addiciója jobbára anti-irányból következik be [10] (9. ábra).



9. *ábra.* M. Zupan, A. Pollak (1974)

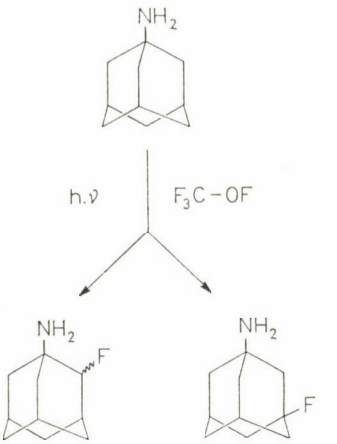
Elektrofil helyettesítések trifluormetil-hipofluorittal (TMHF) és perkloril-fluoriddal (PCF)

A többi halogéntől eltérőleg fluorból X^+ típusú kation nem képezhető, de van néhány olyan vegyület, mellyel H → E típusú szubsztitúciókat lehet megvalósítani.



10. *ábra*

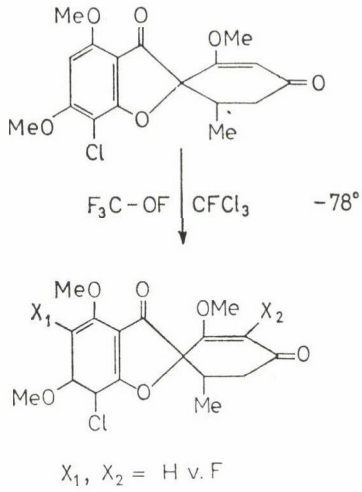
A *TMHF* és a *PCF* képletét és polarizációját a 10. ábra mutatja. Az elektrofil fluor-szubsztitúciónak biológiailag is hatásos molekulákon való alkalmazhatóságát először Kollonitsch *és mtsai* (1970) írták le [11]. 1-amino-adamantából a 11. ábra szerinti termékekhez jutottak.



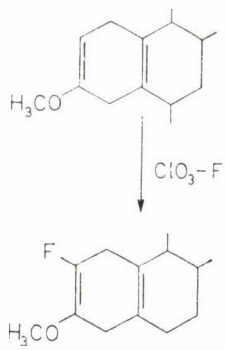
11. *ábra.* J. Kollonitsch *és munkatársai* (1970)

Később Barton (1972) alkalmazta ezt a reakciótípust a grizeofulvin molekulában végrehajtott F-szubsztitucióra [12]. A 12. ábrán bemutatott reakció freon 11-ben —78°-on CaO jelenlétében egy perc alatt lejátszódik.

J. Pataki (1973) az ösztrán-sorban perkloril-fluoriddal hajtott végre elektrofil szubsztituciót [13] (13. ábra).



12. *ábra.* D. H. Z. BARTON *és munkatársai* (1972)



13. *ábra.* J. PATAKI (1973)

Hidrogén-fluorid addíció olefin-kötésekre

A reakció régóta ismert, de végrehajtásához sokáig különleges ötvözetből készült nyomásálló edényzetre és mélyhűtésre volt szükség.

BERGSTROM *és mtsai* (1963) szteroidokban előforduló kettőskötésekre úgy addicionáltak HF-ot, hogy a reagenst 74:26 súlyarányban piridinnel elegyítették és —2°-on használták fel [14]. OLÁH *és mtsai* (1973) felismerték [15], hogy a piridines HF igen sokoldalúan alkalmazható reagens. Spektroszkópiai vizsgálataik szerint a 9:1 mólarányú HF:Py komplexben minden F^- aniont négy proton vesz körül, a komplex tehát egy „megszelídített" vízmentes $(HF)_n$ fázisnak tekinthető, mely —78° és +50° között cseppfolyós halmazállapotú, és csak minimális HF tenzióval rendelkezik. Polietilén edényzetben szobahőfokon kényelmesen lehet vele dolgozni [15a].

Halogén-fluoridok addíciója olefinekre

A fluornak a többi halogénnel alkotott XF típusú vegyületei nehezen kezelhető mérges gázok, melyek telítetlen vegyületekkel

$$\begin{matrix} R_1-CH & & X & & R_1-CHX \\ \| & + & | & \rightarrow & | \\ R_2-CH & & F & & R_2-CHF \end{matrix}$$

séma szerint reagálnak.

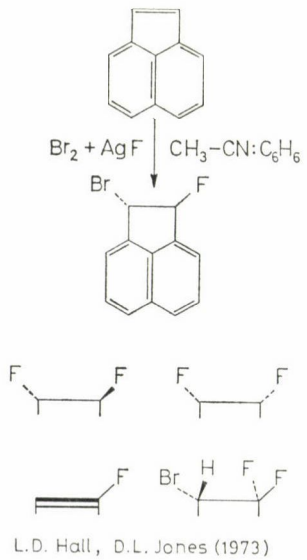
Ugyanilyen típusú addició azonban lényegesen egyszerűbben úgy is megvalósítható, ha megfelelő oldószerben az olefint egyidejűleg X^+ halogén kationokkal és F^- anionokkal reagáltatjuk.

R. Wieske (1969) szteroidok kettőskötéseinek halofluorozásához a kationokat N-halogén savamidokból és savimidekből, az aniont vizes HF oldatból nyeri [16].

Hall és Jones (1973) acetonitrilben oldott AgF-ot és elemi halogént használ, így az

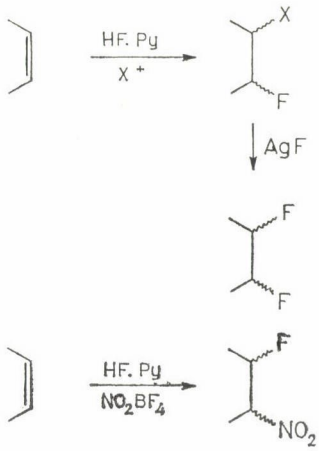
$$AgF + X_2 \rightarrow AgX + F^- + X^+$$

reakcióban egyidejűleg keletkezik az addícióhoz szükséges mindkét ion [17]. Ha a reakciót acetonitril:benzol különböző arányú elegyeiben hajtották végre az acenaftén sorban, a 14. ábrán bemutatott különböző termékekhez jutottak [17].



14. *ábra.* L. D. Hall, D. L. Jones (1973)

OLÁH *és mtsai* (1973) hasonló jellegű reakciókhoz a már említett $(HF)_9Py$ komplexet alkalmazták F^- forrásként. A halo-fluor származékok izolálás nélkül tovább alakíthatók AgF segítségével difluor vegyületekké [15b] (15. ábra).



15. *ábra.* G. A. OLÁH *és munkatársai* (1973)

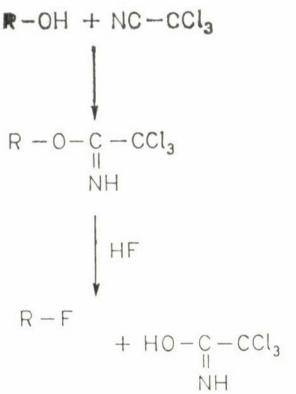
Olefinek nitro-fluorozása

Lényegében a fenti séma szerint oldotta meg OLÁH (1973) -F és $-NO_2$ csoport egyidejű addícióját alkénekre. Nitronium-kation forrásként nitronium-tetrafluoro-borátot [15c] alkalmazott. (15. ábra)

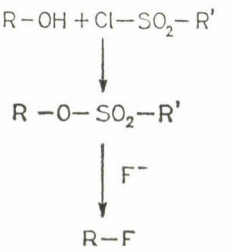
Alkoholos -OH csoportok nukleofil szubsztituciója F-ral

Az első eredményes megoldások az alkohol valamilyen aktív (tozil-, mezil-, imino-triklóracetil-) észterének F^- ionnal történő reakcióján alapultak.

Igen racionálisnak tűnik CRAMER már nem is egészen újkeletű (1958) módszere [18], de meglepő módon nem keltett különösebb visszhangot az irodalomban (16. ábra). Annál bőségesebb az aktív szulfonsav-észtereken át vezető út [19] irodalma. Ennek sémája a 17. ábrán látható. A reakció jó termeléssel akkor hajtható végre, ha a F^- ion nagy koncentrációban és maximális nukleofil-aktivitással, vagyis az oldószer által legkevésbé szolvatált állapotban áll rendelkezésre. — Megállapították [20], hogy a F^- szolvatációs energiája aprotikus, poláris oldószerekben a legkisebb, és hogy ilyen oldószerekben magas F^- koncentrációkat tetraalkil-ammónium-fluoridokkal lehet létrehozni [21]. Erre a célra a már jóval korábban (1940) előállított [22], de preparatív célra sokáig fel nem használt n-Bu_4NF-ot találták legmegfelelőbbnek. Az aktív észter-csoport-

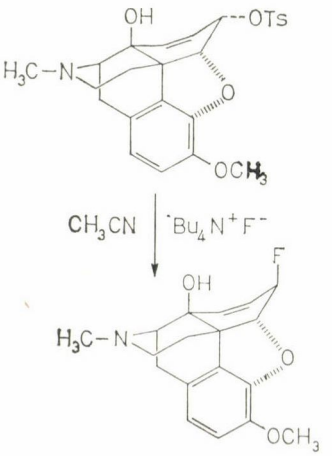


16. *ábra.* F. CRAMER *és munkatársai* (1958)



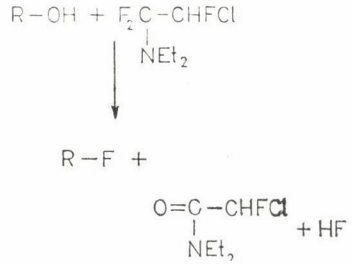
17. *ábra.* W. F. EDGELL, L. PARTS (1955)

nak fluorra történő lecserélése így kíméletes körülmények között, érzékeny molekulák esetében is megoldható. Szép példa a BOGNÁR *és* MAKLEIT (1972) által publikált [23] és a 18. ábrán bemutatott reakció.



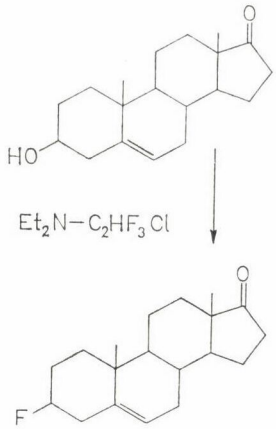
18. *ábra.* BOGNÁR R., MAKLEIT S. (1972)

Pruett és mtsai (1950) fluor-olefinek és aminok pl. perfluor-vinilklorid és dietilamin reakcióit tanulmányozva előállították az 1, 1,2-trifluor- 2-klór-etil--dietil-amin szerkezetű terciér amint [24]. N. N. Jarovenko és M. A. Raksa (1959) ismerték fel [25], hogy ez a vegyület primér és szekundér alkoholokkal simán reagál a 19. ábrán bemutatott séma szerint. Az általuk felvázolt utat



19. *ábra.* N. N. Jarovenko, M. A. Raksa (1959)

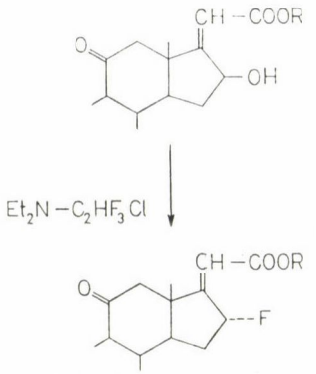
rövidesen két munkacsoport is: Ayer (1962) valamint Knox *és mtsai* (1962) egyidőben alkalmazta fluor-szteroidok előállítására. [26, 27] Spero *és mtsai* (1968) a szterin-molekula *D*-gyűrűjében végeztek inverzióval lejátszódó szubsztituciókat [28] (20. és 21. ábra). A reagens elkészítésének és praktikus



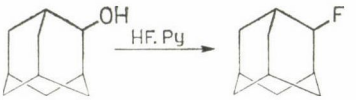
20. *ábra.* D. E. Ayer (1962); Z. H. Knox *és munkatársai* (1962)

alkalmazásának szakszerű összefoglalása található meg Bregmann (1970) közleményében [29].

Szekundér és tercier alkoholos -OH csoport közvetlenül kicserélhető fluorra Oláh (1973) módszere [15c] szerint az általa sokoldalúan tanulmányozott és a jelen összefoglalásban is már többször említett $(HF)_gPy$ komplex segítségével. Az alkoholok általában oldódnak ebben a reagensben, a keletkező termékek kiválnak belőle. A 22. ábrán bemutatott reakció a módszer alkalmazásának egy tipikus példája.



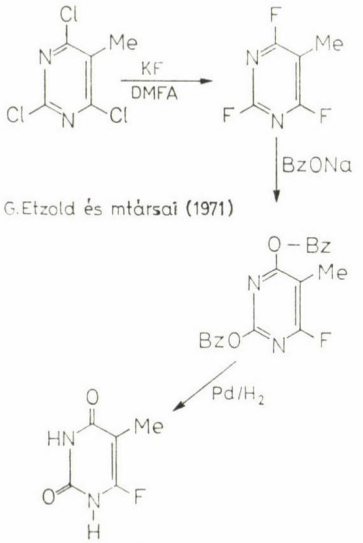
21. *ábra.* G. B. SPERO *és munkatársai* (1968)



22. *ábra.* G. A. OLÁH *és munkatársai* (1973)

Halogének kicserélése fluorra

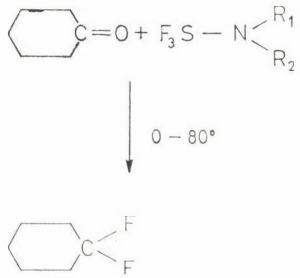
Igen régen ismert és alkalmazott módszer [2, 3, 4]. Korszerű alkalmazására jellemző példa a 23. ábrán bemutatott ETZOLD (1971) féle 6-fluor-timin szintézis [30]. A vic. difluoridok kialakítására alkalmas, már említett [15b, 17] módszerekben a reakciók első lépésében keletkező halo-fluoridot ezüst-fluoriddal alakítják át difluoriddá.



23. *ábra*

Oxo-csoportok átalakítása difluor metilén-csoporttá

A reakciót kevéssé érzékeny molekulákon SF_4 gázzal nagy nyomáson, autoklávban többszáz fokos hőmérsékleten már korábban is végrehajtották. — L. N. Markovskij *és mtsai* (1973) a SF_4-ot olyan nem illó származékká: dialkilamino-kéntrifluoriddá alakították át [31], mellyel üvegedényben, légköri nyomáson és 0—80° közötti hőmérsékleten 15—30 perc alatt kíméletesen lehet a 24. ábrán bemutatott vagy ahhoz hasonló típusú átalakításokat elvégezni.

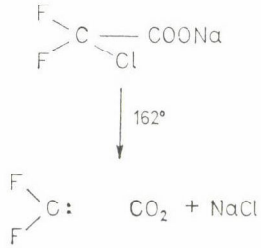


24. *ábra.* L. N. Markovskij *és munkatársai* (1973)

Difluor-karbén addíció szén-szén kettőskötésre

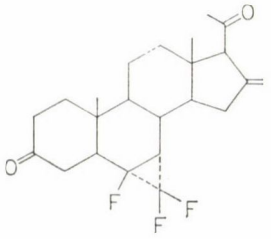
Wagner (1959) megfigyelte, hogy *Na*-triklór-acetát pirolitikusan diklór-karbént szolgáltat [32]. Ennek nyomán Birchall *és mtsai* (1960) Na-klór--difluoracetátból difluor-karbént állítottak elő a 25. ábrán bemutatott séma szerint [33]. Ezt a reakciót a legutóbbi időben többen igyekeztek a bio-aktív vegyületek körében is értékesíteni: Beard *és mtsai* (1966, 1969), Crabbé és Cervantes (1973) valamint Carpio *és mtsai* (1973) [34, 35, 36] (26. ábra).

A difluor-karbén kémia területén újabb igen jelentős lépés D. J. Barton és D. G. Naase (1973) felismerése, mely szerint a viszonylag könnyen előállítható bróm-difluor-metil-trifenil-foszfónium-sók telítetlen vegyületekkel már szobahőfokon is difluorciklopropán-származékok képződése közben reagálnak,

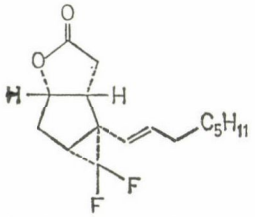


J.M. Birchall és mtársai (1960)

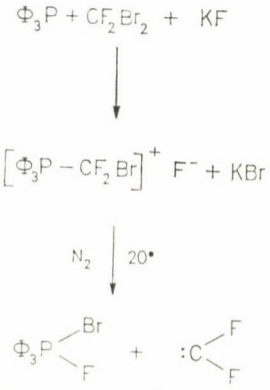
25. *ábra.* J. M. Birchall *és munkatársai* (1960)



H. Carpio és mtársai (1973)



26. *ábra.* P. Crabbé, A. Cervantes (1973)



27. *ábra.* D. J. Barton, D. G. Naase (1973)

minthogy belőlük a 27. ábrán feltüntetett módon elsődlegesen difluor-karbén hasad ki. [37]

Összefoglalás

Szerző kimutatja, hogy az utóbbi néhány év eredményei alapján rendkívül kiszélesedett annak lehetősége, hogy fluor-atomoknak vagy fluorozott atom-csoportoknak célszerűen kiválasztott vegyületekbe történő beépítésével olyan származékokhoz jussunk, melyek hatástani újszerűségükkel a modern farmakológiai kutatás fokozott igényeinek is meg tudnak felelni.

Summary

Achievements in the last few years proved to increase to a marked extent the possibility of preparing, by the introduction of fluorine atoms or of fluorinated groups of atoms into expediently selected compounds, derivatives which are capable of meeting even the higher requirements of up-to-date pharmacological research, due to the novel mechanism of the therapeutic effect of such derivatives.

IRODALOM

1. Ciba Foundation Symposium: Carbon-Fluorine Compounds Ass. Sci. Publ. Amsterdam—London—New York 1972.
1a. G. O. Morton és mtsai, J. Amer. Chem. Soc. **91,** 1535 (1969).
2. M. Hudlicky, Chemie der org. Fluorverbindungen Veb DVW Berlin 1960.
3. J. Houben, Th. Weyl, Methoden der org. Chemie 5/3 G. Thieme Verlag Stuttgart 1962.
4. W. A. Sheppard, C. M. Sharts, Organic Fluorine Chemistry W. A. Benjamin Inc. New York 1969.
5. R.-T. Merritt, F. A. Johnson, J. Org. Chem. **31,** 1859 (1966).
6. J. L. Adcock, R. J. Lagow, J. Org. Chem. **38,** 3617 (1973).
7. W. C. Firth jr. és mtsai, J. Org. Chem. **38,** 1088 (1973).
8. D. Cech és mtsai, J. Prakt. Chem. **315,** 149 (1973).
9. M. Zupan, A. Pollak, Chem. Comm. **1973,** 845.
10. M. Zupan, A. Pollak, Tetrah. L. **1974,** 1015.
11. J. Kollonitsch és mtsai, J. Amer. Chem. Soc. **92,** 7494 (1970).
12. D. H. L. Barton és mtsai, J. C. S. Perkin I **1972,** 2889.
13. J. Pataki, Tetrah. **29,** 4053 (1973).
14. C. G. Bergstrom és mtsai, J. Org. Chem. **28,** 2633 (1963).
15. G. A. Olah és mtsai, Synthesis **1973,** a779, b780, c785, d786.
16. R. Wieske, DBP Ö. 1 916 832 (1969) CA. **74,** 13342r (1971).
17. L. D. Hall, D. L. Jones, Canad. J. Chem. **51,** 2902 (1973).
18. F. Cramer és mtsai, Chem. Ber. **91,** 1555 (1958).
19. W. F. Edgell, L. Parts, J. Amer. Chem. Soc. **77,** 4899 (1955).
20. J. Miller, A. J. Parker, J. Amer. Chem. Soc. **83,** 117 (1961).
21. H. B. Henbest, W. R. Jackson, J. Chem. Soc. **1962,** 954.
22. D. L. Fovlerc, J. Amer. Chem. Soc. **62,** 1140 (1940).
23. Bognár R., Makleit S. és mtsaik, Magy. Kém. F. **78,** 228 (1972).
24. R. L. Pruett és mtsai, J. Amer. Chem. Soc. **72,** 3646 (1950).
25. N. N. Jarovenko, M. A. Rakse, Zs. Obscs. Him. **29,** 2159 (1959).
26. D. E. Ayer, Tetrah. L. **1962,** 1065.
27. L. H. Knox és mtsai, Tetrah. L. **1962,** 1249.
28. G. B. Spero és mtsai, Steroids **11,** 769 (1968).
29. E. D. Bergmann, A. M. Cohen, Israel J. Chem. **8,** 925 (1970).
30. G. Etzold és mtsai, J. Prakt. Chem. **313,** 602 (1971).
31. L. N. Markovskij és mtsai, Synthesis **1973,** 787.
32. W. M. Wagner, Proc. Chem. Soc. **1959,** 229.
33. J. M. Birchall és mtsai, Proc. Chem. Soc. **1960,** 81.
34. C. Beard és mtsai, Tetrah. L. **1966,** 3287 és 1969, 1219.
35. P. Crabbé, A. Cervantes, Tetrah. L. **1973,** 1319.
36. H. Carpio és mtsai, J. C. S. Perkin I. **1973,** 227.
37. D. J. Barton, D. G. Naase, J. Amer. Chem. Soc. **95,** 8467 (1973).

Megjegyzés a korrektúra időpontjában (1976. X. 1.):

Jelen közlemény kéziratának benyujtása után került forgalomba a W. G. Dauben főszerkesztésében megjelenő Organic Reactions c. sorozat 21. kötete, (J. Wiley & Sons 1974) mely teljes egészében a modern fluorozási metodikával foglalkozik.

Kémiai Közlemények 45. kötet 1976. p. 473—475

AZ OSZTÁLY HÍREI

ERDEY GRÚZ TIBOR kétszeres Kossuth-díjas akadémikus, egyetemi tanár, az Akadémia elnöke 1976. augusztus 16-án elhunyt. Az elektrokémia kiemelkedő művelője, az Osztály egyik alapító tagja és több éven át titkára, mindenkor készséges segítője volt. Emlékét kegyelettel megőrizzük.

Osztályülés. Az Osztály 1975. október 21-én tartott ülésén meghallgatta „A hazai analitikai kutatás helyzete" és „A hazai műszaki kémiai kutatás helyzete" c. beszámolókat, melyeket PUNGOR ERNŐ l. tag, illetve HOLLÓ JÁNOS l. tag mint bizottsági elnökök a munkabizottsági jelentésekre támaszkodva terjesztettek elő a vonatkozó tudományterület 1972—74-ben kialakult helyzetéről és a kutatásban országosan elért eredményekről. Az Osztály vita után mindkét helyzetelemzést tudomásul vette és úgy határozott, hogy az anyagok a Kémiai Közleményekben publikálásra kerüljenek. Ezután az Osztály az 1976-ban meghívandó külföldi tudósokra vonatkozó javaslatokat vizsgálta meg, és két rendbeli meghívásra tett előterjesztést az Elnökségnek. Végül négy doktori kérelem ügyében hozott pozitív határozatot, egy pályázó esetében javasolta a doktori disszertáció kimunkálásához és elkészítéséhez ösztöndíj odaítélését.

*

A Flavonoidkémiai Munkabizottság 1975. október 13—15-i tudományos ülésszakának programja:

FARKAS LORÁND l. tag: A flavonoidok kutatásának korszerű irányai a nemzetközi fejlődés tükrében,

GÁBOR MIKLÓS: A flavonoidok farmakológiai kutatásának külföldi irányai,

HETÉNYI EDE: Modern irányzatok a biológiailag aktív flavonoidok kutatásában,

SZABÓ VINCE, ZSUGA MIKLÓS: Az izoflavon lúgos bontásának inhibíciója,

SZABÓ VINCE, BORDA JENŐ, NÉMETH LÁSZLÓ: Az izoflavon-oxim reakciói,

SZABÓ VINCE, HAJAS JÁNOS, ANTAL ERNŐ: Újabb heteroaril-kromonok,

GÁBOR MIKLÓSNÉ: Flavonoidok zsíradék-antioxidánsként való felhasználása és egészségügyi jelentősége az élelmiszeriparban,

DINYA ZOLTÁN, LÉVAI ALBERT, BOGNÁR REZSŐ r. tag: Izoflavonok kvantumspektroszkópiai vizsgálata,

BÁLINT JÁNOS, RÁKOSI MIKLÓS, BOGNÁR REZSŐ r. tag: Újabb eredmények a kéntartalmú flavonoid vegyületek oxidatív átalakításainál,

ANTUS SÁNDOR, FARKAS LORÁND l. tag, KARDOS ZSUZSA, NÓGRÁDI MIHÁLY: Kísérletek izoprén-egységeket tartalmazó izoflavonok szintézisére,

ANTUS SÁNDOR, BOROSS FERENC, FARKAS LORÁND l. tag, NÓGRÁDI MIHÁLY: Újabb kísérletek a talliumnitrátos átrendeződések köréből.

*

A *Szénhidrátkémiai Munkabizottság* 1975. október 16—17-i tudományos ülésszakának programja:

LIPTÁK ANDRÁS: Benzilidén-acetálok szte-reoszelektív hidrogenolízise; néhány különleges szerkezetű triszacharid szintézise,

KISS LÁSZLÓ, SZEJTLI JÓZSEF: Vizsgálatok kondroitin-4-szulfát izolálására és gyógyszeripari felhasználására,

BOGNÁR REZSŐ r. tag, GYÖRGYDEÁK ZOLTÁN, SZILÁGYI LÁSZLÓ: C-2 epimer és diasztereomer 2-(*arabino*-tetrahidroxi-butil)-tiazolidin-4-karbonsavak,

BOGNÁR REZSÖ r. tag, HERCZEGH PÁL: Furfurol-származékok átalakítása monoszacharidokká,

MÁRTONNÉ MERÉSZ MAGDOLNA, KUSZMANN JÁNOS: 2,2'-Anhidro-nukleozidok néhány reakciója,

KUSZMANN JÁNOS: 1,6-Tioanhidro-D-szorbit előállítása és reakciói,

STADLER ISTVÁNNÉ, BÁNKYNÉ ELŐD ERZSÉBET, SZEJTLI JÓZSEF: Farmakon ciklodextrin komplexek,

BUDAI ZSUZSA, SZEJTLI JÓZSEF: Halogénhidrogének reakciói ciklodextrinekkel,

LÁSZLÓ ELEMÉR, HOLLÓ JÁNOS l. tag: A fél-szék konformáció szerepe keményítő hidrolízisénél,

HOSCHKE ÁGOSTON, LÁSZLÓ ELEMÉR, HOLLÓ JÁNOS l. tag: Ciklohexaamilóz ligand affinkromatográfiás alkalmazása amilolitikus enzimek aktív centrumának vizsgálatára.

*

A *Koordinációs Kémiai Munkabizottság* 1975. október 15-i ülésén U. MAYER (Technische Hochschule, Bécs): Solvent Effects on chemical and electrochemical reactions címmel, R. W. HAY (University of Stirling, Stirling): The coordination chemistry of some macrocyclic ligands containing the N_4 and N_2S_2 donor systems címmel tartott előadást.

*

A Műszaki Kémiai Munkabizottság 1975. október 20-án a hazai műszaki kémiai kutatásokról készített helyzetelemzést vitatta meg.

*

A *Radioanalitikai Munkabizottság* és a Magyar Kémikusok Egyesülete Radioanalitikai Szakcsoportja közös rendezésében tudományos ülésszakot tartott 1975. október 22—24-én Miskolcon „Radioaktív módszerek a környezetvédelemben" címmel.

*

A *Szteroidkémiai Munkabizottság* 1975. október 23—24-i ülésének előadásai:

MATKOVICS BÉLA, MARIÁN MIKLÓS: Új módszer szteroidszulfátok spektrofotometriás meghatározására,

SZABÓ ANTAL: Szteroid kromogénképzéses analitikai reakciók tanulmányozása,

GÖRÖG SÁNDOR: Ipari szteroid-analízis,

FAREDIN IMRE: Androgén szteroidok in vitro metabolizmusa az emberi bőrben,

TUBA ZOLTÁN, MARSAI MÁRIA: Neuromuscularis blokkoló aza- és amino-szteroidok előállítása,

KÁRPÁTI EGON, H. BIRÓ KATALIN, SZPORNY LÁSZLÓ: RGH 11—06, egy új szteroid izomrelaxáns farmakológiai vizsgálata,

FEHÉR TIBOR: Újabb szempontok a szteroid hormonok anyagcseréjéhez: az emberi zsírszövet jelentősége,

SZENTIRMAI ATTILA: Mikroorganizmusokban előforduló hidroxiszteroid oxidoreduktázok sztereospecifitása.

*

A *Vegyipari Rendszertechnikai Munkabizottság* 1975. október 27—28-i ülésének napirendje:

PACZOLAY GYULA: Általános rendszerelmélet néhány kérdése,

SIMON FERENC: Rendszerek szabadsági fokának új szemlélete és meghatározása,

ÁRVA PÉTER: Vegyipari rendszerek modellezése,

ÁRVA PÉTER, SZEIFERT FERENC, VARGA DEZSŐNÉ: Ipari kristályosító rendszer modellezése,

SZOLCSÁNYI PÁL és munkatársai: Kísérleti adatok automatizált felvétele számítógépes kiértékeléshez,

VVE Számítógépi Csoport munkatársai: Mérési adatok on-line feldolgozása és folyamatirányítás ODRA 1204-es számítógéppel,

SZOLCSÁNYI PÁL, MOHILLA REZSÖ: Adszorpcióképesség mérőberendezés közvetlen adatkiértékeléssel,

MOHILLA REZSÖ: Ipari pH-mérőrendszer számítógépes szimulációja,

PLEVA LÁSZLÓ: Energiatakarékosság csatolt hőtranszformátorokkal vegyipari rendszerben,

BENCZE TIBOR: Algoritmus a technológiai rendszerek számításának tervezésére,

TIMÁR LÁSZLÓ: Vegyipari technológiai rendszerek megbízhatóságának egyes elméleti és gyakorlati kérdése,

TIMÁR LAJOS, CSERMELY ZOLTÁN: Bonyolult rendszer számítása kétfokozatú stratégiával.

*

A *Szerves Kémiai Bizottság* és a Magyar Kémikusok Egyesülete Szerves Kémiai és Gyógyszerkémiai Szakosztálya rendezésében, 1975. október 28-án tartott előadói ülés napirendje:

ANTUS SÁNDOR, BOROSS FERENC, FARKAS LÓRÁND l. tag, KARDOS ZSUZSA, NÓGRÁDI MIHÁLY: A talliumtrinitrát alkalmazása természetes flavonoidok szintézisében,

MEDZIHRADSZKY KÁLMÁN, MAGÓCSI MÁRIA, VISKI PÉTER: Az alfamelanotropin proteinkötődésének vizsgálata affinitási kromatográfia és egyensúlyi dializis segítségével.

*

A *Vegyipari Műveleti Munkabizottság* és a *Reakciókinetikai és Katalízis Munkabizottság* 1975. október 29—30-i közös ülésének előadásai:

SALAMON TAMÁS: Alkohol — szénhidrogén elegyek viszkozitásáról,

TETTAMANTI KÁROLY, MANCZINGER JÓZSEF: Vegyipari műveletekkel kapcsolatos speciális kémiai problémákról,

BERKES RUDOLF, ÚJHIDY AURÉL: Rotációs filmkészülék alkalmazhatóságának vizsgálata vízgőzdesztillációra,

SZÉPVÖLGYI JÁNOS, ÚJHIDY AURÉL: Kémiai reakcióval kísért gázfolyadék anyagátadás vizsgálata rotációs filmreaktorban,

BORLAI OSZKÁR, NAGY ENDRE: Adszorpciós-deszorpciós körfolyamatok tanulmányozása,

ORMOS ZOLTÁN: Szárítás, granulálás és bevonás fluidizált rétegben,

HALÁSZ JÁNOS: Kinetikai vizsgálatok és reaktortervezések a diacetil-tetrahidro-bipiridil folyadékfázisú oxidációjára oxigénnel és levegővel.

Az *Élelmiszertudományi Bizottság*, a Magyar Élelmezésipari tudományos Egyesület és a Központi Élelmiszeripari Kutatóintézet 1975. október 31-én rendezett tudományos kollokviumának előadásai:

GÁBORNÉ KECKENAST NÓRA, MADARASSYNÉ MERICH ESZTER: Amin-vegyület kromatográfiás vizsgálata élelmiszerekben,

SZÁNTÓ GYULÁNÉ: Élelmiszerek egyes tulajdonságainak változása a tárolás során,

JESZENSZKY ZOLTÁNNÉ, ÁSVÁNY ÁKOS: Tokaji borkülönlegességek glükóz-fruktóztartalmát befolyásoló tényezők vizsgálata,

ERDÉLYI ANNA, BIACS PÉTER, KURUCZ JÓZSEFNÉ, HOLLÓ JÁNOS: A szója foszfo- és glikolipidjeinek vizsgálata,

STIASZNY FERENCNÉ, RÁCZ ÁGNES, SZARVAS TIBOR: Konyhasótartalom-meghatározási módszerek összehasonlító vizsgálatának tapasztalatai élelmiszerekben.

Kémiai Közlemények 45. kötet 1976. p. 477–506

BESZÁMOLÓK

A makromolekulájú anyagok tudományának és iparának fejlődése*

MACSKÁSY HUGÓ

(Műanyagipari Kutató Intézet, Budapest)

TARTALOMJEGYZÉK

1. A makromolekulájú anyagok tudományának és iparának kialakulása és eddigi fejlődése 478

1.1. A makromolekulájú anyagok tudományterületének társadalmi és gazdasági háttere ... 478
1.1.1. A műanyagipar és a makromolekuláris tudomány kialakulása ... 478
1.1.2. A fejlődés mint a tudomány és az ipar dialektikus kölcsönhatásának eredője 478
1.1.3. A műanyagok és a hagyományos szerkezeti anyagok „versenye" ... 480
1.1.4. A szerkezeti anyagok választékbővülésének társadalmi és gazdasági hatásai 480

1.2. A műanyagipar termelési mutatói és azok fejlődése az elmúlt időben ... 482
1.2.1. Változások a szerkezeti anyagok fajta szerinti megoszlásában ... 482
1.2.2. A műanyagipar gyors fejlődésének okai: a nyersanyagok ... 484
1.2.3. A műanyagipar gyors fejlődésének okai: az árak ... 484
1.2.4. A műanyagipar gyors fejlődésének okai: változások a műanyagtermelés fajták szerinti megoszlásában ... 484
1.2.5. A műanyagipar gyors fejlődésének egyéb okai ... 489
1.2.6. A műanyagtermelés és -felhasználás fejlődése országonként ... 489
1.2.7. Magyarország műanyagiparának eddigi fejlődése ... 491

2. Prognózisok a makromolekuláris anyagok iparának a fejlődésére ... 492

2.1. Külföldi prognózisok a műanyagipar fejlődésére ... 492
2.1.1. Régebbi prognózisok ... 492
2.1.2. Houwink prognózisa ... 493
2.1.3. Néhány újabb prognózis ... 495

2.2. Magyarországon készült prognózisok a műanyagipar fejlődésére ... 495
2.2.1. Szükségletfelmérés ... 495
2.2.2. A műanyagfogyasztás fejlődése önmagában vizsgálva ... 496
2.2.3. A műanyagfogyasztás fejlődése egyéb mennyiségekkel összefüggésben vizsgálva ... 498
2.2.4. A különféle módszerekkel kapott eredmények összefoglalása ... 502

2.3. Az utóbbi évek eseményeinek várható hatása a makromolekulájú anyagok iparának fejlődésére ... 503

* A Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályának Makromolekuláris Kémiai Bizottsága által „A makromolekuláris kutatások várható nemzetközi és hazai fejlődése" címen készített és a Magyar Tudományos Akadémia Elnökségének 1974. február 26-án tartott ülésén megtárgyalt prognosztikai tanulmány résztanulmánya alapján.

1. A makromolekulájú anyagok tudományának és iparának kialakulása és eddigi fejlődése

1.1 A makromolekulájú anyagok tudományterületének társadalmi és gazdasági háttere

1.1.1. *A műanyagipar és a makromolekuláris tudomány kialakulása*

Korunk műszaki fejlődésének egyik jellegzetes vonása az ipari termékek gyártására használt szerkezeti anyagok választékának nagyarányú bővülése. Ebben a folyamatban különösen fontosak azok a szerkezeti anyagok, amelyeknek egyetlen — vagy lényeges — alkotórésze valamely vegyipari módszerrel gyártott makromolekulájú anyag. Jóllehet ezek a szerkezeti anyagok, a *műanyagok* (valamint a kémiai technológiai szempontból szintén műanyagoknak tekintendő, de ipargazdasági vagy iparstatisztikai szempontból külön csoportként kezelt *vegyiszálak* és *szintetikus kaucsukok*) a tudományos megalapozottságú, korszerű vegyipar termékei, mai műszaki és gazdasági jelentőségük, valamint a makromolekuláris tudományok jelenlegi helyzete mégis mintegy százéves fejlődés eredményeképpen alakult ki.

A folyamatot a termelőeszközök fejlődése, az anyagi javak iránti igény növekedése és e tényezők következményeképpen a termelés szükségleteinek az alakulása indította el a múlt század második felében. Az akkoriban gyors fejlődésnek indult gyáriparnak egyre több nyersanyagra volt szüksége. E nyersanyagok némelyikének a beszerezhetősége mind nehezebbé vált. Egyes feltalálók — jobbára empirikus módszerekkel — arra törekedtek, hogy könnyen és nagy mennyiségben beszerezhető, olcsó nyersanyagok „nemesítésével", kémiai átalakításával olyan anyagokat állítsanak elő, amelyekkel nehezen beszerezhető, drága anyagokat lehet pótolni, helyettesíteni. Az amerikai *Hyatt* elefántcsont pótlására alkalmas anyagot, az angol *Parkes* a villamos szigetelőanyagként használt sellak helyettesítésére alkalmas anyagot kívánt előállítani. Egymástól függetlenül jutottak arra a felismerésre, hogy a kámforral lágyított cellulóz-nitrát különféle tárgyak, eszközök készítésére használható, korábban nem ismert tulajdonságú anyag. A celluloid, a kámforral lágyított cellulóz-nitrát volt az első mai értelemben vett — és több mint száz éve jelenleg is ipari méretekben gyártott és használt — műanyag.

A 19. sz. második felében és századunk elején — sikerek, részeredmények és gyakran kudarcok sorozatában — több más és részben ma is termelt természetes alapú műanyag gyártását kezdték meg (linóleum, vulkánfiber, műszarú, cellulóz-nitrát műbőr és selyem, rézműselyem). 1900-ban a világ műanyagtermelése kb. 20 000 t, vegyiszáltermelése 900 t volt.

Az olcsó nyersanyagok „nemesítésére", kémiai átalakítására irányuló törekvés a képzett vegyészek két-három nemzedékét sarkallta egyrészt a helyettesíteni kívánt természetes anyagok — főképpen a kaucsuk, a cellulóz és a selyem — kémiai összetételének és szerkezetének, másrészt az azokhoz hasonló tulajdonságú anyagok előállítási módjainak a felderítésére. Az első nemzedék kutatói közül egyesek (pl. CHARDONNET) eredményei saját korunkban megvalósított ipari eljárásokat alapoztak meg. Mások (BUTLEROV, HARRIES, KONDAKOV stb.) kutatási eredményei a későbbi évtizedek fejlődésének a csíráit alkották.

Különösen jelentős volt BAEKELAND és SWINBURNE találmánya (1908), a fenol és a formaldehid polikondenzációs reakciójának a térhálósodás előtt történő megszakítása. Ezt a tudományos felismerést joggal nevezzük korszakalkotónak, hiszen ez alapozta meg a szintetikus műanyagok iparát. A fenol-formaldehid-gyanta alapú műanyagokat a rendszeres kutatás eredményeképpen századunk tizes és huszas éveiben újabbak követték (karbamid-, alkidgyanta stb.).

A húszas és a harmincas években ismertekké váltak a polikondenzációs és a polimerizációs reakciók törvényszerűségei, a makromolekulájú anyagok szerkezete, az alapvető összefüggések szerkezetük és tulajdonságaik között. LEBEGYEV, STAUDINGER, MARK, CAROTHERS és más kortársak munkájának eredményei egyrészt betetőzték az előző nemzedékek kutatóinak munkáját, és tulajdonképpen ezzel alakult ki a makromolekulájú anyagok tudománya, másrészt a tudomány és az ipari gyakorlat dialektikus kölcsönhatásán alapuló, szinte páratlanul gyors fejlődésnek a kezdetét jelentették.

1.1.2. *A fejlődés mint a tudomány és az ipar dialektikus kölcsönhatásának eredője*

A kezdet empirikus kísérletezését, az egyes emberek munkáját egyetemeken, intézetekben és gyári kutató laboratóriumokban nagy felkészültséggel végzett, szervezett, csoportos kutatás váltotta fel. A harmincas években lényeges szemléletbeli változás is végbement. Felismerték, hogy a kémiai tudomány és a vegyipar által létrehozott új anyagok tulajdonságai merőben újszerűek a korábban ismert szerkezeti anyagokhoz képest. A század elején, majd főleg az első világháború alatt és után a műanyagokat „pótanyagoknak" tekintették, amelyek rendeltetése a nehezen beszerezhető ipari nyersanyagok pótlása még akkor is, ha

tulajdonságaik kedvezőtlenebbek. A „Kunststoffe" c., 1911 óta megjelenő német folyóirat kezdetben az alcímében is megemlítette az „Ersatzstoff" kifejezést. A harmincas években a műanyagipari szakemberek felismerték, hogy a műanyagok tulajdonságai a hagyományos szerkezeti anyagokhoz képest nem rosszabbak, hanem mások. Megszületett a „műanyag nem pótanyag" jelszó.

A tudományos felismerések birtokában, a kezdeti ipari sikerektől ösztönözve és újabb ipari sikerek reményében a nagy vegyipari vállalatok (amelyek között az amerikai *Du Pont* cég és a német *I. G. Farbenindustrie* volt a legjelentősebb) kiterjedt kutatást szerveztek újabb polimerek, ill. iparilag gyártható újabb műanyagok előállítására. Az IG. laboratóriumaiban néhány éven át jóformán minden napra jutott egy-egy új polimer.

A húszas—harmincas években jóformán valamennyi szerves vegyülettel, amelyről feltételezhető volt, hogy polimerizálásra hajlamos, polimerizálási kísérleteket végeztek az akkoriban ismert módszerekkel [3]. Azok a polimerek váltak ipari termékekké, amelyek monomerje elfogadható áron gyártható és ipari módszerekkel polimerizálható, és amelyek a feldolgozás és az alkalmazás szempontjából kedvező tulajdonságúak.

E munkák eredményeképpen kezdődött meg a metil-metakrilát, a különféle akrilátok, a sztirol, a vinil-klorid és sok más, a mai iparban is fontos monomer ipari polimerizálása, a szintetikus kaucsuk gyártása 1932-től a Szovjetunióban, 1937-től pedig Németországban.

Ebben a fejlődésben a makromolekuláris kémiai ismereteken kívül számos más tudományterület és szakterület fejlődése is igen nagy szerepet játszott. Új vegyipari technológiai eljárásokat dolgoztak ki és valósítottak meg nemcsak a polimerizálásra, hanem a monomerek gyártására is, hiszen a polimerizáláshoz igen nagy tisztaságú monomerekre volt szükség, nagy mennyiségben és minél olcsóbban. Ki kellett dolgozni a műanyagok feldolgozási módszereit, gépeket kellett kialakítani e módszerek megvalósítására. A műanyagipar a feldolgozási eljárások legtöbbjét (a sajtolást, a hengerlést, az extrudálást, a kalanderezést) a gumiipartól vette át, és továbbfejlesztette a műanyagok tulajdonságainak megfelelően. A szintetikus kaucsuk bevezetése a gumiiparban is sok gonddal járó változásokat tett szükségessé.

A mesterséges polimerek újszerűsége már a harmincas években arra ösztönözte a kutatókat, hogy tanulmányozzák a feldolgozhatóságukat és alkalmazhatóságukat befolyásoló tulajdonságaikat, valamint az összefüggéseket a tulajdonságaik és a kémiai felépítésük, ill. szerkezetük között. Ilyen módon a makromolekulájú anyagokkal foglalkozó tudománynak különféle ágazatai, részterületei alakultak ki. Akkoriban a kutatás tárgyát alkották az oldataik reológiai tulajdonságai, a mechanikai tulajdonságaik függése a hőmérséklettől, alakváltozásuk a terhelés nagyságától és időtartamától függően, kémiai ellenálló képességük stb.

A második világháború kényszerítő eseményei és körülményei a műanyagipar fejlődését is befolyásolták. Az Amerikai Egyesült Államokban igen rövid idő alatt hatalmas szintetikus kaucsuk gyártó ipart építettek ki. Katonai készülékek burkoló elemeinek gyártására dolgozták ki az ABS terpolimert. Különleges vegyszerállóságú anyagnak használták a poli(tetra-fluor-etilén)t. A poliamid selyem első nagy alkalmazási területe az ejtőernyő volt.

A háborús fejlődés a tudományok terén is hozott újabb eredményeket. A szintetikus kaucsuk gyártása — főleg a feldolgozhatóságuk követelményei — az emulziós polimerizálás újabb törvényszerűségeinek, az egyes részletreakcióknak pontosabb felderítését tette szükségessé (láncátvivők, „hideg kaucsuk" gyártása). Újszerű polimer-kombinációt jelentett az ABS megalkotása. A korábban ismert szálképzési eljárásokhoz képest újabbak kidolgozása vált szükségessé a poliamid selyem gyártására. A telítetlen poliésztergyanta kidolgozása és kombinálása üvegszál vázanyaggal igen nagy jelentőségűvé vált a háború után.

A makromolekulájú anyagok képződési reakcióira, kémiai és fizikai kémiai szerkezetére, tulajdonságaira vonatkozó tudományos felismerések és jelentős gyakorlati eredmények alkották a műanyagipar háború utáni, szinte példátlanul gyors fejlődésének az alapját. A világ műanyagtermelése az 1945. évi 0,5 millió t-ról 1970-ig 30 millió t-ra, a vegyiszálaké 0,6 millió t-ról 8,4 millió t-ra, a szintetikus kaucsukoké 1,7 millió t-ról 7,9 millió t-ra növekedett.

A tudomány és az ipar kölcsönhatása a fejlődésnek ebben a legújabb szakaszában is mint alapvetően fontos tényező nyilvánult meg. ZIEGLER és NATTA tudományos felismerései nyomán a világ kisnyomású poletilén- és polipropiléntermelése ma már meghaladta az évi egymillió tonnás küszöböt; a sztereospecifikus polimerizálás fontos technológiai eljárássá fejlődött elsősorban a szintetikus kaucsukok gyártásában. Rendszeres kutatási és fejlesztési tevékenység eredményeképpen lényeges fejlődésen mentek át a régebben is ismert polimerek gyártási eljárásai. Újabb polimerizálási technológiák váltak ipari eljárásokká (ojtásos kopolimerizálás, blokk-kopolimerizálás). Elmélyültek ismereteink a polimer szerkezete és tulajdonságai közötti összefüggésekről. A polimer ömledékek reológiai viselkedésének a tanulmányozása a feldolgozási eljárások fejlesztésének az alapját képezik. A polimerek degradációs folyamatai törvényszerűségeinek a feltárása a műanyagok hatékony fény- és hőstabilizálása, feldolgozás- és alkalmazástechnikai tulajdonságaik javítása szempontjából jelentős.

1.1.3. *A műanyagok és a hagyományos szerkezeti anyagok „versenye"*

A második világháború óta eltelt időszak fejlődésének mozgató rugójaként nem lehet egyetlen vagy néhány tényezőt megjelölni: a fejlődés számos tényező dialektikus kölcsönhatásának az eredménye.

Alapvető tényezőként változatlanul az anyagi javak termeléséből fakadó szükségleteket kell kiemelnünk. A társadalomnak — mind a szocialista, mind pedig a tőkés országokban — nemcsak egyre nagyobb mennyiségű, hanem egyre változatosabb rendeltetésű és minőségű termékekre van szüksége. Ezek előállítása a korábbiakhoz képest differenciáltabb tulajdonságú szerkezeti anyagokat igényel.

Jóllehet a műanyagipar kezdeti fejlődését az akkoriban ismert szerkezeti anyagok helyettesítésére, pótlására irányuló törekvés indította el, és ez a törekvés nagyjából fél évszázadon át a fejlődés alapvető mozgató ereje volt, a harmincas években kialakult és a háború után általánossá vált az a szemlélet, hogy a műanyagoknak nem a hagyományos szerkezeti anyagok helyettesítése, pótlása az elsőrendű és jellemző feladatuk, hanem hogy bővítsék az ipar és általában az anyagi javak termelési folyamatai rendelkezésére álló szerkezeti anyagok választékát. Ezzel megkezdődött — és amennyire a technikai fejlődés előrelátható, a jövőben folytatódik — a műanyagok és az egyéb szerkezeti anyagok „versenye".

A műanyagok széles és egyre bővülő választéka versenyez a fémekkel, a kerámiai anyagokkal, a fával, a papírral, a természetes bőrrel. A gumiipari szakembernek a természetes kaucsuk egyetlen — néhány változatot magában foglaló — fajtáján kívül a szintetikus kaucsukok rendkívül változatos tulajdonságú, mintegy tucatnyi fajtája áll rendelkezésére. A textiltechnikus a természetes szálas anyagok mellett a vegyiszálak sokféleségéből választhatja ki a legmegfelelőbb szálas anyagokat vagy azok keverékét.

Ebben a versenyben a műanyagok térhódítása a hagyományos szerkezeti anyagok rovására adatokkal és számos példával bizonyítható, kétségtelen tény. Ez a folyamat mégsem jár azzal a következménnyel, hogy minden területről kiszorítják azokat. A korszerű iparnak szüksége van mind a hagyományos szerkezeti anyagokra, mind pedig a műanyagokra (beleértve a vegyiszálakat és a szintetikus kaucsukokat is). Ennek az az alapvető oka, hogy a különféle szerkezeti anyagok tulajdonságai nem azonosak. Nincsenek egyértelműen rossz vagy egyértelműen jó tulajdonságaik; a tulajdonságokat jellemző mérőszám értéke nagyobb vagy kisebb, és egyes esetekben az egyik, más esetekben a másik az előnyös. Ha pl. valamely szerkezeti elem feladata a hőátbocsátás, akkor a hővezetési tényező nagy értéke az előnyös; hőszigetelési feladat megoldásában éppen ellenkező a helyzet. Végeredményben a műanyagok nem jobbak és nem rosszabbak a hagyományos szerkezeti anyagoknál, hanem mások.

Csakugyan, alig lehet olyan hagyományos anyagot találni, amelyet a műanyagok teljesen vagy csaknem teljesen kiszorítottak volna. Ilyen talán az állati enyv. A legtöbbnek a termelt, ill. a fogyasztott mennyisége a műanyagok határozott térhódítása mellett is növekvő irányzatú. Nem várható, hogy a műanyagoknak pl. a színesfémeket, a fát, a bőrt helyettesítő szerepe csökkentené azok felhasznált mennyiségét; az viszont kétségtelen, hogy ha nem lennének műanyagok, a felhasznált mennyiségük lényegesen gyorsabban növekedne.

A műanyagipar nem hozott létre olyan mesterséges termékeket, amelyek a természetesekkel minden szempontból azonosak lennének. Pl. a szintetikus kaucsukok között a ciszpoliizopropén kémiai szerkezete áll a legközelebb a természetes kaucsuk-szénhidrogénéhez; tulajdonságaik mégsem azonosak. A makromolekulájú anyagok tudománya és a vegyipar fejlődésének eredményeképpen létrehozott új anyagok közül némelyeknek bizonyos alkalmazástechnikai tulajdonságai többé-kevésbé hasonlóak egyik vagy másik hagyományos szerkezeti anyagéihoz, más tulajdonságaik azonban különbözőek, kémiai és fizikai kémiai felépítésük pedig egyetlen esetben sem azonos. A gyakorlat bebizonyította, hogy ez a tény a műanyagoknak nem hiányossága, hanem éppen a legfőbb erénye: ennek eredménye a szerkezeti anyagok választékának oly jelentős bővülése.

A műanyagok mindenekelőtt tulajdonságaik sajátos összességével váltak nélkülözhetetlen szerkezeti anyagokká. Fontos tény, hogy tulajdonságaik határai szélesebbek, mint a szerkezeti anyagok egyéb csoportjáé. Tulajdonságaik tudatosan befolyásolhatók és módosíthatók a monomerek és a polimerizálási körülmények megválasztásával, adalék- és vázanyagokkal és egyéb módszerekkel.

1.1.4. *A szerkezeti anyagok választékbővülésének társadalmi és gazdasági hatásai*

A választékbővülés fontossága nem merül ki abban, hogy valamely gyártmány megalkotásakor a tervező szakember néhány műszaki és gazdasági paraméter mérlegelésével egyre gyakrabban valamely műanyag használata mellett dönt. Ennél sokkal lényegesebb, hogy a műanyagok újszerű tulajdonságai újszerű alkalmazási módokat tesznek egyrészt szükségessé, másrészt lehetővé.

Az alkalmazási módok újszerűségének a követelményei eleinte inkább nehézséget, mint előnyt jelentettek. A gyártmánytervezőknek az a régebbi gondolkodásmódja, amely szerint elegendő valamely korábban kialakult gyártmány vagy gyártmányelem, alkatrész anyagának a megváltoztatása *minden más lényeges módosítás nélkül*, a legtöbb esetben sikertelen volt. A műanyagipari szakemberek már évtizedekkel ezelőtt hangsúlyozták a „*műanyagszerű konstrukció*" szükségességét [1]. Ez a szemlélet azóta általánossá vált, és a műanyagok tulajdonságainak a mélyebb megismerése révén egyre inkább érvényre jutott. Az is bebizonyosodott, hogy a műanyagok helyes alkalmazásával jelentős gazdasági eredményeket lehet elérni a gyártási költségekben, és hogy ezekhez további — részben számszerűen értékelhető, de gyakran nem is számszerűsíthető — előnyök járulnak a használatukkor. Pl. egyes gyártmányok műanyagból kevesebb műveletben gyárthatók, mint más szerkezeti anyagból; kevesebb karbantartást igényelnek; könnyebbek, esztétikusabbak stb.

A fejlődés magasabb fokán — nagyjából az ötvenes évek vége óta — egyre kifejezettebben megnyilvánultak azok az előnyök és hatalmas perspektívák, amelyeket a *gyökeresen* újszerű alkalmazások lehetősége rejt magában. Olyan alkalmazási módok ezek, amelyeknek jóformán egyetlen vonása marad azonos a korábbiéval, nevezetesen az, hogy ugyanazt a társadalmi igényt elégítik ki.

A fejlődésnek ezeket a szakaszait a gyógyszertabletták csomagolásában végbement változásokkal lehet szemléltetni. A tablettákat régebben parafa-dugóval lezárt üvegfiolába csomagolták. Az ötvenes évek elején, a lágy PVC megjelenésével, kézenfekvő volt a gondolat, hogy a parafát PVC-vel helyettesítsék. A dugó alakja azonos volt a parafáéval; nem is váltotta be a hozzá fűzött reményeket. Később az üreges belsejű, hornyolt palástú, polietilénből fröccsöntött dugók — mint műanyagszerű konstrukciók — megfeleltek a gyakorlatban, és ma is használatban vannak. Teljesen újszerű megoldást jelentett a tablettáknak két réteg polietilénbevonatú viszkóz fóliába való csomagolása, majd legújabban az aluminium és kemény PVC fólia kombinációjából kialakított csomagolás.

A műanyagok újszerű tulajdonságaik és új alkalmazási módjaik révén behatoltak a hagyományos szerkezeti anyagok számára hozzáférhetetlen területekre is. Egyes esetekben főleg gazdasági tényezőkre vezethető ez vissza; pl. a műbőröket ma olyan széles körben alkalmazzák bútorok, közúti és vasúti járművek üléseinek kárpitozására, hogy az természetes bőrrel elképzelhetetlen lenne. Más esetekben a műanyagok műszaki tulajdonságai a döntőek. Pl. a túlnyomással lebegésben tartott sátor-csarnok gondolata évtizedekkel ezelőtt felmerült már; megvalósítását a műanyag ponyvák megjelenése tette lehetővé. Az említett példákhoz hasonló esetekben bizonyos társadalmi igényeket műanyagok alkalmazásával lényegesen kisebb ráfordítással és nagyobb hatékonysággal lehet kielégíteni, mint nélkülük.

Példákat lehet említeni olyan alkalmazásokra is, amelyek műanyagok nélkül mai ismereteink szerint megoldhatatlan feladatot jelentenének, főképp a híradástechnikában. A műanyagokhoz hasonló dielektromos tulajdonságú anyagok a műanyagokon kívül is vannak; ezek megmunkálhatósága, mechanikai és egyéb tulajdonságai azonban korlátozzák alkalmazásukat. Vannak tehát olyan társadalmi igények — és közöttük ma már mindennaposnak számítók is, mint a telefon, a rádió, a TV — amelyek műanyagok nélkül kielégítetlenek lennének. A műanyagok új szükségleteket is teremtettek, vagy legalábbis hozzájárultak ehhez.

Olyan területekre is behatoltak a műanyagok, amelyek korábban az egyéb szerkezeti anyagoknak voltak fenntartva, és amelyek meghódítása eredetileg nem is volt a műanyagipar célja. Pl. BAEKELAND a sellak helyettesítésére folytatta munkáját, létrehozta a melegítéssel megömleszthető és térhálósítható fenolgyantát. Ennek textillel társított változata csapágyak és egyéb, régebben csupán fémből készült gépelemek készítésére is alkalmas volt. Az integrál habok eddig fából készült tárgyak gyártására terjednek; egyes fóliák papírszerűek és a papírtól hódítanak el alkalmazási területeket.

A műanyagok műszaki, gazdasági és társadalmi jelentősége végeredményben abban foglalható össze, hogy

— lényegesen bővítették a szerkezeti anyagok választékát;
— újszerű tulajdonságaikkal újszerű alkalmazásokat tettek lehetővé;
— alkalmazásukkal bizonyos szükségletek kevesebb társadalmi ráfordítással, nagyobb hatékonysággal elégíthetők ki, mint egyéb szerkezeti anyagokkal;
— egyes igények műanyagok alkalmazásával váltak egyáltalában kielégíthetőkké.

Az említett tényezők révén a műanyagok határozottan befolyásolták az anyagi javak termelési eljárásait. A hatás azonban kölcsönös. A folyamatosan változó, növekvő, fejlődő és újonnan felmerülő szükségletek állandóan újabb fejlesztésre ösztönzik a műanyagipart.

A kölcsönhatásra jellemző példa a műanyag csomagolószerek terjedése. A társadalom fejlődésének egyik következménye, hogy egyre több terméket kell a fogyasztókhoz eljuttatni. Ez a feladat csak a korszerű értékesítési formákkal (önkiszolgáló boltok, ABC-áruházak stb.)

oldható meg. Ezekhez nélkülözhetetlen a műanyagba csomagolt áruk tömege. A műanyagipar ösztönzést ad a kereskedelemnek újszerű csomagolások bevezetésére, a kereskedelem ösztönzi a műanyagipart újabb csomagolószerek gyártására, újabb csomagolási módok kidolgozására és bevezetésére.

1.2. A műanyagipar termelési mutatói és azok fejlődése az elmúlt időkben

1.2.1. *Változások a szerkezeti anyagok fajta szerinti megoszlásában*

A világ műanyagtermelése 1950 és 1970 között a húszszorosára növekedett *(1. táblázat)*. Az acél, a színesfémek, a cement és más szerkezeti anyagok termelt mennyisége is növekedett, de lényegesen lassabb ütemben, mint a műanyagoké. A vegyiszálak termelése az elmúlt két évtizedben nagyjából az ötszörösére növekedett; különösen gyors volt a szintetikus szálak termelésének a fejlődése. A szintetikus kaucsukok mennyisége 1970-ben csaknem a 9-szerese volt a húsz évvel korábbinak. A pamut, a gyapjú, a természetes kaucsuk termelésnövekedése 50—70% volt.

A fejlődési ütem különbözősége miatt az elmúlt évtizedekben lényegesen megváltozott a szerkezeti anyagok fajták szerinti megoszlása. A műanyagok — beleértve a vegyiszálakat és a szintetikus kaucsukokat — mennyiségükben és ipari jelentőségükben egyenrangúakká váltak az egyéb szerkezeti anyagokkal.

Az ötvenes évek elején a műanyagok jelentőségének egyik bizonyítéka volt, hogy a *térfogatban* számított mennyiségük elérte a színesfémekét (a réznek, a cinknek, az ólomnak,

1. táblázat

A világ szerkezeti anyag termelésének fejlődése

Megnevezés	Mértékegység	1950	1960	1970	1972
Műanyag	10^3 t	1500	6 700	30 090	34 300
	1950 = 1	1,0	4,5	20,0	22,9
Nyersvas	10^6 t	133	231	418	462
	1950 = 1	1,0	1,7	3,1	3,5
Réz	10^3 t	2285	3 650	5 250	6 900
	1950 = 1	1,0	1,6	2,3	3,0
Cink	10^3 t	1840	2 490	3 910	4 800
	1950 = 1	1,0	1,3	2,1	2,6
Ólom	10^3 t	1560	1 850	3 910	3 500
	1950 = 1	1,0	1,2	2,5	2,2
Ón	10^3 t	173	148	181	190
	1950 = 1	1,0	0,8	1,1	1,1
Alumínium	10^3 t	1300	3 780	8 220	10 800
	1950 = 1	1,0	2,9	6,3	8,3
Cement	10^6 t	132	317	571	640
	1950 = 1	1,0	2,4	4,3	4,8
Vegyiszál	10^3 t	1654	3 295	8 405	10 110
	1950 = 1	1,0	2,0	5,1	6,1
Ebből:					
Cellulóz alapú	10^3 t	1585	2 595	3 515	3 575
	1950 = 1	1,0	1,6	2,2	2,3
Szintetikus	10^3 t	69	700	4 890	6 535
	1950 = 1	1,0	10,1	70,8	94,7
Pamut	10^3 t	6613	10 800	11 525	13 000
	1950 = 1	1,0	1,6	1,7	2,0
Gyapjú	10^3 t	1057	1 444	1 565	..
	1950 = 1	1,0	1,4	1,4	..
Szintetikus kaucsuk	10^3 t	583	2 020	5 045	5 575
	1950 = 1	1,0	3,5	8,6	9,6
Természetes kaucsuk	10^3 t	1890	2 015	2 895	3 000
	1950 = 1	1,0	1,1	1,5	1,6

2. táblázat

A világ műanyag- és fémtermelésének összehasonlítása

Megnevezés	Mértékegység	1950	1960	1970	1972
Műanyagtermelés	10^3 t	1 500	6 770	30 090	34 300
	10^3 m^3	1 700	5 800	27 300	31 182
Nyersvastermelés	10^3 t	133 000	231 000	418 000	462 000
	10^3 m^3	17 720	30 800	55 800	61600
Színesfémtermelés	10^3 t	7 153	11 838	20 151	26 190
	10^3 m^3	1 156	2 320	4 427	5 778
Műanyagtermelés					
a nyersvastermeléshez	súly%	1,13	2,9	7,2	7,4
viszonyítva	térf.%	6,6	19,3	*49,0*	*50,6*
a színesfémtermeléshez	súly%	21,0	57,2	*150*	*131*
viszonyítva	térf.%	*101*	250	*618*	*540*

az ónnak és az alumíniumnak ugyancsak térfogatban számított együttes mennyiségét) [9]. A műanyagtermelés gyors fejlődésének eredményeképpen 1967 óta a műanyagok *súlyban* számított mennyisége is meghaladja a színesfémek együttes mennyiségét, a térfogatra átszámított mennyiségük pedig a nyersvasénak nagyjából a fele *(2. táblázat)*.

A textilipari szálasanyagok között a legnagyobb mennyiséget — fokozatosan csökkenő részaránnyal — a pamut képviseli *(3. táblázat)*. A második helyet már 1950-ben a cellulóz alapú vegyiszálak foglalták el, meghaladva a gyapjú mennyiségét; a hatvanas évek közepe óta a szintetikus szálak is megelőzték a gyapjút.

A szintetikus kaucsukok mennyisége kb. 1960-ban érte el a természetes kaucsukét, jelenleg pedig annak nagyjából a kétszerese.

3. táblázat

A legfontosabb szálasanyagok és a kucsukok világtermelésnek százalékos megoszlása

Megnevezés	1950	1960	1970	1972
Szálasanyag összesen	100	100	100	100
Ebből:				
Pamut	71	69	54	..
Gyapjú	11	9	7	..
Pamut és gyapjú	82	78	61	
Cellulóz alapú vegyiszál	17	17	16	..
Szintetikus szál	1	5	23	..
Vegyiszál	18	22	39	..
Kaucsuk összesen	100	100	100	100
Ebből:				
Természetes kaucsuk	76	50	36	35
Szintetikus kaucsuk	24	50	64	65

1.2.2. *A műanyagipar gyors fejlődésének okai: a nyersanyagok*

A műanyagok térhódításának egyik oka azokból az elvi különbségekből fakad, amelyek egyrészt a műanyagok (és a szintetikus szálak és szintetikus kaucsukok), másrészt az egyéb szerkezeti anyagok nyersanyagai és gyártási módjai között vannak.

A hagyományos szerkezeti anyagok (ill. nyersanyagaik) többségének a termelése bizonyos természeti adottságokhoz van kötve: pl. a fémeké érclelőhelyekhez, a növényi és állati eredetű anyagoké bizonyos éghajlati és talajviszonyokhoz. Egy-egy hagyományos szerkezeti anyag meghatározott minőségű, szűk választékú nyersanyagból állítható elő.

A műanyagok legfontosabb nyersanyagai (a kőolaj, a földgáz és a kőszén) Földünkön sok helyen fordulnak elő. Mindhárom nyersanyagot igen nagy mennyiségben termelik a vegyipartól független célra, elsősorban mint energiahordozókat, és főképpen a kőolaj és a földgáz termelt mennyisége az energiaigény fokozódása miatt gyors ütemben növekedett. A műanyagipar ezeknek a nyersanyagoknak — ill. az ezekből gyártott egyes termékeknek — csak kis hányadát használja. E tényezők következtében a műanyagipar nyersanyag-forrásai egészen a legutóbbi időkig gyors ütemben bővíthetők voltak.

Lényeges, hogy a műanyagok — néhány kivételtől, pl. a cellulóz alapúaktól eltekintve — akár kőolajból, akár földgázból, akár kőszénből gyárthatók. Az utóbbi két-három évtized egyik jellegzetes vonása volt a *petrolkémiai eljárások elterjedése*, a kőszénnek mint vegyipari nyersanyagnak a háttérbe szorulása.

Elvileg hasonló folyamat ismétlődött meg, mint nagyjából egy évszázaddal korábban a kőszén esetében. Akkoriban a kialakuló szerves vegyipar a kőszén-feldolgozás, éspedig a kohókoksz-gyártás és a világítógáz-gyártás néhány melléktermékét (pl. a kátrányt) hasznosította vegyipari termékek gyártására. Ez a nyersanyag-forrás később már nem bizonyult elegendőnek, és kialakultak a kohókoksz, ill. a világítógáz gyártásától független eljárások (karbid, vízgáz stb.).

A vegyipar eleinte a kőolaj-feldolgozásnak is a melléktermékét, elsősorban a krakkgázokat hasznosította. Ez a kapcsolat mindkét iparág számára előnyös volt, hiszen a kőolaj-feldolgozók számára lehetővé vált egyes melléktermékek értékesítése, a műanyaggyártók pedig gyorsan bővíthető és viszonylag olcsó nyersanyagforráshoz jutottak. A fejlődésben e két iparág dialektikus kölcsönhatása érvényesült.

A fejlődés velejárójaként a főleg energiahordozók termelésére beállított kőolajfeldolgozási eljárásokban keletkező termékek mennyisége elégtelen volt. Hamarosan szükségessé vált az alapvető szerves vegyipari termékek (az olefinek, a diolefinek és az aromás szénhidrogének) gyártására külön üzemek létesítése: kialakult a petrolkémiai ipar és az arra alapozott vegyipar.

A petrolkémiai eljárások fejlődésében és a műanyagok térhódításában az a körülmény is szerepet játszott, hogy a petrolkémia révén a műanyaggyártó ipar földrajzilag bizonyos mértékig függetlenedett a nyersanyag-lelőhelyektől, hiszen a gáznemű és a cseppfolyós termékek nagy távolságra is gazdaságosabban szállíthatók, mint a szilárd nyersanyagok (pl. a kőszén, a vasérc, a kohókoksz).

A petrolkémiai eljárások elterjedésének a műanyagipar fejlődésére gyakorolt kedvező hatását fokozta a petrolkémiai termelő egységek méretnövelése és ennek következményeképpen a fajlagos termelési költségek csökkenése. Az ötvenes évek elején évi 30 ezer t etilént gyártó üzem (Grangemouth, Anglia) nagynak számított; a hatvanas évek második felében évi 250 ezer tonnás üzemek létesültek Európában, sőt az utóbbi években néhány 450 ezer t/év és egy 750 ezer t/év kapacitású is.

A petrolkémiai gyártási eljárásokban igen lényeges minőségi változások is bekövetkeztek. Számos korábbi, több lépcsős eljárást kevesebb vagy éppenséggel egyetlen lépcsőből álló újabb váltott fel (pl. akril-nitril propilénből és ammóniából egyetlen lépésben). Ez a minőségi fejlődés is a petrolkémiai termékek, egybek között a műanyagipari monomerek önköltségének és árának a csökkenését eredményezte.

1.2.3. *A műanyagipar gyors fejlődésének okai: az árak*

Minthogy a polimerek, ill. a műanyagok termelési költségeiben a monomer ára igen jelentős hányadot képvisel, az említett tényezők következményeképpen a műanyagok ára kezdettől fogva, állandóan csökkent egészen a hatvanas évek végéig. Különösen gyors volt az árcsökkenés egy-egy új műanyag gyártásának kezdetét követő néhány évben; a kezdeti árzuhanást az ár fokozatos lemorzsolódása követte.

A műanyagok árának csökkenése és termelt mennyiségük növekedése egymásra kölcsönösen hatott. A termelés bővülése árcsökkenést tesz lehetővé, az árcsökkenés a felhasználási területek bővülését és így az igények növekedését, tehát a termelés további növelését eredményezi.

4. tábláuat

Néhány műanyag amerikai belföldi árának és néhány fém világpiaci árának változása (100-nak véve az 1950. évi árat)

Az anyag megnevezése	1950	1960	1965	1970
PVC por	100	41	35	31
Polietilén, kis sűrűségű	100	72	44	36
Polisztirol, homopolimer	100	59	47	47
Polisztirol, ütésálló	100	69	54	50
Fenoplaszt sajtolóanyag	100	107	104	109
Réz	100	138	272	284
Cink	100	67	98	93
Ólom	100	67	107	103
Ón	100	107	189	178
Alumínium	100	163	172	195
Nikkel	100	175	178	292

Az egyéb szerkezeti anyagok áralakulása két szempontból különbözött a műanyagoktól: egyrészt lényegesen nagyobb mértékben ingadozott, másrészt állandóan növekvő irányzatú volt *(4. táblázat)*.

1.2.4. *A műanyagipar gyors fejlődésének okai: változások a műanyagtermelés fajták szerinti megoszlásában*

A műanyagipar fejlődése nem jellemezhető csupán a termelt mennyiségek növekedésével. *A fejlődés minőségi jellegű is.* Változik a termelt, ill. a felhasznált műanyagok fajták szerinti megoszlása; változik a minőségük, bővül a választékuk.

A világ műanyagtermelésének fajták szerinti megoszlásában a második világháború óta érvényesülő egyik legáltalánosabb irányzat a hőre lágyuló műanyagok három nagy csoportjának (a PVC-nek és a polivinilgyantáknak, a poliolefineknek, valamint a sztirol polimerjeinek és kopolimerjeinek) egyre nagyobb hányadú részesedése a műanyagok teljes mennyiségéből. E három műanyagcsoport alkotta 1957-ben a világ teljes műanyagtermelésének nem egészen a felét, 1967-ben kb. a 60%-át és 1975-ben várhatóan a 65%-át *(5. táblázat)*.

A második világháború után *először a PVC gyártott mennyisége növekedett igen gyorsan.* Az ötvenes évek végén a világ PVC-termelése elérte az 1 millió tonnát, a teljes műanyagtermelésnek kb. 18%-át. Ezt a részarányt azóta is tartja, és részesedése várhatóan a közeljövőben sem változik számottevően.

Ez a mennyiségi fejlődés szorosan összefügg azzal a ténnyel, hogy a második világháború óta a PVC minősége és választéka is lényeges fejlődésen ment át. Enélkül a PVC aligha tarthatta volna meg az első helyek egyikét a műanyagok mennyiségi sorrendjében. A változások egyik iránya a *polimerizálási eljárások* fejlődése. Az emulziós eljárást a szuszpenziós eljárás, majd a vinil-klorid tömb-polimerizálása követte. A különféle eljárásokkal gyártott PVC-k feldolgozás- és alkalmazástechnikai tulajdonságai nem mindenben azonosak, és így az újabb eljárások elterjedése a PVC számára újabb felhasználási területeket tárt fel. Az alkalmazási lehetőségeket bővítették a *kopolimerek*, amelyek közül mennyiségileg a vinil-acetáttal alkotott kopolimerek a legjelentősebbek. A *polimerkeverékek* közül az ütésálló PVC különféle típusait kell megemlítenünk.

Az ötvenes évek elejétől különösen gyorsan növekedett a *polietilén* gyártott mennyisége. A világ polietilén-termelése 1950-ben kb. 30 ezer t volt, kevesebb, mint a Tiszai Vegyi Kombinát jelenlegi kapacitása. A termelés a hatvanas évek elején érte el az 1 millió tonnás szintet, és ezzel a polietilén a termelt mennyiség szempontjából a második, majd a hatvanas évek végén az első helyre került. Az előrebecslések a részarányának további növekedésével számolnak.

A minőségi fejlődés és a választékbővülés a polietilén esetében is igen lényeges tényező volt. A nagynyomású eljárást a középnyomású, majd *Ziegler* nagyjelentőségű kutatási eredményei nyomán a kisnyomású polimerizálási eljárás ipari bevezetése és elterjedése követte; a különféle eljárásokkal gyártott polietilének tulajdonságai nem mindenben azonosak, és az újabb eljárások ismét az alkalmazási területek bővülését eredményezték. Az etilén kopolimerjei közül a vinil-acetáttal és a propilénnel alkotottak az iparilag legfontosabbak.

5. táblázat

A világ becsült műanyagtermelésének megoszlása fajtánként

A műanyag megnevezése	1957		1967		1975	
	10^3 t	%	10^3 t	%	10^3 t	%
PVC	810	18,6	3 670	18,7	11 000	18
Egyéb polivinilgyanta	240	5,5	1 150	5,7	2 900	6
PVC és polivinilgyanta összesen	1 050	24,1	4 820	24,4	13 900	24
Polietilén, kis sűrűségű	460	10,6	2 710	13,7	9 280	16
Polietilén, nagy sűrűségű	90	2,0	1 180	6,0	4 150	7,2
Polipropilén	—	—	560	2,8	2 820	4,8
Poliolefin összesen	550	12,6	4 450	22,5	16 250	28,0
Polisztirol, normál és ütésálló	420	9,6	2 260	11,5	6 100	10,5
ABS és SAN	20	0,5	280	1,4	1 450	2,5
Sztirol polimer és kopolimer	440	10,1	2 540	12,9	7 550	13,0
Az előzőek együtt	2040	46,8	11 810	59,8	37 700	65,0
Anminoplasztok	620	14,2	1 750	8,7	3 660	6,3
Fenoplasztok	560	12,8	1 310	6,7	2 800	4,8
Alkidgyanták	400	9,3	840	4,3	1 600	2,7
Poliésztrgyanták	105	2,4	790	4,0	2 600	4,5
Cellulózszáramzékok	260	6,0	540	2,7	800	1,4
Poliakrilát és polimetakrilát	90	2,1	430	2,2	1 330	2,3
Poliuretán	30	0,7	620	3,2	2 100	3,6
Poliamid	40	0,9	120	0,6	290	0,5
Eoxigyanta	15	0,3	110	0,6	410	0,7
Szilikon	7	0,2	50	0,2	150	0,3
Polikarbonát	1	0	25	0,1	45	0,1
Fluortartalmú műanyag	3	0,1	15	0,1	25	0,1
Egyéb műanyag	189	4,3	1 340	6,8	4 490	7,7
Összes műanyag	4360	100,0	19 750	100,0	58 000	100,0

A poliolefinek csoportja az ötvenes évek végén a *polipropilénnel* bővült. Térhódításában egyrészt az a körülmény játszott jelentős szerepet, hogy monomerje az etiléngyártás melléktermékeként keletkezhetik, másrészt hogy feldolgozására és alkalmazására hasznosíthatók voltak a polietilénnel szerzett tapasztalatok.

A sztirol polimerje és kopolimerjei a műanyagok teljes mennyiségének 1950 óta 10—13%-át alkotják. Ebben a tényben ismét a választékbővülés játszik fontos szerepet: a sztirol homopolimerjeihez az ötvenes évek elején az ütésálló polisztirol (a sztirol és a butadién kopolimerje), majd az ABS, az SAN és egyéb kopolimerek csatlakoztak. A minőségi és a mennyiségi fejlődésben jelentős volt a polisztirol habosítható változata.

6. táblázat

Néhány műanyagnak a BASF 1953., ill. 1967. évi katalógusában szerelő típusainak száma

A műanyagcsoport megnevezése	Jellemzés	A típusok száma, db	
		1953	1967
PVC	Emulziós	5	10
	Szuszpenziós	—	11
	Egyéb	—	3
	Összesen	5	24
Polietilén	Kis sűrűségű	1	19
	Egyéb	—	27
	Összesen	1	46
Polisztirol	Homopolimer	6	3
	Butadién kopolimer	—	10
	Egyéb	—	10
	Összesen	6	23
PVC, polietilén és polisztirol együtt		12	93

A hőre lágyuló legfontosabb műanyagok választékbővülésének jellemzésére a Badische Anilin- und Soda-Fabrik ludwigshafeni cég 1953., ill. 1967. évi katalógusában szereplő típusok számát hasonlítjuk össze; a három nagy műanyagcsoport korábbi, összesen 12-féle típusa helyett az újabb katalógusban 93-féle típus szerepel *(6. táblázat)*.

A hőre lágyuló műanyagok legnagyobb mennyiségben gyártott három csoportját a hőre keményedők két „klasszikus" csoportja, nevezetesen a *fenoplasztoké és az aminoplasztoké* követi. Részarányuk a műanyagok teljes mennyiségében csökkenő irányzatú; termelt mennyiségük abszolút értéke azonban növekszik, méghozzá nem is lebecsülendő mértékben: mennyiségük növekedési üteme a közismerten dinamikusan fejlődő alumíniuméval nagyjából azonos [36].

A hőre keményedő műanyagok mennyiségének a növekedésében is jelentős tényező a minőségi fejlődés és a választékbővülés még akkor is, ha ez a fejlődés nem olyan szembetűnő és látványos, mint a hőre lágyuló műanyagok terén. Bővült a kötőanyagok választéka (a fenol- és az amingyantákhoz a telítetlen poliésztergyanták, az epoxigyanták, a szilikongyanták járultak); a sajtolóanyagokban a különféle gyantákat gyakran egymással kombinálva használják; bővült a vázanyagok választéka (üvegszál, újabban szén-, bór-, szilícium-karbid-szál); fejlődtek a feldolgozási eljárások (a sajtoló automaták elterjedése, majd a hőre keményedő műanyagok fröccsöntésének az ipari megvalósítása), és ehhez a sajtolóanyagok fejlesztett változatait dolgozták ki.

Végeredményben a világ műanyagtermelésének nagyjából a 75%-át az ötvenes évek második fele óta öt műanyagcsoport alkotja (a vinilpolimerek, a poliolefinek, a sztirol polimerjei és kopolimerjei, a fenoplasztok és az aminoplasztok). Közülük a PVC és a polisztirolok részesedése alig változik, a poliolefineké növekszik, a fenoplasztoké és az aminoplasztoké csökken.

Az összes többi műanyag alkotja a világ teljes műanyagtermelésének nagyjából 1/4-ét. Az átlagosnál gyorsabban fejlődik néhány viszonylag új térhálósítható anyag (a poliészter-gyanták, a poliuretánok és az epoxigyanták) mennyisége.

A termelt (és a fogyasztott) mennyiségek szerinti rangsorolás a lehetséges sorolásoknak természetesen *csak az egyik esete*, és nem jelenti egyúttal a műanyagoknak valamilyen abszolút értéksorrendjét. A kisebb mennyiségben gyártott műanyagok is igen fontosak műszaki és gazdasági szempontból egyaránt. Ha nem is olyan univerzálisan alkalmazott szerkezeti anyagok, mint a nagy mennyiségben gyártottak, egyes kiugróan előnyös tulajdonságaik igen fontos — bár szűkebb körű — alkalmazásaikat teszik lehetővé [pl. a poli(tetrafluor-etilén), a szilikonok]. A „kis mennyiség" és a „nagy mennyiség" fogalma is relatív, és változik az idővel. Pl. az ötvenes évek végén a PVC számára az 1 millió tonnás termelés a műanyagok mennyiségi sorrendjében az első helyet biztosította, ma pedig a poliuretánok kb. 1,5 millió tonnával a teljes műanyagmennyiségnek csak néhány százalékát alkotják.

A műanyagipar gyors mennyiségi fejlődésében fontos szerepet játszott tehát a régebben is ismert műanyagok választékának a bővülése és a minőségük fejlődése. Ennek a folyamatnak az említett irányokon kívül (újabb polimerizációs eljárások, újabb kopolimerek és polimerkeverékek) egyéb útjai is vannak; újabb adalékanyagok (pl. stabilizátorok, antisztatikumok, éghetőséget csökkentő anyagok) és vázanyagok (pl. az üvegszálvázas hőre lágyuló műanyagok); műanyagok társítása egymással vagy egyéb szerkezeti anyagokkal (pl. a több rétegű csomagoló fóliák).

A választékbővülés további útja az *új műanyagok* megjelenése és elterjedése az iparban. Ha „új műanyagon" olyan monomer polimerjét értjük, amelyet korábban nem használtak műanyag gyártására, egyedül a polipropilén az, amely 1950 után jelent meg az iparban és mennyiségileg jelentős szerephez jutott. Gyártását a sztereospecifikus polimerizálási eljárás felfedezése és ipari megvalósítása tette lehetővé. A szintetikus kaucsukok között ugyancsak a sztereospecifikus polimerizálás révén lett nagy mennyiségben gyártott termékké a cisz-1,4-poliizoprén és a cisz-polibutadién. A többi sztereospecifikus ipari polimer [a polibutén-1 és a poli(metil-pentén)] mennyiségileg alárendelt jelentőségű műanyag maradt. A szintetikus szálak között a poliészter és a polipropilén szál termelése ért el mennyiségileg jelentős szintet.

A többi új műanyag is igen fontos attól függetlenül, hogy termelt és felhasznált mennyiségük viszonylag kicsi. Egyes tulajdonságaik felülmúlják a régebben ismertekét. Többnyire drágábbak azoknál, és ezért az alkalmazásuk olyan területekre korlátozódik, amelyeken előnyös tulajdonságaik magasabb áruk ellenére is érvényesülhetnek.

Az 1960 óta bevezetett fontosabb új műanyagok: poliszulfon; etilén—vinil-acetát kopolimer (1962); metil-metakrilát—butadién—sztirol (MBS) terpolimer (1964); ionomer; poli(fenilén-oxid); fenoxigyanta; poliimid; poli(metil-pentén); poli(para-xilol) (1965); a klórozott PVC újabb típusa (1966); polibutén-1; akrilát—sztirol—akrilnitril terpolimer; poli(etilénglikol-tereftalát) mint fröccsanyag; 12-es típusú poliamid (1967); etilén—tetrafluor-etilén kopolimer; poli(butilénglikol-tereftalát); polihidantoin (1972); poli(fenilén-szulfid) (1973); polinorbornén (1974) [43].

Ezeknek az új műanyagoknak a megjelenése az iparban lényegesen kisebb szerepet játszott a műanyagipar egészének a *mennyiségi* fejlődésében, mint a régebben ismerteknek a minőségi fejlődése és választékbővülése. E minőségi fejlődés ellenére sem következett be az elmúlt húsz-huszonöt évben lényeges változás a régebbi műanyagoknak azokban a mechanikai, fizikai, kémiai vagy egyéb tulajdonságaiban, amelyeket elterjedten használnak a szerkezeti anyagok általános és közelítő jellemzésére. Ennek szemléltetésére a 7. *táblázatban* néhány elterjedt műanyagnak a Kunststoff Taschenbuch 1950. évi 8. kiadásában és az 1971. évi 18. kiadásában közölt egyes jellemzőit hasonlítjuk össze.

7. táblázat

Egyes műanyagok néhány tulajdonsága a Kunststoff-Taschenbuch 1950. és 1971. évi kiadása szerint

A tulajdonság megnevezése	Mért kegység	PVC		Polisztirol, homopolimer		Sajtolt fenoplaszt textilvagdalék vázanyaggal	
		1950	1971	1950	1971	1950	1971
Rugalmassági modulus	$kp/cm^2 \cdot 10^{-3}$	30	20—30	30—35	33	85	70—100
Alaktartósság melegben MARTENS szerint	°C	67	75	67—100	70	125	125
Dielektromos veszteségi tényező	tg δ	0,02	0,03	0,0004	0,0001	0,4	0,4
Nedvességfelvétel	$\frac{mg}{100\ cm^2}$	20	2—20	0—75	0	500	300

A táblázat adatai szerint az 1971-ben, ill. a húsz évvel korábban gyártott kemény PVC, közönséges (homopolimer) polisztirol, textilvagdalék vázanyagú fenoplaszt közölt adataiban nincsenek lényeges különbségek. *Egyes* műanyagok *egyes* tulajdonságaiban találunk bár nem nagyságrendi, az alkalmazás szempontjából mégis fontos különbségeket. Pl. az 1950-ben gyártott (emulziós) PVC vízfelvétele a Kunststoff Taschenbuch szerint kb. 20 mg/100 cm^2 volt, az 1971-ben gyártottaké — a szuszpenziós polimerizálás elterjedésével — 3...20 mg/100 cm^2. A választékbővülés következtében a közismerten korlátozott hőállóságú PVC-nek 1966 óta gyártott klórozott származéka kb. 100 °C-nak ellenáll; az 1950-ben még nem gyártott ütésálló polisztirolnak a rugalmassági modulusa kisebb ugyan a közönséges polisztirolénál, de hornyolt ütőhajlító szilárdsága lényegesen nagyobb (a homopolimeré kb. 2 kp · cm/cm^2, az ütésállóé 6...13 kp · cm/cm^2).

1.2.5. *A műanyagipar gyors fejlődésének egyéb okai*

A fejlődést befolyásoló egyéb tényezők között ki kell emelnünk a műanyagok *feldolgozhatóságában és feldolgozási eljárásaiban* végbement változásokat. Az első természetes alapú műanyagok nagyobb arányú elterjedését a kedvezőtlen feldolgozhatóságuk gátolta (a cellulóznitrát alapúak melegen alakíthatók ugyan, de tűzveszélyesek; a vulkánfiber és a műszaru csak forgácsolással alakítható). Nem véletlen, hogy *Baekelandnek* és *Swinburne-nek* azt a találmányát tekintjük a szintetikus műanyagok ipara kezdetének, amellyel a fenolgyanták feldolgozását, térhálósítás előtti alakítását oldották meg. A sajtolás fölénye a forgácsoló eljárásokhoz képest már a fejlődésnek ebben a korai szakaszában megnyilvánult.

Még termelékenyebbeknek bizonyultak a hőre lágyuló műanyagok feldolgozására más iparágaktól átvett és továbbfejlesztett eljárások (az extrudálás, a fröccsöntés, a kalanderezés stb.). Ezeknek az eljárásoknak a gazdasági és műszaki előnyei nagyban hozzájárultak a hőre lágyuló műanyagok termelt és felhasznált mennyiségének a hőre keményedőkhöz képest jóval gyorsabb ütemű fejlődéséhez, hiszen jelenleg hőre lágyuló műanyagot használunk — a feldolgozási módszereik előnyei miatt — sok olyan célra is, amelyre az alkalmazástechnikai tulajdonságaik alapján valamelyik hőre keményedő műanyag is megfelelne [36].

A feldolgozási eljárások és gépi berendezések az utóbbi húsz—huszonöt évben jelentős változáson mentek át. A fejlődés egyik iránya egyes gépek *méretnövekedése* volt; pl. az ötvenes évek elején a legnagyobb fröccsöntőgépek löketenkénti teljesítménye 0,4 kg volt, ma pedig 25 kg-osak is léteznek. A ma gyártott műanyagfeldolgozó gépek *termelékenységükben, automatizáltságuk fokában* és sok más jellemzőjükben lényegesen különböznek a korábban gyártottaktól. Így a gyártott műanyag termékeket a nagyobb méretpontosság, az egyenletesebb minőség jellemzi azon kívül, hogy a gyártásukra fordított élőmunka mennyisége is lényegesen csökkent. A gyártott termékek méreteinek (a csövek átmérőjének, a fóliák szélességének, a fröccsöntött termékek súlyának) felső határa felfelé tolódott.

A régebben is ismert feldolgozási eljárások és gépek továbbfejlesztésén és tökéletesítésén kívül a műanyagok újszerű tulajdonságai *elvileg is új eljárások* kidolgozására ösztönözték az ipart (pl. az üvegszálvázas műanyagok különféle feldolgozási eljárásai, a vákuumformázás, a mélyhúzás, a fóliafúvás). *Ismert technológiai elemek kombinálása* és a műanyagokra való alkalmazása tett lehetővé olyan eljárásokat, mint az üreges testek fúvása, a ráolvasztásos eljárás, a rotációs öntés. Az extrudálás és a fröccsöntés elvének kombinálása révén alakultak ki és terjedtek el az ötvenes évek második felében a csigás fröccsöntőgépek. A hatvanas évek igen lényeges fejlődése volt a hőre keményedő műanyagok fröccsöntése, később a szerkezeti műanyag habok különféle gyártási eljárásainak a kidolgozása.

A műanyagok minősége és választéka, feldolgozási eljárásai, alkalmazási területei és módjai egymással kölcsönhatásban fejlődtek. Pl. ahhoz, hogy a hőre keményedő műanyagokat fröccsönteni lehessen, nemcsak a fröccsöntőgépeket, hanem a sajtolóanyagokat is módosítani kellett.

1.2.6. *A műanyagtermelés és -felhasználás fejlődése országonként*

A műanyagtermelés és -felhasználás színvonala és fejlődési üteme országonként természetesen igen különböző. 1938-ban az Amerikai Egyesült Államokban 70, Németországban 60, Nagy-Britanniában 31, Japánban 19, Franciaországban 9 és Olaszországban 7 ezer tonna műanyagot gyártottak [10, 18].

A termelés abszolút mennyisége szempontjából az első helyet azóta is változatlanul az Amerikai Egyesült Államok foglalja el. Az ötvenes évek eleje óta különösen gyorsan fejlődött a Német Szövetségi Köztársaság műanyagtermelése, néhány évvel később pedig Japánban épült ki rendkívül gyorsan fejlődő műanyaggyártó ipar. A Szovjetunió a hatvanas évek eleje óta fejleszti igen gyors ütemben a műanyaggyártó iparát. A kisebb országok közül Hollandiában épült ki abszolút mennyiségben jelentős műanyagtermelés.

A hetvenes évek elején a műanyagtermelés abszolút mennyisége szempontjából az első három helyet az Amerikai Egyesült Államok, Japán és a Német Szövetségi Köztársaság

8. táblázat

Néhány ország műanyagtermelésének fejlődése

Ország	Mértékegység	1950	1960	1970	1973
Amer. Egy. Áll.	10^3 t	1034	2850	8909	12273
	kg/fő	6,8	15,9	43,4	58,4
Japán	10^3 t	26	533	5117	6495
	kg/fő	0,3	5,7	45,0	60,7
Német Szöv. Közt.	10^3 t	132	991	4315	6350
	kg/fő	2,6	18,5	73,1	99,0
Olaszország	10^3 t	13	297	1740	2500
	kg/fő	0,3	6,0	32,5	45,8
Franciaország	10^3 t	20	347	1515	2470
	kg/fő	0,5	7,6	30,0	47,4
Szovjetunió	10^3 t	67	332	1672	1656
	kg/fő	0,4	1,6	6,9	7,8
Anglia	10^3 t	157	559	1450	1880
	kg/fő	3,1	10,6	26,0	33,0
Hollandia	10^3 t	11	79	796	1315
	kg/fő	1,1	6,9	61,2	97,6
Spanyolország	10^3 t	..	28	396	728
	kg/fő	..	0,9	11,9	19,2
Belgium	10^3 t	..	39	378	720
	kg/fő	..	4,3	39,4	70,7
NDK	10^3 t	31	115	370	495
	kg/fő	1,7	6,7	15,2	29,0
Svédország	10^3 t	14	61	350	513
	kg/fő	2,0	8,2	43,7	62,3
Lengyelország	10^3 t	3	54	257	..
	kg/fő	0,1	1,8	7,9	..
Csehszlovákia	10^3 t	2	70	240	356
	kg/fő	0,1	5,1	16,7	24,5
Románia	10^3 t	..	12	206	303
	kg/fő				14,5
Ausztria	10^3 t	..	29	186	270
	kg/fő	..	4,0	25,1	36,1
Bulgária	10^3 t	..	7	89	144
	kg/fő	..	0,9	10,6	16,7
Magyarország	10^3 t	1,4	10	59	112
	kg/fő	0,1	1,0	5,7	10,7

foglalja el. Olaszország, Franciaország, a Szovjetunió és Anglia műanyaggyártásának szintje közel áll egymáshoz. Évi egymillió tonnát meghaladó termelést még Hollandia ért el *(8. táblázat)*. Magyarország műanyagtermelése 1972 óta évi 100 ezer t fölött van: figyelembe véve az 1950. évi igen alacsony értéket, a gyors fejlődés elvitathatatlan.

Az egy lakosra számított műanyagtermelés alapján a sorrend más, mint az abszolút mennyiség szerinti sorrend. A Német Szövetségi Köztársaság és Hollandia műanyagtermelése 1973-ban megközelítette, azóta valószínűleg el is hagyta a 100 kg/fő értéket.

Egyetlen ország sincs, amelyben *valamennyi* műanyagot gyártanák, ha nem csak a nagy műanyag-csoportokat, hanem a különféle típusokat is számításba vesszük. A műanyagok külkereskedelmére tehát kivétel nélkül minden ország rá van szorulva, és ezért a műanyagtermelés és -fogyasztás értéke nem azonos. Kevés azoknak az országoknak a száma, amelyek többet exportálnak, mint amennyit importálnak. Ilyen ország tudomásunk szerint hat van jelenleg: az Amerikai Egyesült Államok, a Német Szövetségi Köztársaság, Japán, Nagy-Britannia, Olaszország és Hollandia.

Az egy lakosra számított műanyagfogyasztás szempontjából a hetvenes évek elején a Német Szövetségi Köztársaság és Svédország van az élen 70—80 kg/fő értékkel *(9. táblázat)*.

9. táblázat

Néhány ország egy lakosra számított műanyagfogyasztása

Ország	1950	1960	1970	1971	1972	1973
Német Szövetségi Köztársaság	2,5	15,4	54,0	60,0	68,1	76,7
Svédország	2,3	11,4	50,0	..	63,0	..
Amer. Egy. Áll.	6,4	14,1	41,0	44,0	52,7	59,1
Belgium	1,0	6,1	41,5	44,0	..	..
Ausztria	0,6	7,0	38,5	42,0	46,6	54,7
Japán	0,3	5,6	37,0	37,5	39,5	..
Franciaország	..	7,6	30,2	33,4	40,6	46,6
Olaszország	0,6	5,1	27,2	29,0	34,0	40,3
Hollandia	1,3	7,8	24,0	25,7	28,6	..
Anglia	2,5	9,2	23,0	26,5	27,5	32,1
Spanyolország	0,1	1,6	..	17,3	22,3	25,5
Magyarország	0,2	2,2	12,7	13,9	15,1	17,1

1.2.7. *Magyarország műanyagiparának eddigi fejlődése*

Magyarországon a műanyagok feldolgozása, majd gyártása — ha szerény keretek között is — viszonylag korán megindult. A húszas évek végén kezdték meg a külföldről behozott hőre keményedő műanyagok feldolgozását, majd a harmincas évek elején megkezdődött azok gyártása is [19]. 1938-ban öt cég gyártott sajtolóanyagot [2]. A Magyar Viscosa Gyárban 1943 óta gyártanak viszkóz selymet és szálat. A háborús években magyar szakemberek eljárást dolgoztak ki butadién—sztirol és butadién—akril-nitril kopolimer kaucsuk előállítására. Az eljárás alapján létesült Rákoskeresztúron a Magyar Vegyiművek üzeme. A gyárban 1943—44-ben összesen 5 t butadién—sztirol kaucsuk készült; annak megmaradt mintái mind vulka-

10. táblázat

Magyarország műanyagternelése

A műanyag megnevezése	1960	1970	1974
Polietilén	—	5 688	23 334
PVC	193	14 087	40 531
Egyéb polimerizációs műanyag	73	2 528	4 090
Polimerizációs műanyag összesen	266	22 303	67 955
Fenoplaszt	4 598	4 959	5 078
Aminoplaszt	3 166	12 796	18 365
Alkidgyanta	898	5 760	10 880
Poliamid	19	563	969
Egyéb szintetikus műanyag	121	5 931	9 238
Szintetikus műanyag összesen	9 069	52 312	112 485
Természetes alapú műanyag összesen	1 943	3 612	3 082
Összes műanyag	11 012	55 924	115 567

nizálatlan, mind vulkanizált állapotban azóta is megőrizték rugalmas tulajdonságaikat. A gyár termékeiből jól használható gépkocsi-köpenyek készültek. A folyamatos termelés megkezdését a háborús események megakadályozták.

Az ötvenes évek elején a természetes kaucsuk beszerzési nehézségei kedveztek a lágy PVC terjedésének. Az ipar kezdetben átalakított gumiipari gépeken dolgozta fel az importált PVC-t.

A Műanyagipari Kutató Intézet munkájának eredményeképpen az ötvenes évek első felében megkezdődött az aminoplasztok gyártása, később a poli(metil-metakrilát), egyes poliésztergyanták, majd ioncserélő gyanták, poliamid tömbök, epoxigyanták termelése, külföldről vásárolt eljárás szerint pedig a poliuretán habok gyártása.

Korszerű műanyagfeldolgozó gépek 1957 óta érkeznek be folyamatosan az országba.

A hazai műanyagtermelés szempontjából igen fontos esemény volt 1963-ban a szuszpenziós PVC gyártásának a megkezdése a Borsodi Vegyi Kombinátban, majd a PVC-gyártás bővítése 1970-ben évi 30 ezer tonna névleges kapacitásra. Magyar szakemberek kutató és fejlesztő munkájának eredményeképpen az üzem 1974-ben már 40 ezer tonna PVC-t termelt. *(10. táblázat)*. Műanyaggyártó iparunk fejlődésének másik jelentős eseménye a polietilén gyártásának a megkezdése volt a Tiszai Vegyi Kombinátban 1970-ben, nagynyomású eljárással.

A Magyar Viscosagyárban az ötvenes évek második felében kezdték meg a poliamid szál, majd selyem termelését, 1964-ben — a Műanyagipari Kutató Intézetben kidolgozott eljárás szerint — a polipropilén szál, 1972-ben pedig a poli(akril-nitril) szál gyártását.

Magyarország műanyagfogyasztása a behozatal következtében mindig nagyobb volt a termelésnél. Az 1950. évi, nem egészen 2 ezer tonnás műanyagfogyasztásunk (kb. 0,2 kg/fő) 1960-ig nagyjából a tízszeresére, 1974-ig újra a tízszeresére, 204 ezer tonnára növekedett.

2. Prognózisok a makromolekuláris anyagok iparának a fejlődésére

2.1. Külföldi prognózisok a műanyagipar fejlődésére

2.1.1. *Régebbi prognózisok*

A műanyagipari szakirodalomban megjelent első prognózisok készítői nem számítottak a fejlődésnek arra a rendkívül gyors ütemére, amely azóta ténnyé vált. Pl. egy 1947-ből származó adat szerint [4] az Amerikai Egyesült Államok műanyagtermelése „a jövőben", közelebbről meg nem határozott időpontban, 725 ezer t lesz, mintha ezután már alig lenne további fejlődés elképzelhető. Ezt a szintet az Egyesült Államok műanyagipara 1949-ben csakugyan elérte, egy évre rá pedig már meghaladta az 1 millió t-t.

Merészebb volt az a prognózis, amelyet a Marshall-tervben résztvevő hét nyugat-európai tőkés ország 1948-ban dolgozott ki kb. ötéves időszakra [5]. A prognózis a hét ország együttes műanyagtermelésére elég jól bevált, a tényszámok országonként azonban meglehetősen eltértek az előrejelzettektől.

Hosszú távra, 25 évre az ötvenes évek elején az Amerikai Egyesült Államokban dolgoztak ki előrebecsült szükségleti és termelési adatokat [6, 11]. A *Paley*-jelentés néven ismert tanulmány készítői az Egyesült Államok 1950. évi kb. 1 millió tonnás műanyagtermelését vették alapul. 1955-re az előrejelzés 1915 ezer t volt, a tényszám pedig ennek 92%-a, 1762 ezer t. 25 éves távlatra, 1975-re a prognózis szerint 7760 ezer t műanyag termelése várható ; ezt a szintet 1968/69-ben, tehát a prognosztizáltnál 6 – 7 évvel korábban érték el. Az 1975. évi termelés az előrebecsült értéknek közel kétszerese lesz. A műanyagfajták szerinti fejlődés már az első ötéves időszakban nagyon eltért az előrejelzéstől. A *Paley*-jelentés szerint 1975-re 454 ezer t polietilén termelése volt várható; ezt a mennyiséget az Amerikai Egyesült Államokban már 1959-ben elérték, 25 év helyett 9 év alatt.

A világ műanyagtermelésének első hosszabb távú prognózisát Gäth és Haas közölték 1954-ben [7, 8]. Feltételezésük szerint a világ műanyagtermelésének a második világháború utáni fejlődésében a rohamos növekedés szakasza akkoriban lezárult, és bár gyors ütemű, de lineáris fejlődési szakasz következik. Ilyen feltételezéssel a világ műanyagtermelése 1960-ban 4 millió t-t ért volna el; a tény ennek csaknem a kétszerese, kb. 7 millió t volt. Az 1975-re előrebecsült műanyagtermelés 10 millió t volt; ezt a szintet a világ műanyagipara már 1963-ban, 20 év helyett tehát kb. 9 év alatt elérte.

A tényleges fejlődést jobb közelítéssel becsülte meg Swallow lényegesen későbbi időből, 1962-ből származó prognózisában [17]. Szerinte a világ műanyagtermelése 1965-re 12 – 13

11. táblázat

Az Amerikai Egyesült Államok tényleges és prognosztizált műanyagtermelése

Év	Tényleges termelés	Prognosztizált érték			
		Paley jelentés [6]	Landsberg és társai [20]		
			Alsó	Középső	Felső
1970	8 909	—	4 681	6 214	8 904
1973	12 273	—	—	—	—
1975	..	7 760	—	—	—
1980	—	—	6 827	11 000	19 654
1990	—	—	9 621	18 370	39 700
2000	—	—	13 100	30 000	77 743

millió t-ra növekszik (a tényszám 14,5 millió t volt), 1970-re pedig 20 millió t-ra (a tényszám 50%-kal nagyobb, 30 millió t volt).

Az Amerikai Egyesült Államok gazdaságának fejlődésére 2000-ig Landsberg és társai jelentettek meg prognózist 1963-ban [20]. Számos iparágra közlik az 1950., 1955. és 1960. évi tényadatokat, és a várható fejlődés szöveges és részben adatokkal illusztrált elemzésével előrebecsült értékeket adnak meg évtizedenként az ezredfordulóig várható termelésre és fogyasztásra. Sajnos, ebből a munkából sem derül ki, hogy a jövőre vonatkozó adatok mennyiben alapulnak kvalitatív jellegű megfontolásokon és becsléseken, ill. számításokon.

Landsberg és társai alsó, középső és felső értékeket adnak meg prognózisukban. A felső és az első érték viszonyszáma természetesen annál nagyobb, minél távolabbi jövőről van szó. Pl. a teljes műanyagtermelés felső értéke 1970-ben az alsó érték 1,9-szerese, 2000-ben pedig már a hatszorosa. Az ilyen széles sávban megadott előrebecslés gyakorlati értelme kétséges már akkor is, ha az hosszú távra — ebben az esetben négy évtizedre — szól.

Ma már bizonyítható, hogy Landsberg és társai által közölt alsó és középső értékek alacsonyabbak a reálisnál. Az 1970. évi tényszám azonos volt az arra az évre előrejelzett felső értékkel; az 1973. évi tényszám viszont már nagyobb, mint az 1980-ra megadott középső érték, és csaknem elérte a 2000-re megadott alsó értéket *(11. táblázat)*.

2.1.2. Houwink *prognózisa*

A 60-as évek közepéig külföldön közzétett prognózisok végeredményben mind szerényebb fejlődésre számítottak, mint amilyen a valóságban bekövetkezett. 1965-ben nagy érdeklődést váltott ki a műanyagipar egyik szaktekintélye, a holland Houwink által a mexikói vegyészmérnök-világkongresszuson ismertetett prognózis [29]. Houwink prognózisában a műanyagokat szerkezeti anyagoknak tekinti, és ezért a szerkezeti anyagok minden fontosabb csoportjára megadja a világ 2000-ig várható fogyasztását: a fémek közül a vasra, az alumíniumra, a rézre és a cinkre, a szintetikus szerkezeti anyagok közül a műanyagokra, a szintetikus kaucsukokra és a vegyiszálakra, a természetes szerkezeti anyagok közül pedig a természetes kaucsukra és a szálasanyagokra. A fémek és a szintetikus szerkezeti anyagok fajsúlya közötti közismert nagy különbség miatt az adatokat nem csak súlyban, hanem térfogatra átszámítva is közli.

Houwink szerint az egy évben felhasznált műanyagok térfogata 1980 és 1985 között eléri, sőt meghaladja az összes fémek együttes térfogatát, és így joggal beszélünk a „műanyagkorszak" kezdetéről. A prognózis szerint a világ műanyagfogyasztása az ezredfordulóra a vasfogyasztásnak súlyban 3/4 része, térfogatban pedig az ötszöröse lesz. A szintetikus kaucsukok mennyisége már jelenleg is mintegy kétszerese a természetesnek; ez utóbbinak a mennyisége Houwink szerint a század végéig alig növekszik, a szintetikusoké pedig megtízszereződik a hatvanas évek végén elért színvonalhoz képest. A szálasanyagok között a mesterségesek mennyisége 2000-ig az 1966. évinek 8-szorosára, a természeteseké pedig a 3-szorosára növekszik; abszolút mennyiségben — Houwink prognózisa szerint — ennek ellenére még az ezredfordulón is a természetes szálasanyagok fölénye várható *(12. táblázat)*.

Ma már ellenőrizni lehet, mennyiben teljesültek a prognózisnak 1970-re vonatkozó adatai. A világ 1970. évi vastermelése a prognosztizált érték 106,7%-a, az alumíniumé 85%-a, a rézé 101,6%-a, a cinké pedig 94%-a volt. A műanyagtermelés 11%-kal több, a szintetikus kaucsuk termelése 9,18%-kal kevesebb volt az előrejelzettnél. Jelentősebb a vegyiszáltermelés eltérése: a tényszám 8,4 millió t volt, az előrebecsült 7,2 millió tonnás érték 116,7%-a. 1973-ban

12. táblázat

A szerkezeti anyagok fogyasztása a világon HOUWINK *1965. évi prognózisa szerint* [29]

Millió tonna

Megnevezés	1966	1970	1980	1985	1990	2000
Vas	469	560	900	1130	1400	2250
Alumínium	7,7	11,3	32	55	90	250
Réz	5,4	6,2	9,2	10	13,5	20
Horgany	4,3	5,0	7,2	8,7	10,4	15
Műanyag	16	27	105	240	420	1700
Szintetikus kaucsuk	3,9	5,5	11,5	16	23	44
Vegyiszál	5,6	7,2	13	17	24,5	46
Természetes kaucsuk	2,2	2,5	2,6	2,7	2,8	3,0
Természetes szálas anyag	19	21,5	30,2	35	41,5	60

a világ vegyiszáltermelése 11,2 millió t-t ért el, és így joggal állítható, hogy a prognózisban 1980-ra jelzett 13 millió t-s érték alacsony. A természetes kaucsuk termelése HOUWINK szerint 2000-ben éri el a 3 millió t-s szintet; a valóságban már 1970-ben 3,1 millió t volt, és 1973-ban 3,49 millió t-ra növekedett. A természetes szálasanyagok adatsora téves, mert az 1966-ra feltüntetett 19 millió t-s érték a természetes és a mesterséges szálasanyagok együttes mennyiségét foglalja magában. A helyes adatok alapján feltételezhető, hogy a vegyiszálak mennyisége a közeli években eléri, majd meghaladja a természetes szálasanyagokét: 1973-ban a világ vegyiszáltermelése 11,2 millió t, a pamut és a gyapjú együttes mennyisége pedig 15,7 milliót volt. A vegyiszálak termelésének gyorsabb növekedési üteme miatt mennyiségük hamarosan eléri a természetes szálasanyagokét.

A prognózisról megjelent közlemények nem tesznek említést a prognózis készítésének módszeréről. Csupán azt közlik, hogy a világ műanyagtermelése nagyjából ötévenként megkétszereződik, tízévenként tehát a négyszeresére növekszik. Kb. 1950 óta csakugyan ilyen ütemben fejlődött a világ műanyagtermelése, és ennek az évenkénti 14,9%-os növekedési ütemnek az ezredfordulóig való extrapolálásával a *Houwink*-féle prognóziséhoz igen közelálló értékek adódnak. Az adatok elemzéséből kitűnik, hogy hasonló módszerrel számították ki a prognózis készítői a többi szerkezeti anyag termelési adatait is: feltételezték, hogy a vas termelt mennyisége tízévenként az 1,5-szeresére, az alumíniumé a 2,8-szorosára, a rézé az 1,47-szeresére, a horganyé az 1,44-szeresére, a szintetikus kaucsukoké a 2-szeresére, a vegyiszálaké pedig az 1,41-szeresére növekszik.

Houwink tetszetősnek tűnő prognózisa néhány szempontból vitatható. Mindenekelőtt nincs bizonyítva annak a feltételezésnek a jogosultsága, hogy valamennyi szerkezeti anyag termelése, ill. fogyasztása egészen az ezredfordulóig, nagyjából fél évszázadon át változatlan exponenciális egyenlet szerint fejlődne. Egyes esetekben már most nyilvánvaló, hogy a fejlődés üteme megváltozott a hatvanas évek elejéig jellemző ütemhez képest. Pl. a természetes kaucsuk világtermelése az 1950. évi 1,89 millió t-ról 1960-ig csupán 2 millió t-ra növekedett, és a hatvanas évek második felében indult korábban nem várt gyors fejlődésnek. A vegyiszálak termelésének a fejlődési üteme azért gyorsult meg, mert igen dinamikusan fejlődik a szintetikus szálak mennyisége. Az ötvenes években az abszolút mennyiségük még kicsi volt, és a növekedési ütemet nagyobb súllyal határozták meg a lassabban fejlődő cellulóz alapú szálak. 1962 óta a szintetikus szálak abszolút mennyisége a nagyobb, és ezért a vegyiszálak összességének a fejlődési ütemére lényegesen nagyobb a hatásuk.

Mindettől függetlenül a *Houwink*-féle prognózisnak nagy érdeme, hogy a szerkezeti anyagok sokféle csoportjára és hogy hosszú távra terjed ki, és a féllogaritmusos papírra merészen meghúzott néhány egyenessel szemléletesen és végső fokon helyesen vázolta fel a fejlődés tendenciáját: a vegyipari eljárásokkal gyártott szerkezeti anyagok mennyisége gyorsabban növekszik, mint a hagyományosoké, és ennek következménye az eltolódás a szerkezeti anyagok fajták szerinti összetételében.

2.1.3. *Néhány újabb prognózis*

A világ műanyagtermelésének várható fejlődésére vonatkozó újabb prognózisok — amelyek egyike sem tér ki HOUWINK széles anyagválasztékára és hosszú időtartamára — szerényebb adatokat közöltek a jövőre. Az ötévenkénti megkétszereződés (évi 14,9%-os fejlődés) helyett tízévenkénti megháromszorozódással (évi 11,6%-os fejlődéssel) számolnak. RÖNITZ szerint a világ műanyagtermelése 1975-re 53,5 millió, 1980-ra pedig 92 millió t-ra növekszik, és ennek a mennyiségnek kb. 33%-át a poliolefinek fogják alkotni [31].

A KGST tagországok műanyagiparának 1985-ig várható fejlődésére 1973-ban dolgozott ki prognózist a Német Demokratikus Köztársaság delegációja a KGST Vegyipari Állandó Bizottságának Műanyagipari Munkacsoportjában [34]. A prognózis kidolgozásában egyrészt az egyes országok által közölt adatokat használták fel, másrészt azokat a módszereket, amelyeket a magyar delegáció bocsátott az NDK delegációjának rendelkezésére, és amely ismertetése a jelen tanulmány 2.2.2. pontjában található.

1973-ban közölte a szaksajtó a *Stanford Intézet* újabb prognózisában foglalt főbb megállapításokat az Amerikai Egyesült Államok műanyagfogyasztásának várható alakulásáról 2000-ig [35]. Az 1990-re előrejelzett mennyiség 45,1 millió t (14%-kal több, mint LANDSBERG korábbi prognózisának felső értéke), a 2000-re jelzett pedig 103 millió t (33%-kal több, mint LANDSBERG felső értéke). Az egy lakosra számított műanyagfogyasztás e prognózis szerint 410 kg lesz az ezredfordulón Amerikában.

A műanyagok fajták szerinti megoszlásának alakulására vonatkozóan az előrejelzések készítői arra számítanak, hogy a poliolefinek és a PVC maradnak a jövőben is a mennyiségileg legjelentősebb műanyagcsoportok [25, 26, 32].

A kaucsukfogyasztásnak a tőkés országokban várható fejlődésére KLEINECKE közölt prognózist [33]. Adatai szerint a tőkés országok teljes kaucsukfogyasztásából a szintetikus kaucsukok 1975-ben 70%-kal, 1980-ban 73%-kal és 1985-ben 75%-kal részesednek. A szintetikus kaucsukok legnagyobb hányadát a közeljövőben is a butadién-sztirol kopolimerek alkotják, és a gyors fejlődés eredményeképpen a polibutadién kerül a második helyre. A poliizoprén, a polikloroprén, a butilkaucsuk, az etilén—propilén kopolimer és terpolimer, valamint a butadién—akril-nitril kopolimer mennyisége egyenként azonos nagyságrendű.

2.2. Magyarországon készült prognózisok a műanyagipar fejlődésére

2.2.1. *Szükségletfelmérés*

A Műanyagipari Kutató Intézetben egyrészt a Nehézipari Minisztérium, másrészt az Országos Tervhivatal Műanyag Tárcaközi Bizottsága részére 1959—60-ban készültek az első prognózisok az 1965. évre, tehát viszonylag rövid távra. Készítésük módszere az akkoriban természetesnek és megfelelőnek tartott eljárás volt: az egyes műanyagfelhasználó népgazdasági ágak szakembereinek a megkérdezése és az általuk adott számszerű adatok összegezése, esetleges korrekciókkal. Az így készített előrebecslések szerint Magyarország 1965. évi várható műanyagfogyasztására 40—44 ezer t adódott [12, 13]. Ezek a prognózisok akkoriban merészeknek tűntek, hiszen készítésükkor az ország 1957. évi, 11 ezer tonnás műanyagfogyasztási adata volt ismeretes. Ennek 6—7 év alatt a négyszeresére való növekedése gyors ütemű fejlődést jelentett. A tényszám minden előrebecsültnél nagyobb volt: 52,8 ezer t 1965-ben.

1960-ban kapta a Vegyiműveket Tervező Vállalat és a Műanyagipari Kutató Intézet azt a feladatot, hogy az ország műanyagfogyasztásának várható fejlődését húszéves távlatra, az 1980-ig terjedő időszakra becsülje meg. Az egyik módszer továbbra is a műanyagokat felhasználó ágazatok szakembereinek a megkérdezése és a számszerű adatok különféle megfontolások alapján való esetleges módosítása, majd összegezése volt. Nyilvánvalóvá vált azonban, hogy e módszernek nemcsak gyakorlati, hanem elvi nehézségei is vannak. Ezek abban foglalhatók össze, hogy nem eléggé részletesen ismert, melyik ágazatban milyen célra, mennyi és milyen műanyagot használnak fel; nem alakultak ki kellő részletességgel az egyes műanyagfogyasztó ágazatok távlati fejlesztési tervei; feltételezhető volt, hogy húszéves fejlődés eredményeképpen sok olyan műanyagalkalmazás alakul ki, amelynek akkoriban még a csírái sem voltak meg.

Nem egészen másfél évtized után ma már a példák sorával lehet bizonyítani ezeknek az aggályoknak a jogosultságát. A mezőgazdaságban akkoriban kezdeti stádiumban levő kísérletekre használt műanyagok mennyisége még tonnákkal sem volt mérhető, 1971-ben pedig ez az ágazat 10 ezer tonnánál több műanyagot használt fel. Olyan műanyagalkalmazások, amelyek ma mindenki számára természetesek, és amelyek évenként tízezer tonnás nagyságrendben fogyasztanak műanyagot, akkoriban még külföldön sem léteztek, sőt a legtöbbjüknek a gondolata sem merült fel (pl. polietilén tömlő tej csomagolására, műtrágyazsák, palackszállító rekesz, PVC ajtó, redőny).

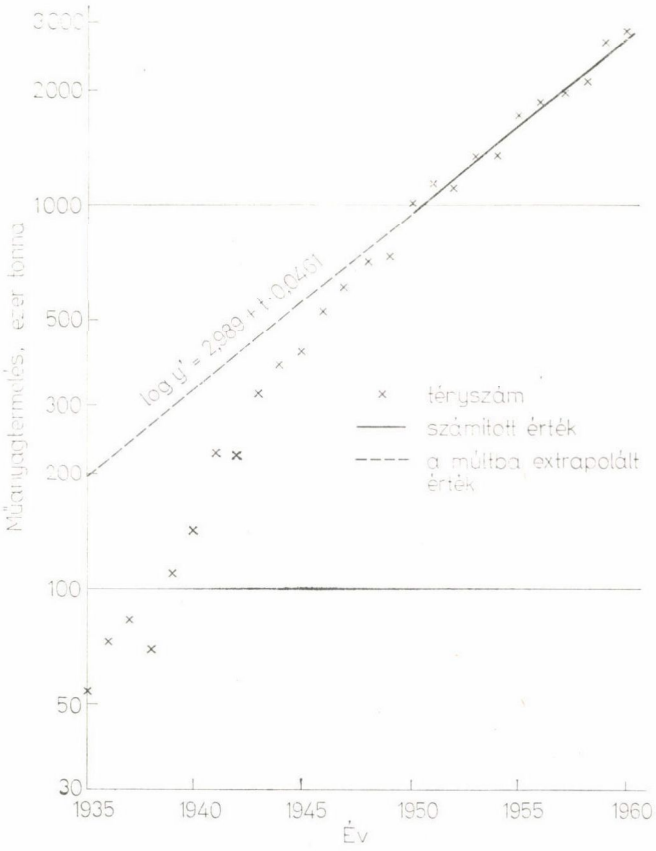
E nehézségek miatt a Műanyagipari Kutató Intézetben az a nézet alakult ki, hogy a hosszútávú prognózis megalapozására a szükségletfelmérésen kívül egyéb módszerek is kívánatosak [14]. Ekkor fordultunk az idősorok elemzéséhez és extrapolálásához.

2.2.2. *A műanyagfogyasztás fejlődése önmagában vizsgálva*

A hatvanas évek legelején tett első megállapítás az az önmagában még nem különleges tény volt, hogy a világ és számos ország (közöttük Magyarország) műanyagtermelésének, ill. fogyasztásának a fejlődése 1950 és 1960 között az

$$y' = a \cdot b^t \text{ vagy } \log y' = \log a + t \cdot \log b$$

egyszerű exponenciális egyenlettel fejezhető ki [18, 19].



1. ábra. Az Amerikai Egyesült Államok műanyagtermelése. Tényleges, számított, ill. (1949-ig) a múltba extrapolált értékek

Csábító, de egyelőre megalapozatlan volt a gondolat, hogy az exponenciális egyenlet extrapolálásával következtessünk a műanyagipar jövőben várható fejlődésére. Ennek jogosultságát akkoriban csak a *múltra* vonatkozó extrapolálással lehetett megvizsgálni, éspedig egyedül az Amerikai Egyesült Államok műanyagiparának adataival, mert sem Magyarországról, sem más országról nem voltak egy évtizednél hosszabb időtartamra adatok.

A múltra extrapolált exponenciális egyenlet a tényszámoknál nagyobb értékeket adott; a különbség annál nagyobb volt, minél régebbi időpontra vonatkozott *(1. ábra)*. Feltételeztük, hogy a jövőbe való extrapolálás is a reálisnál nagyobb értékeket eredményez. Ezt a feltételezést

erősítették azok a szakirodalmi közlemények is, amelyek szerint a fejlődés gyakran a logisztikus görbe valamelyik változatával, a vegyipari termékek gyártásának, ill. fogyasztásának a fejlődése pedig a *Gompertz*-egyenlettel jellemezhető [15, 22].

A *Gompertz*-függvény általános alakja:

$$y' = A \cdot B^{R^t} \text{ vagy } \log y' = \log A + R^t \cdot \log B$$

ahol y' a számított érték, esetünkben a műanyagtermelés, ill. fogyasztás; A, B és R állandó; t az évet jelenti (számításainkban $t_{1950} = 0$).

Nehézséget okozott, hogy a *Gompertz*-függvény állandóinak a kiszámítására a szakirodalomban ismertetett módszerek csak olyan esetben használhatók, amikor igen hosszú adatsor áll rendelkezésre [15]. A Műanyagipari Kutató Intézetben módszert dolgoztunk ki a függvény állandóinak a kiszámítására rövidebb — de legalább másfél évtizedes — adatsor alapján. A módszer azon a felismerésen alapszik, hogy ha a teljes idősort 11 éves szakaszokra bontjuk (pl. 1935—1945, 1936—1946, ..., 1950—1960), és minden egyes szakaszra kiszámítjuk a legkisebb négyzetek módszerével az egyszerű exponenciális egyenletet, akkor az egymást követő szakaszok egyenletének b értéke monoton csökken. Az Amerikai Egyesült Államok 1935—1960 közötti műanyagtermelési adatai alapján megállapítható volt, hogy a b állandó logaritmusának a logaritmusa az idő függvényében lineárisan csökken:

$$\log \log b_t = m + n \cdot t,$$

ahol b_t az $y' = a \cdot b^t$ exponenciális egyenletnek az 1935—46, 1936—46 stb. időszakokra kiszámított b értéke, m és n pedig állandó. Ezeknek az állandóknak az ismeretében ki lehet számítani a *Gompertz* függvény állandóit [24, 27, 28].

A világ műanyagtermelésének, ill. Magyarország műanyagfogyasztásának fejlődésére kiszámított függvényeket a 13. *táblázat* foglalja össze. A tényszámok és a számított értékek a 14. *és* 15. *táblázaton*, ill. a 2. *és* 3. *ábrán* láthatók. Az exponenciális függvény nagyjából másfél évtizedes szakaszon mindkét esetben eléggé jól jellemzi a tényleges fejlődést; hosszabb idő alatt a tényleges fejlődés elmarad az exponenciálishoz képest. Tízéves extrapolálással (1970 körül) az elmaradás 1—2 év. A *Gompertz* függvénnyel számított értékek az egész eddigi szakaszban közelállnak a tényleges értékekhez, és a jövőre is — az ezredfordulóig — lehetségeseknek tűnő értéket adnak.

Ismeretesek és jogosak azok az érvek, amelyek hangsúlyozzák az önmagukban elemzett idősorok múltbeli fejlődésében fellelhető törvényszerűségek extrapolálásának formális voltát. Az ilyen extrapolálás *önmagában* nem is szolgáltathat kellően biztos alapot a jövőben várható fejlődés megállapítására; a módszer legfeljebb mint a lehetséges módszerek *egyike* használható információs forrásként.

E megfontolásokból kiindulva a Műanyagipari Kutató Intézetben a hatvanas évek eleje óta foglalkoztunk egyrészt a műanyagtermelési és -fogyasztási adatok, másrészt a gazdasági és műszaki fejlettséget, ill. fejlődést jellemző egyéb mérőszámok (nemzeti jövedelem, energiatermelés- és fogyasztás, fémtermelés- és fogyasztás) közötti kapcsolatokkal.

13. táblázat

A világ műanyagtermelési, ill. Magyarország műanyagfogyasztási adatai alapján számított egyenletek

Mire vonatkozik	A kiszámításra használt adatsor	Irodalom	Egyenlet
A világ műanyagtermelése	1950—1960	[18]	$y' = 1414 \cdot 1{,}180^t$
			$\log y' = 3{,}1504 + t \cdot 0{,}0719$
	1950—1966	[30]	$\log y' = 5{,}376 - 5{,}276 \cdot 0{,}9851^t$
Magyarország műanyag-fogyasztása	1950—1960	[19]	$y' = 2{,}575 \cdot 1{,}231^t$
			$\log y' = 0{,}4108 + t \cdot 0{,}09026$
	1950—1967	[30]	$\log y' = 4{,}8498 - 4{,}439 \cdot 0{,}9772^t$

Megjegyzés: Valamennyi számításban t értéke 1950-ben 0.

14. táblázat

A világ műanyagtermelésének fejlődése

Millió tonna

Év	Tényszám	Számított érték	
		Exponenciális egyenlettel [18]	Gompertz egyenlettel [30]
1950	1,5	1,41	1,3
1951	1,8	1,67	1,5
1952	1,8	1,97	1,8
1953	2,2	2,32	2,1
1954	2,5	2,74	2,6
1955	3,3	3,23	3,0
1956	3,6	3,82	3,6
1957	4,1	4,50	4,2
1958	4,5	5,32	5,0
1959	5,8	6,27	5,8
1960	6,8	7,41	6,8
1961	7,5	8,7	8,0
1962	9,0	10,3	9,3
1963	10,6	12,2	10,8
1964	12,6	14,4	12,5
1965	14,5	16,9	14,5
1966	16,9	20,0	16,7
1967	19,9	23,6	19,3
1968	23,9	27,8	22,2
1969	27,7	32,9	25,5
1970	30,1	38,8	29,2
1971	32,2	45,7	33,3
1972	34,3	54,0	38,0
1973	43,3	63,7	43,2
1974	..	75,2	49,2
1975	..		55,8
1980	..		102,1
1985	..		178,2
1990	..		299,9
1995	..		481,9
2000	..		756,8

Megjegyzés: Az exponenciális egyenlettel számított értékek 1961-től, a Gompertz egyenlettel számítottak 1967-től extrapoláltak

2.2.3. *A műanyagfogyasztás fejlődése egyéb mennyiségekkel összefüggésben vizsgálva*

16 ország (közöttük Magyarország) 1950—1960. évi adatainak elemzése alapján a hatvanas évek elején megállapítottuk, hogy

— a kapcsolat a műanyag*fogyasztás* és az egyéb mérőszámok között minden esetben szorosabb, mint a műanyag*termelés* és az egyéb mérőszámok között;
— a műanyagfogyasztás kapcsolata a vizsgált mérőszámok közül a *fémfogyasztással a legszorosabb*; kevésbé szoros az összes energiafogyasztással és a nemzeti jövedelemmel, és laza a villamosenergia-termeléssel és fogyasztással;
— a regressziós együtthatók értéke évről évre növekszik; a növekedés mértéke az idő függvényében matematikai összefüggéssel kifejezhető, és a prognosztizálás egyik módszeréül használható [23, 24].

Az a tény, hogy a kapcsolat a műanyagfogyasztás és az acél-, ill. a fémfogyasztás között a legszorosabb, azzal indokolható, hogy a műanyagok is, a fémek is szerkezeti anyagok. Tulajdonságaikban és emiatt alkalmazásaikban egymást sokkal inkább kiegészítik, mintsem helyettesítik. A közepesen fejlett és a fejlett országokban mindkét anyagcsoportot oly sokféle célra hasz-

15. táblázat

Magyarország műanyagfogyasztásának fejlődése

Ezer tonna

Év	Tényszám	Számított érték	
		Exponenciális egyenlettel [19]	Gompertz egyenlettel [30]
1950	2,0	2,6	2,6
1951	3,1	3,2	3,3
1952	5,2	3,8	4,1
1953	6,1	4,8	5,1
1954	7,2	5,9	6,3
1955	7,8	7,3	7,8
1956	7,0	9,0	9,6
1957	11,0	11,1	11,7
1958	12,2	13,6	14,3
1959	15,4	16,7	17,4
1960	22,4	20,6	21,1
1961	27,9	25,3	25,4
1962	31,5	31,1	30,4
1963	39,3	38,3	36,2
1964	50,8	47,2	43,0
1965	52,8	58,0	50,9
1966	63,2	61,4	60,1
1967	69,8	88,5	70,6
1968	88,4	108,1	82,6
1969	96,7	133,1	96,3
1970	130,9	163,9	111,9
1971	143,4	201,7	129,6
1972	158,7	248,5	149,6
1973	179	306,8	172,1
1974	204	377,6	197,2
1975			225,3
1980			421,5
1985			735,8
1990			1210
2000			2719

Megjegyzés: Az exponenciális egyenlettel számított értékek 1961-től, a Gompertz egyenlettel számítottak, 1968-tól extrapoláltak.

nálják, hogy a fogyasztott mennyiségük között sztochasztikus kapcsolat érvényesül. A műanyagfogyasztásnak a fémfogyasztáshoz viszonyított gyorsabb fejlődése miatt a kapcsolat számszerűségét jellemző regressziós együttható értéke az idővel növekszik.

A hatvanas évek elején 16 ország adatainak elemzésével megállapított összefüggés a műanyag- és acélfogyasztás között [24]:

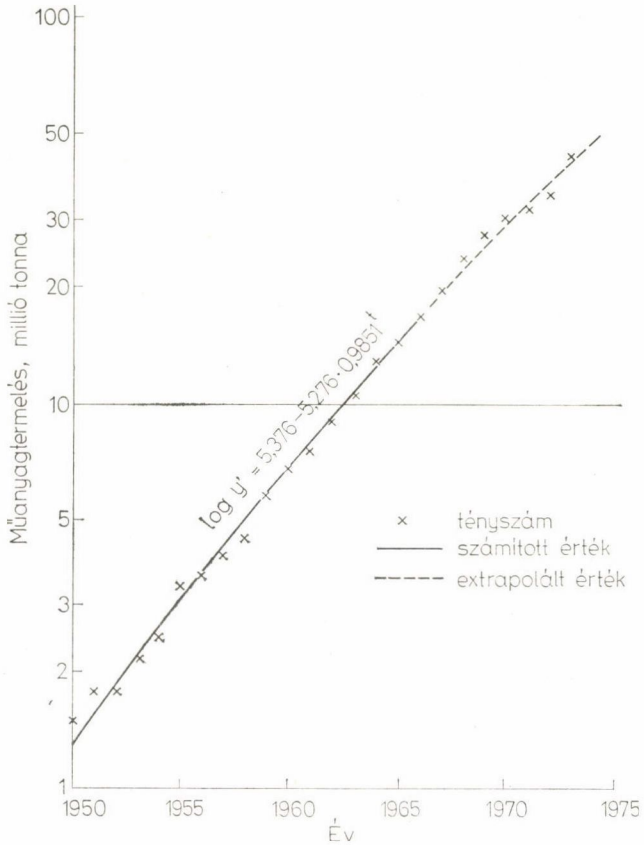
$$y'_a = (0{,}01054 \cdot 1{,}090^t) \cdot x_a,$$

a műanyag- és a fémfogyasztás között

$$y'_f = (0{,}06189 \cdot 1{,}092^t) \cdot x_t,$$

ahol y'_a, ill. y'_f az acél-, ill. a fémfogyasztás alapján számított műanyagfogyasztás (az első esetben kg/fő, a második esetben dm^3/fő értékben);

x_a az acélfogyasztás (kg/fő);
x_f a fémfogyasztás (dm^3/fő);
t az idő; értéke 1950-ben 0, 1951-ben 1 stb.



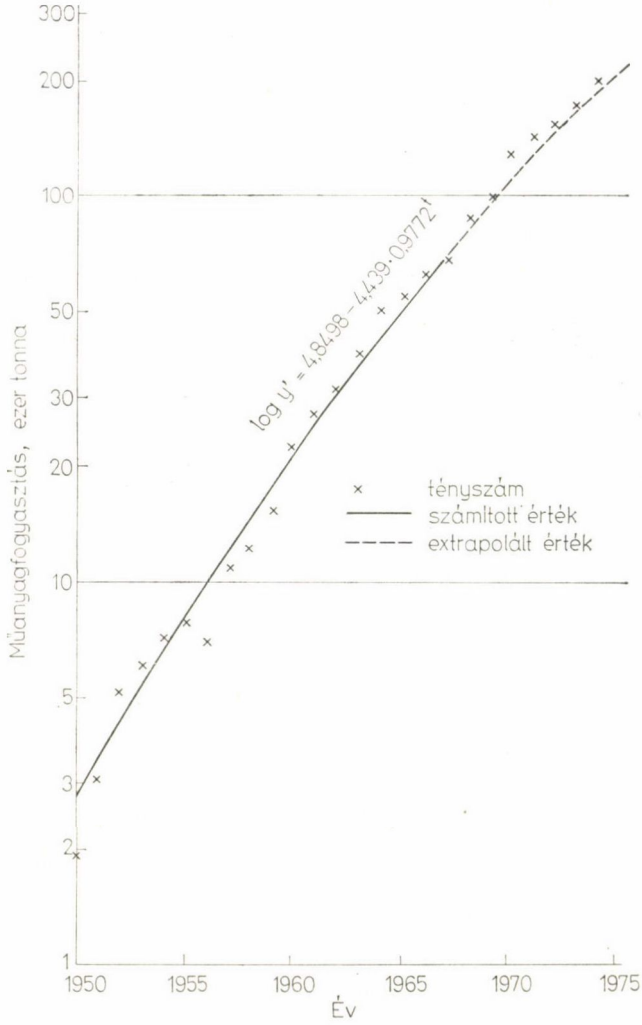
2. ábra. A világ műanyagtermelése. Tényleges, számított, ill. (1967-től) extrapolált értékek

Magyarország tényleges, ill. a közölt összefüggések alapján számított műanyagfogyasztása a 16. *táblázaton* látható. Habár helytelen lenne a tényleges és a korreláció alapján számított

16. táblázat

Magyarország tényleges, ill. a fémfogyasztás alapján, extrapolálással számított műanyagfogyasztása

Év	Műanyagfogyasztás, kg/fő			A tényleges értékek a számított százalékában	
	Tényleges érték	Számított érték			
		Acélfogyasztás alapján	Összes fémfogyasztás alapján	Acélfogyasztás alapján	Összes fémfogyasztás alapján
1960	2,2	5,2	4,7	42,3	46,8
1961	2,8	5,9	..	47,4	..
1962	3,1	6,6	..	47,0	..
1963	3,9	8,1	..	48,0	..
1964	5,0	7,8	..	64,0	..
1965	5,3	8,2	6,0	64,5	88,0
1966	6,3	9,7	..	65,0	..
1967	6,9	11,7	..	59,0	..
1968	8,7	14,5	..	60,0	..
1969	9,4	15,7	..	60,0	..
1970	12,7	17,6	13,3	72,5	95,5



3. ábra. Magyarország műanyagfogyasztása. Tényleges, számított, ill. (1968-tól) extrapolált értékek

érték viszonyszámából messzemenő következtetéseket levonni, annyi mégis megállapítható az adatokból, hogy Magyarország műanyagfogyasztásának más országokéhoz viszonyított elmaradottsága az elmúlt egy—másfél évtizedben csökkent.

Annak ellenőrzésére, hogy a több mint tíz éve megállapított összefüggés érvényben maradt-e, a 17. *táblázatban* 15 ország 1970. évi műanyagfogyasztásának a tényszámait, valamint az acélfogyasztás alapján számított értékeit mutatjuk be. A képlet 1970-re extrapolált alakja:

$$y'_a = 0{,}590 \cdot x_a .$$

A táblázat adatai szerint a 15 ország közül 9-ben az 1970. évi tényleges műanyagfogyasztás a számított érték 85—117%-a; három országban (Ausztriában, Belgiumban és az NSZK-ban) a tényszám több mint 30%-kal nagyobb a számítottnál. Görögország és Portugália tényszáma és számított értéke között a százalékos eltérés nagy, de a számok abszolút értékének kis volta miatt nem jelentős.

17. táblázat

Néhány ország 1970. évi műanyagfogyasztásának tényleges és az acélfogyasztás alapján számított értéke

Ország	Acélfogyasztás, kg/fő	Műanyagfogyasztás, kg/fő		A tényszám a számított érték százalékában
		tényszám	számított érték	
Amerikai Egyesült Államok	620	41,0	36,6	112,0
Anglia	458	23,0	27,0	85,0
Ausztria	396	38,5	23,4	165,0
Belgium	477	41,5	28,2	146,0
Franciaország	457	30,2	27,0	112,0
Hollandia	435	24,0	25,7	93,5
Japán	676	37,0	39,9	92,5
Magyarország	298	12,7	17,6	72,5
Német Szövetségi Köztársaság	658	54,0	38,8	139,0
Norvégia	497	28,0	29,3	95,5
Olaszország	393	27,2	23,2	117,0
Spanyolország	280	17,3	16,5	104,5
Svédország	733	50,0	43,3	115,5
Görögország	72	7	4,2	
Portugália	93	9	5,5	

2.2.4. *A különféle módszerekkel kapott eredmények összefoglalása*

A vázolt módszerekkel készült számítások, tanulmányok eredményeképpen a 18. *táblázatban* közölt értékek adódtak Magyarország jövőbeni műanyagfogyasztására. A valószínű értékeket a különféle módszerekkel nyert adatok mérlegelésével lehet megállapítani. 1963-ban 1970-re 120 és 150 ezer t közötti műanyagfogyasztást tartottunk valószínűnek; a tényszám 130,8 ezer t volt. 1974-ben Magyarország műanyagfogyasztása 204 ezer t volt, és 1975-re 240 és 280 ezer t közötti mennyiség várható, tehát ismét a korábban prognosztizált határértékek közé estek. Ma már megállapítható, hogy a korábbi prognózisoknak másfél évtizedre eső szakasza bevált.

A jövőre vonatkozó különféle kiadványokban, publikációkban [39] szereplő értékek:

1975	220—240 ezer t
1980	420—440 ezer t
1985	605—730 ezer t.

1990-re 1 millió t körüli, 2000-re 2—2,5 millió t körüli műanyagfogyasztás a mai szemléletünk számára fantasztikusnak tűnik. Ugyanez lett volna a helyzet negyedszázaddal ezelőtt, ha valaki a kétezer tonnás műanyagfogyasztási szinten kétszázezer tonnás műanyagfogyasztásról beszélt volna, ami pedig azóta valósággá vált.

18. táblázat

Magyarország műanyagfogyasztása

Év	Irodalom	Prognosztizált érték, ezer t	Tényszám, ezer t	Várható érték, ezer t
1970	[24]	120—150	130,8	
1975	[16], [21]	200—280		240—280

2.3. Az utóbbi évek eseményeinek várható hatása a makromolekulájú anyagok iparának fejlődésére

A makromolekulájú anyagok iparának a fejlődését a hatvanas évek végéig egyebek között két alapvető irányzat jellemezte: a termelt mennyiségek állandó növekedése és az árak folyamatos csökkenése. E két tényező egymással kölcsönhatásban volt, hiszen a termelési mennyiségek növekedésével csökkennek a fajlagos költségek, az árcsökkenés pedig az alkalmazások kiszélesítését teszi lehetővé, növelve a műanyagok iránti keresletet. A műanyagtermelő vállalatok világméretű versenye az árak olyan mértékű lemorzsolódását eredményezte, hogy 1968 derekán a tőkés vállalatok a profit és a fejlesztési költségek biztosítása érdekében emelték egyes műanyagok árát. A műanyagtermelés ennek ellenére országonként és világviszonylatban egyaránt tovább növekedett. A nagy műanyagtermelő tőkés cégek mégis lelassították a középtávú beruházásaik megvalósítását. Ezt az elhatározásukat azzal magyarázták, hogy a kereslet nem növekszik a várt mértékben, és a termelési költségek (a nyersanyagárak, a munkabérek), továbbá a kutatási, fejlesztési és beruházási költségek állandóan emelkednek. Ezért újabb áremeléseket helyeztek kilátásba.

A műanyagárak jelentős emelkedése 1973-ban következett be. Időpontja nagyjából egybeesik a röviden gyakran „olajválságnak" nevezett eseményekkel, oka azonban sok más tényezőben is rejlik.

A műanyagárak emelkedésének legfőbb oka, hogy a kereslet nagyobb mértékben növekedett, mint a kínálat. A viszonylagos műanyaghiánynak az „olajválság" okozta nyersanyaghiányon kívül számos más oka is volt; a beruházások megvalósításának említett lassítása; az Amerikai Egyesült Államokban ugrásszerűen megnövekedett a kereslet az aromás szénhidrogének iránt az ólom-tetraetil mint oktánszám-javító anyag használatának környezetvédelmi okok miatti korlátozása miatt; egyes gyárak üzemzavar miatt nem működtek. A világ műanyagtermelése 1973-ban mégis nagyobb volt, mint az előző évben, és az eddigi adatok szerint — kisebb mértékben — 1974-ben is növekedett. Az áremelkedések 1974 közepe tájt megszűntek, és az árak vagy stabilizálódtak, vagy — országonként különböző mértékben — csökkentek.

Valószínű, hogy a műanyagárak folyamatos árcsökkenésének a korszaka lezárult. Árukat a jövőben hasonló tényezők fogják megszabni, mint az egyéb termékekét; megszűnik a kivételezett helyzetük. Ennek egyik oka, hogy nem várható a kőolaj és a földgáz árának az 1973 előtti szintre való süllyedése, a másik pedig, hogy lényegében kimerültek azok a lehetőségek, amelyek a termelő üzemek méretnövelésével eredményezték a fajlagos költségek csökkentését.

Joggal vetődik fel a kérdés, hogy ilyen körülmények között nem szükséges-e az eddig készült prognózisok felülvizsgálata és esetleges módosítása. Jelenleg sokkal gyorsabb üteműek a változások, mintsem hogy teljesen határozott választ lehessen adni a kérdésre. Különféle megfontolások alapján mégis lehet néhány következtetésre jutni.

1. Jelenleg és egyelőre a jövőben is a műanyagipar legfontosabb nyersanyaga a kőolaj es a földgáz. E két nyersanyag legnagyobb hányadát energiatermelésre hasznosítják. A kőolaj- és földgázellátás nehézségeinek az energiagazdálkodás miatt kell megoldódniuk, és a teljes mennyiségből a vegyiparnak szerkezeti anyagok gyártására szükséges néhány százalék a jövőben is rendelkezésre fog állni.

2. Minden termék gyártási költségében a nyersanyag értéke a költségeknek csak az egyik tényezője. Külföldi elemzések [41] és a belföldi tények egyaránt azt bizonyítják, hogy a kőolaj árának bizonyos mértékű emelkedése — a többi költségtényező változatlansága esetén — kisebb mértékű növekedést okoz a vegyipari benzin árában, még kisebb arányút a monomerekében, és az árnövekedés még kisebb lesz a műanyag, ill. a műanyag termék termelési költségeiben és árában. A kőolajárak jelentős mértékű növekedése ezért lényegesen kisebb arányú áremelkedést okoz a műanyagfelhasználók részére.

3. Abból a tényből kiindulva, hogy a műanyagok az elmúlt évtizedekben számos alkalmazási területet hódítottak el az egyéb szerkezeti anyagoktól, felvetődhet az a gondolat, hogy a műanyagok áremelkedése miatt ez a folyamat megfordul. Több tényező szól ez ellen. Először is a felhasználás szempontjából — ha a helyettesíthetőség fennáll — nem a műanyagok árszintje, hanem a számításba jövő egyéb szerkezeti anyagokhoz viszonyított *árarányа* a döntő. Az egyéb szerkezeti anyagok — a fémek, a fa, a cellulóz, a papír, a természetes szálak, a természetes kaucsuk — ára legalább a műanyagokéval arányosan, sőt az esetek legnagyobb részében még nagyobb mértékben emelkedett. Semmi alapja sincs annak a feltételezésnek, hogy az árarányok a jövőben a műanyagok kárára változzanak, sőt inkább az ellenkezője a valószínű [42].

4. Műanyagból, ill. egyéb szerkezeti anyagból gyártott, azonos vagy közel azonos rendeltetésű termékek energiatartalmának összehasonlítása alapján a legtöbb esetben a műanyag az előnyösebb: a nyersanyag kitermelésétől a késztermék előállításáig terjedő gyártási fázisok energiaigényének összege — beleszámítva a nyersanyagok égéshőjét is — a műanyagok esetében általában kisebb, mint az egyéb szerkezeti anyagok esetében.

5. A műanyagok annyira behatoltak a korszerű iparba, hogy számos alkalmazási területen egyszerűen nélkülözhetetlenekké váltak (kábelipar, erősáramú és híradástechnikai gépek, készülékek, farost-, faforgács-, pozdorjalemezek gyártása). Az ipar egyes ágazatai a műanyagokról még tekintélyes áremelkedésük esetében sem tudna lemondani főleg olyan esetekben, amelyekben a felhasznált műanyagok mennyisége és értéke a termék egészében viszonylag kicsi. Más esetekben a műanyagárak emelkedése többé-kevésbé csökkentheti a műanyagok iránti keresletet, de alig lehet az eddigi elemzések alapján olyan példát találni, ahol az egyéb szerkezeti anyagok használatára való áttérés vagy visszatérés lehetősége felmerül [42].

6. Az igények rohamos mennyiségi és minőségi fokozódása nemcsak a fejlett, hanem egyre erőteljesebb mértékben a fejlődő országokban is azzal a következménnyel jár, hogy a jövőben is igen gyorsan növekszenek a szükségletek a szerkezeti anyagok iránt. Jelenlegi ismereteink szerint két olyan természetes nyersanyag van, amelynek a termelése természeti adottságok miatt nem tud a szükségletek fejlődésével lépést tartani, nevezetesen a bőr és a fa. Mindkettő teljes értékű helyettesítésében igen nagy eredményeket ért el a műanyagipar, beleértve a fának a korábbinál lényegesen gazdaságosabb felhasználását a műgyanta kötőanyagú farost- és faforgácslemezek révén. Habár a műanyagok elsőrendű szerepe nem a helyettesítés, mégis a műanyagiparra vár a feladat, hogy a cipőfelsőrész gyártására és a nem csomagolási célú papírok készítésére teljesértékűen alkalmas szintetikus termékeket fejlesszen ki, gazdaságilag is előnyös megoldásban.

7. A magyar műanyagipar fejlesztésének több szempontból biztonságos alapot jelent az 1970-ben megkötött Magyar—Szovjet Olefin-Egyezmény és a Petrolkémiai Központi Fejlesztési Program. Az egyezmény és a program biztosítja a műanyagipar nyersanyag-forrását, lehetővé teszi nemzetközi összehasonlításban is gazdaságos méretű üzemek létesítését, a Magyarországon nem gyártott egyes műanyagok behozatalát szocialista országokból.

8. Az utóbbi évek eseményei meggyorsítják azokat a törekvéseket, amelyek célja a kőolajon és a földgázon kívüli egyéb energiaforrások nagyobb arányú hasznosítása (olajpala, a földgázhoz hasonló összetételű gáz kőszénből, magenergia stb.). Ez szükségszerű, hiszen bármennyire nagyok is a kőolaj- és földgázkészletek, mégis korlátozottak. Az Egyesült Nemzetek Szövetsége által közölt adatokkal számolva, az elméleti élettartamuk (az ismert készletek és a jelenlegi éves termelés hányadosa) kb. 40 év; a kőszénkészleteké pedig kb. 3000 év [40]. Az ismert újabb vegyipari beruházások nyersanyagforrása változatlanul a kőolaj és a földgáz, azonban egyre határozottabban nyilvánul meg egyrészt az a törekvés, hogy a jelenleg felhasznált párlatoknál alacsonyabb és magasabb frakciók feldolgozásával bővüljön a vegyipar nyersanyagbázisa, másrészt a kőolaj közvetlen pirolízisével minél inkább függetlenedjék a vegyipar az energiatermeléstől. Azok az eljárások, amelyekkel a kőolajtól és a földgáztól független nyersanyagokból lehet nagy tömegben és elfogadható áron műanyagipari nyersanyagokat (olefineket, diolefineket és aromás szénhidrogéneket) előállítani, részben kutatási stádiumban, részben az ipari megvalósítás kezdeti szakaszában vannak.

9. A megváltozott körülmények a műanyagiparban is fokozott kutatásra és fejlesztésre ösztönöznek, sőt bizonyos értelemben kényszerítenek. A fő cél — a termelési költségek csökkentése és a termékek használati értékének a növelése — nem új keletű, és ezért a megváltozott körülmények miatt fokozottan aktuálissá vált konkrét kutatások és fejlesztések többsége sem a legutóbbi időben kezdődött. A körülmények megváltozása minden bizonnyal módosítja az egyes kutatások és fejlesztések fontossági sorrendjét, valamint az anyagi és szellemi ráfordítások arányát, és ennek következtében várhatóan meggyorsul egyes kutatási eredmények ipari realizálása és elterjedése. A következőkben azokat a fő irányokat foglaljuk össze, amelyek jelentősége a közeli jövőben várhatóan fokozódik. A megvalósultság fokára nem térünk ki egyrészt azért, mert a fejlődés egyes szakaszai a kutatás megkezdésétől az ipari elterjedésig nehezen határolhatók el egymástól, másrészt mert az irányuk szerint egy csoportba sorolható törekvések között egyesek a kutatás, mások az ipari megvalósulás valamilyen szakaszában lehetnek.

— A polimerek termelési költségeinek és a műanyagok árának viszonylagos csökkentése pl. újabb, a korábbiaknál hatékonyabb katalizátorok kidolgozása és alkalmazása, a polimerizáló autoklávok méreteinek növelése, a polimerizálást követő műveletek egyszerűsítése révén.

— Nagyobb használati értékű, meghatározott célokra különösen alkalmas újabb műanyagváltozatok kidolgozása (pl. etilén—butilén kopolimer gázvezetékek céljára).

— A műanyag termékek termelési költségeinek viszonylagos csökkentése a feldolgozási eljárások továbbfejlesztésével (pl. az automatizáltság fokozásával), az eddigieknél magasabb szintű gyártásszervezéssel (beleértve a nemzetközi munkamegosztás lehetőségeinek a kihasználásával a sorozatnagyságok növelését); a sorozatnagyságok növelése a kis tételű anyagszállítás, az elaprózott bemérés és adagolás helyett ezeknek a folyamatoknak a nagyfokú mechanizálását és részben automatizálását teszi lehetővé. A feldolgozási eljárások fejlődésében az egyik és egyre fontosabbá váló irányzat a feldolgozás fajlagos energiafogyasztásának a csökkentése.

— A műanyagok tulajdonságainak egyre mélyebb megismerése a gazdaságosabb anyagfelhasználással járó gyártmányfejlesztést alapozza meg; ez az irányzat nehezen választható el a feldolgozási eljárások fejlődésétől (pl. a szerkezeti műanyag habok fokozottabb alkalmazása).

— Feltételezhető, hogy egyre több olyan műanyagalkalmazás jelenik meg és terjed el, amely merőben eltér az egyéb szerkezeti anyagok felhasználásával megszokott alkalmazásoktól és különösen előnyösen aknázza ki a műanyagok tulajdonságainak összességét.

— Néhány évvel ezelőtt környezetvédelmi okokból fordult a figyelem kül- és belföldön egyaránt a növekvő mennyiségű műanyag hulladékok felé. A szemlélet a közelmúltban megváltozott, és ezek a hulladékok mint másodlagos nyersanyagforrás vonták magukra a figyelmet. Nem véletlen, hogy éppen az utolsó egy-két évben jelentek meg a piacon olyan gépsorok, amelyek feladata a tisztán gyűjtött műanyag hulladékoknak másodszori feldolgozásra való alkalmassá tétele. Ezek a hulladékok igen sokfélék keletkezési helyük, összetételük, tisztasági, ill. szennyezettségi fokuk és más szempontok szerint. Aligha képzelhető el egyetlen módszer az újbóli hasznosításukra. A kutatások kül- és belföldön is lényegében három alapvető irányban folynak: visszavitelük az ismert műanyagfeldolgozási eljárásokba; értékesítésük nyersanyagként a műanyagfeldolgozó iparon kívül (pl. adalék bitumenhez); depolimerizálással vagy egyéb kémiai módszerekkel vegyipari nyersanyagok előállítása.

A vázolt tények és minőségi változásokat is jelentő fejlődési irányzatok alapján alakítható ki az a vélemény, hogy jóllehet a műanyagok és a műanyag termékek árának abszolút csökkenése nem várható, a műanyagfogyasztás — beleértve a vegyiszálak és a szintetikus kaucsukok fogyasztását is — a jövőben is gyors ütemben fejlődik. Egyelőre nem találtunk olyan jelet, amelynek alapján indokoltnak látnánk a hazai fejlődésre vonatkozó korábbi prognózisok felülvizsgálatát és módosítását.

Köszönetnyilvánítás

Köszönetemet fejezem ki azoknak a volt és jelenlegi munkatársaimnak, akik az ismertetett munkák kidolgozásában aktívan közreműködtek, Hegedüs B. Andrásnak, Kelemen Andornénak, Szabó Ferencnek, Vidos Tibornak, valamint az adatgyűjtésben és a számításoknak nyújtott segítségükért Nagy Jánosnénak és Nagy Imrénének, továbbá Kováts Gábornak, a Vegyiműveket Tervező Vállalat főosztályvezetőjének.

IRODALOM

1. Balló R.: Műanyag-ipar, 1/2—3, 5, 1938.
2. Műanyag-ipar, 1/2—3, 23, 1938.
3. Krczil: Kurzes Handbuch der Polymerisationstechnik. I. kötet: 1940; II. kötet: 1941.
4. Kunststoffe, **37**/2, 67, 1947.
5. Kunststoffe, **40**/3, 110, 1950.
6. Petroleum Refiner, **32**/5, 93, 1953.
7. Gäth, R.: Kunststoffe, **44**/11, 491, 1954.
8. Haas, M.: Kunststoffe, **44**/12, 588, 1954.
9. Csűrös Z.: Műanyagok. Tankönyvkiadó, Bp. 1956. p. 24.
10. Macskásy H.: A műanyagipar fejlődése a kapitalista országokban. Műanyagipari Kutató Intézet Közleménye, 15. sz. Bp. 1957.
11. Wittmayer, H.: Chem. Ind. **10**/10, 525, 1958.
12. Adatok a műanyagok fokozottabb felhasználásáról. Tanulmány. Műanyagipari Kutató Intézet, Bp. 1959.
13. Az Országos Műanyag Tárcaközi Bizottság szükségletfelmérése 1965-ig. Tanulmány. Országos Tervhivatal, Bp. 1961.
14. Macskásy H.: A műanyagipar fejlődésének néhány szempontja. Tanulmány. Műanyagipari Kutató Intézet, Bp. 1961.
15. Luker, G. B.: British Plastics, **34**/3, 100, 1961.
16. A hazai műanyagipar távlati fejlesztésének egyes kérdései. Tanulmány. Vegyiműveket Tervező Vállalat és Műanyagipari Kutató Intézet, Bp. 1961.
17. Swallow: Chemical Age, **87**/2237, 862, 1962.
18. Macskásy H.: A világ műanyagiparának fejlődése. Országos Műszaki Fejlesztési Bizottság, Bp. 1962.
19. Macskásy H.: A magyar műanyagipar fejlődése. Országos Műszaki Fejlesztési Bizottság 410/1963. sz. tanulmánya. Bp. 1963.
20. Landsberg, H., Fishman, L. L., Fisher, J. L.: Resources in America's Future, The John Hopkins Press, 1963.
21. A különböző népgazdasági ágazatok műanyag-igényének műszaki elemzése. III. kötet. A népgazdaság távlati igényeinek alakulása. Országos Műszaki Fejlesztési Bizottság 6—703—T. sz. tanulmánya. Bp. 1963.

22. SHERWOOD, P. W.: Hydrocarb. Proc. and Petr. Ref., **42**/1, 133, 1963.
23. MACSKÁSY H.: Plaste und Kautschuk, **10**/2, 134, 1963.
24. MACSKÁSY H.: A magyar műanyagipar fejlődése, különös tekintettel a jövőben várható műanyagszükséglet megállapítására alkalmas módszerekre. Értekezés, Bp. 1964.
25. British Plastics, **39**/7, 382. 1966.
26. Plastics, **31**/347, 1143. 1966.
27. MACSKÁSY H.: Industrie des Plast. Mod. et Elast., **18**/7, 148, 1966.
28. MACSKÁSY H.: Ipargazdaság, **18**/7, 28, 1966.
29. HOUWINK, R.:Modern Plastics, **43**/12, 98, 1966.
30. MACSKÁSY H.: Számszerű prognózis a műanyagok szerkezeti anyagként való elterjedésének várható mértékéről. Tanulmányrészlet. Bp. 1968. Megjelent mint az OMFB 19—6—801—ET. sz. tanulmányának 6. fejezete, Bp. 1970.
31. RÖNITZ, K. H.: Polyolefines: Past Developments, Present Situation and Futur Growth Potential. Megjelent: ECMRA Conference, Bp. 1970. p. 60.
32. HURARD, H.: The European Market of PVC. ECMRA Conference, Bp. 1970. p. 100.
33. KLEINECKE, H. W.: World Rubber Market Trends and their Interpretation. ECMRA Conference, Bp. 1970. p. 128.
34. Műanyagfejlesztési prognózis. Tárgyalási anyag. Schkopau, 1972.
35. Mod. Plast. Int., **3**/7, 62, 1973.
36. MACSKÁSY H.: Műanyag és Gumi, **10**/1, 1, 1973.
37. Statistical Yearbook. UNO, New York, 1973.
38. A népgazdaság szerkezeti anyag ellátásának bővítése a műanyagipar fejlesztése révén. Országos Műszaki Fejlesztési Bizottság 6—904—T sz. tanulmánya, Bp. 1972. és 6—904—Kt sz. koncepció-tervezete, Bp. 1974.
39. SZEKÉR GY.: Műanyag és Gumi, **11**/9, 257, 1974.3
40. MACSKÁSY H.: A műanyagok alkalmazásának műszaki és gazdasági alapjai I. Tankönyvkiadó, Bp. 1974. p. 51.
41. The competitiveness of low density polyethylene, polypropylene and polyvinyl chloride after the oil crisis. Imperial Chemical Industries, Welwyn Garden City, 1974.
42. SZABÓ F.: A műanyagárak változásának hatása a műanyagfogyasztásra. Tanulmány. Műanyagipari Kutató Intézet, Bp. 1974.
43. Műanyag **2**/7, 222, 1965; **2**/11, 347, 1965; **3**/4, 97, 1966; Műanyag és Gumi, **4**/9, 284, 1967; **5**/9, 320, 1968. **10**/3, 81, 1973; **10**/7, 220, 1973; **10**/11, 352, 1973; **11**/2, 53, 1974; **11**/5, 155, 1974; **11**/7, 223, 1974.

ÖSSZEFOGLALÁS

1. A múlt század második felében a gyáripar fejlődése következtében mind nehezebben beszerezhető nyersanyagok helyettesítésére irányuló törekvéstől ösztönözve, jobbára empirikus kísérletek eredményeire alapozva kezdték meg néhány természetes alapú műanyag gyártását. Később a képzett vegyészek két—három nemzedékét foglalkoztatta a helyettesíteni kívánt természetes anyagok kémiai összetételének és szerkezetének, valamint az azokhoz hasonló tulajdonságú anyagok előállítási módjainak a felderítése. Századunk húszas és harmincas éveiben *Staudinger* és kortársai egyrészt betetőzték az előző nemzedékek kutatóinak eredményeit, másrészt megalapozták a műanyagok, a vegyiszálak és a szintetikus kaucsukok iparának szinte páratlanul gyors fejlődését, amelyet egyebek között a tudomány és az ipari gyakorlat dialektikus kölcsönhatása, az új anyagok létrehozására irányuló törekvés, a műanyagok és az egyéb szerkezeti anyagok versenye jellemez.

2. A műanyagipar fejlődésére külföldön régebben készült prognózisokhoz képest a tényleges fejlődés minden esetben gyorsabb volt. Az újabb prognózisok készítői általában azzal számolnak, hogy a világ műanyagtermelése tízévenként megháromszorozódik.

3. Magyarországon először a hatvanas évek legelején készült hosszú távú prognózis a hazai műanyagfogyasztás 1980-ig várható fejlődésére. A prognózis kidolgozásakor továbbfejlesztették a korreláció- és trendszámítás módszereit, valamint ezek kombinációit. Az azóta eltelt időszak tényleges fejlődése azt bizonyítja, hogy a prognózis készítői tizenötéves időszakra (1975-ig) helyesen jellemezték a fejlődést. Magyarország műanyagfogyasztása 1974-ben 204 ezer t volt, és a prognózisok szerint 1980-ra 420—440 ezer t-ra, 1985-re 605—730 ezer t-ra növekszik.

4. A műanyagok térhódításában fontos szerepet játszott az a körülmény, hogy áruk a hatvanas évek végéig állandóan csökkent. A folyamatos árcsökkenést főleg 1973-tól áremelkedések követték, és a jövőben sem várható a műanyagárak állandó csökkenése. Különféle megfontolások alapján mégis arra a következtetésre lehet jutni, hogy egyelőre nincs olyan tényező, amely a hazai fejlődésre elkészített — és mindeddig bevált — prognózisok módosítását tenné szükségessé.

Kémiai Közlemények 45. kötet 1976. p. 507—522

AZ MTA IZOTÓP INTÉZETE KUTATÁSI TEVÉKENYSÉGE*

FÖLDIÁK GÁBOR
a kémiai tudományok doktora

LENGYEL TAMÁS
a kémiai tudományok doktora

(MTA Izotóp Intézete, Budapest)

Az Intézet fennállásának 10 éves jubileuma alkalmából már volt alkalmunk arra, hogy a Kémiai Tudományok Osztályának munkánkról beszámoljunk [1]. Most az azóta, főként az elmúlt négy évben végzett kutatásokról adunk számot, de utalunk az előttünk álló feladatokra is.

KUTATÁSAINK EREDMÉNYEI

1972/75. évi középtávú tervünk öt kutatási feladatot rögzített:

1. Radioaktív anyagok előállítási és tisztítási módszereinek kutatása.
2. Alkalmazott nukleáris méréstechnikai és magfizikai kutatások.
3. Izotópalkalmazási kutatások.
4. Szénhidrogénkémiai kutatások.
5. Izotópcsere és izotópeffektus mechanizmusának tisztázására irányuló vizsgálatok.

Az első három feladatot az a dokumentumtervezet indokolta, amelyet mintegy öt évvel ezelőtt „Atommagkutatások" címmel az Atommagkutató Intézettel és a Központi Fizikai Kutató Intézettel közösen kellett elkészítenünk főhatóságunk részére. Bár ebből — a többi érdekelt főhatóság közömbössége miatt — semmilyen szintű célprogram vagy kutatási főirány nem vált, mégis az abban leírt feladatokat tekintettük irányadónak. Annak ellenére, hogy az Intézet minden tőle telhetőt megtett az izotópelőállítási, illetve alkalmazási témakörből reá háruló feladatok teljesítésére, a fejlődéssel nem vagyunk maradéktalanul elégedettek. Ennek fő oka, az anyagi eszközök hiányossága, összefüggött e témakörök nem kiemelt jellegével is. Az Intézetnek ui. azon alap-, illetve alkalmazott kutatási munkáját, amely az izotópokkal kapcsolatos, a most folyó tervperiódusban évről-évre nagyobb mértékben kellett a szerződéses munkákból adódó anyagi lehetőségek terhére végeznie, hiszen egyre kevésbé támaszkodhat a költségvetésre.

A negyedik feladatban összefoglalt szénhidrogén-kémiai kutatások műveletét mind a mai napig kizárólag akadémiai forrásokból és saját alapjaink terhére finanszírozzuk. A kutatások indításakor az volt a véleményünk, és ettől ma sem állunk messze, hogy az Intézet egyéb jellegű szerződéses munkája az anyagi feltételeket nagyjából biztosítja az Intézet egészének, és ha a szénhidrogén-kémiai kutatások hazai jelentősége valóban nagy, ez az Intézet részéről indokolja az áldozatot. Meg kell azonban állapítanunk, hogy ez a kép ma már közel sem olyan világos, hiszen a következő tervperiódus feladatai és lehetőségei még csak főbb körvonalakban alakultak ki. Ennek megfelelően elképzelhető, hogy bizonyos, e témakörbe vágó megbízásos munkák vállalására is kényszerülni fogunk.

Az ötödik feladatban két olyan témacsoportot rögzítettünk, amelyek kutatását ebben a formában csak az adott tervidőszakra kontempláltuk. Ezek a kutatások részben már befejeződtek, részben pedig a következő tervidőszakban átnőnek az izotópok előállításával összefüggő munkákba.

A következőkben a kutatások értékelését nem osztályonként, hanem feladatonként összegezzük. A hivatkozott közlemények kiragadottak, és kizárólag az egyes eredmények részleteinek megismerését hivatottak segíteni.

* A Kémiai Tudományok Osztálya 1975. április 22-i ülésére készült tájékoztató alapján.

1. RADIOAKTÍV ANYAGOK ELŐÁLLÍTÁSI ÉS TISZTÍTÁSI MÓDSZEREINEK KUTATÁSA

E feladat lényegében azt a tudományos hátteret hivatott biztosítani, amelynek révén Magyarországon a sugárzó anyagok előállítása folyik, ami viszont az izotópok hazai alkalmazásának előfeltételeit teremti meg. A feladat a kiemelt kutatási főirányok és célprogramok közül többel szorosan kapcsolódik: az izotópok gyógyászati alkalmazásával kapcsolatos, az Egészségügyi Minisztérium gondozásában álló kutatási főiránnyal, a „Bioszféra védelme" c. akadémiai kutatási főiránnyal, valamint — lazábban — a Petrolkémiai Központi Fejlesztési Program kutatási célprogramjával.

A tervidőszakban végzett munka egyaránt tartalmaz alap-, alkalmazott és fejlesztési kutatásokat. Igen jelentősnek tartjuk azt, hogy több alapkutatási munka felépítményeként gyakorlatilag közvetlenül hasznosított fejlesztési eredmény született, ami e kutatások vertikalitását bizonyítja.

1.1. *Szintetikus szervetlen ioncserélőkkel kapcsolatos vizsgálatok*

A beszámolási időszakban sikerült a cérium-foszfát, cérium-tellurát, titán-tellurát, cirkónium-tellurát, illetve ón-oxidhidrát szintetikus ioncserélők előállítását eredményező módszert kidolgozni [2].

Az anyagszerkezetre vonatkozó klasszikus analitikai, valamint termogravimetriai vizsgálatok eredményei alapján tisztáztuk az egyes vegyületek pontos összetételét, röntgendiffrakciós vizsgálatokkal pedig a kristályos szerkezetű cérium-foszfát, arzenát, tellurát, illetve titán-tellurát legfontosabb kristálykémiai paramétereit.

Infravörös színképek alapján megállapítottuk, hogy a cirkónium-foszfát főleg kétszer, míg a cérium- és króm-foszfát egyszer protonált foszfato-csoportokat tartalmaz [3].

Az ioncserélő tulajdonságokat egyértékű kationokkal vizsgálva megállapítható volt, hogy az egyes kationokkal szemben mutatott szelektivitás a hidratált ionrádiuszok növekedésének sorrendjében csökken.

Az ionizáló sugárzásoknak a vegyületekre gyakorolt hatását vizsgálva megállapítottuk, hogy 10^3 Mradnak megfelelő γ-dózis hatására az amorf anyagok kimutatható károsodást illetve szerkezeti változást nem szenvedtek. A kristályos anyagok vizsgálata során a cérium--arzenátnál kristályszerkezeti módosulást észleltünk, ezt azonban kémiai változás nem kísérte. Cérium-foszfát esetében a besugárzás hatására a vegyület teljes elbomlását tapasztaltuk [4, 5].

1.2. *Komplex egyensúlyok tanulmányozása*

Az indium-tartarát komplexek protonálódási egyensúlyait ioncserés módszerrel vizsgálva meghatároztuk az egyes specieszekre vonatkozó stabilitási állandó értékeit.

Tetrakva-μ-dihidroxi-diréz(II) komplexek vizsgálata során megállapítottuk, hogy a dihidroxo-dimer egzisztenciatartományának megfelelő fémion-koncentrációnál a réz(II)--hidroxid csapadék kiválása is megkezdődik. Potenciometrikus vizsgálatok alapján kimutattuk, hogy az oligomerizáció szerves komplexképzők jelenlétében is fellép, és vegyes ligandumú hidroxi-dimerek keletkeznek.

A di-μ-hidroxo-bisz-kadmium modell segítségével igazoltuk, hogy a két magvú komplex stabilitási állandója megoszlásos módszerrel meghatározható [6].

Cinknek litium-nitrát — ammónium-nitrát, illetve kálium-tiocianát — ammónium-tiocianát eutektikum és Amberlite LA-2 folyadékfázisú anioncserélő közötti megoszlásának vizsgálatával és új számítási módszer kidolgozásával meghatároztuk a cink tiocianato komplexeinek stabilitási állandóját. Az irodalmi adatokkal való összetevésből kitűnt, hogy a sóolvadék-fázisból végzett ioncsere alkalmas módszer komplexképződési állandók meghatározására.

Behatóan vizsgáltuk terbiumnak eutektikus sóolvadék és dekalinban oldott szolvensek: di(etil-hexil)-foszforsav, tributil-foszfát, trifenil-antimon-oxid, tenoil-trifluor-aceton, 2,2'--dipiridil és 1,10-fenantrolin közötti megoszlását. A tenoil-trifluor-acetonnak dipiridillel, illetve fenantrolinnal való kombinációja a megoszlási hányadosra erős szinergikus hatást gyakorolt; a többi oldószerpár kisebb mértékben antagonisztikusan viselkedett [7].

Az extrakció mechanizmusára vonatkozóan kimutattuk, hogy az szolvatálódás útján megy végbe, amelyre külső szféra típusú specieszek keletkezése jellemző.

1.3. *Radioaktív termékek előállítási módszereinek fejlesztése*

Magnézium-tellurát alkalmazásával új eljárást dolgoztunk ki a ^{131}I szárazdesztillációs úton történő kinyerésére [8]. Ugyancsak ezzel a módszerrel, magnézium-uranát célanyagból hasadvány radioizotópokat, elsősorban radiojódot állítottunk elő.

Sikerrel alkalmaztuk a heterogén izotópcserén alapuló módszert alkil-jodidok radiojóddal történő jelzésére. Eljárást dolgoztunk ki 1-fenil-2,3-dimetil-5-pirazolon, illetve koleszterin jelzésére különböző tömegszámú jódizotópokkal.

Részletesen foglalkoztunk a radioaktív Yb-citrát, Yb-dtpa, Sm-dtpa és Sm-edta komplexek előállításával. Több módszerrel vizsgáltuk e komplexeket, meghatároztuk az egyes specieszek egzisztenciatartományát, majd külső intézményekkel (Semmelweis Orvostudományi Egyetem II. Belklinika, Országos Onkológiai Intézet stb.) együttműködve az említett vegyületekkel kliniko-farmakológiai vizsgálatokat végeztünk.

Új eljárást dolgoztunk ki $^{99}Tc^{m}$ radioizotópnak ^{99}Mo-ból való kinyerésére. A kialakított szárazdesztillációs módszerrel új célanyag (magnézium-molibdenát) megválasztásával technéciumnál mintegy 60%-os kitermelést értünk el. Sikerrel oldottuk meg a hedspa, edta, dtpa, innozitol-Na-hexafoszfát és a citromsav $^{99}Tc^{m}$-mel való jelzését.

Kifejlesztettük az IrS-23H típusú, és az ^{192}Ir izotópot tartalmazó gömb alakú, radiográfiai célokat szolgáló zárt sugárforrás előállítását lehetővé tevő módszereket. Az utóbbinál kialakított eljárás alkalmazásával ^{60}Co-nal töltött zárt forrásokat is előállítottunk ún. „utántöltéses" nőgyógyászati besugárzó berendezésekben történő alkalmazásra.

Tisztáztunk néhány, a ^{90}Sr és/vagy ^{147}Pm izotópokat tartalmazó fénygerjesztő sugárforrások előállítási módszerével kapcsolatos alapvető paramétert, mint pl. a fényintenzitás változása a sugárzás fajtája és energiája függvényében, és sikerrel oldottuk meg a ^{85}Kr és ^{125}I töltésű zárt sugárforrás, valamint a $^{99}Tc^{m}$ szimulátor sugárforrás előállítását.

Folytattuk az Intézet hagyományos tevékenységi körébe tartozó jelzett szerves vegyületek szintézisét és szintézismódszereik fejlesztését. Konkrét igények alapján éves átlagban 10—15, hazai viszonylatban új jelzett vegyület szintézismódszerét dolgoztuk ki. A témacsoport keretében állítottuk elő pl. az MTA megbízásából Szent-Györgyi Albert professzor részére a β-metil-kroton-aldehidet, valamint a β-metoxi-krotonaldehidet is.

Vizsgáltuk a hordozómentes tríciummal végzett katalitikus hidrogénezési reakciókban a tríciumgáz és az oldószer között lejátszódó, radiokémiai szempontból káros izotópcserereakció szerepét és mechanizmusát. Az oldószer és tríciumgáz között számottevő izotópcserét nem észleltünk, viszont az oldószer és a telítetlen szubsztrátum között közvetlen hidrogénátviteli reakciót valószínűsítettünk. A kapott eredményeket eredményesen hasznosítjuk a tríciummal jelzett vegyületek előállításakor a termékek radiokémiai paramétereinek javítására is [9].

1.4. *Radioaktív hulladékok feldolgozási módszereinek fejlesztése*

A tervidőszakban olyan bepárlási módszert dolgoztunk ki, amely az atomerőművek nagyobb szennyvíz-mennyiségeinek gazdaságos és biztonságos besűrítésére alkalmas. Az új eljárásnál a szennyvíz bepárlása zárt tartályban a folyadék felületére fúvatott forró levegővel történik. A bepárlandó szennyvizet a párolgás ütemében adagoljuk a tartályba. A tartályból kilépő levegő páratartalmát hűtőben kondenzáltatjuk, a kondenzátumot elvezetjük, a hideg levegőt pedig hőcserélőben felmelegítve zárt rendszerben, folyamatosan visszavezetjük a tartályba. A besűrítő tartályban a betöményedett oldat, nagyobb sűrűségénél fogva, lefelé áramlik, s egy idő után a tartály alján megindul a kristálykiválás. Végül is a berendezés sűrű sókoncentrátummal telik fel; ezzel a tartály, mint bepárló berendezés, befejezi működését, további szerepe a szilárd anyag tárolása [10].

Elméleti megfontolások alapján levezettük a forró levegős bepárló technológiai tervezésének alapegyenletét, amellyel az elpárologtatási teljesítmény a különböző üzemviteli paraméterek alapján megfelelő pontossággal számítható.

A bepárlással kapcsolatos kísérletek előbb laboratóriumi, majd félüzemi berendezéssel folytak. Az eljárás szabadalmaztatása Magyarországon megtörtént, és több külföldi államban folyamatban van. Ipari méretű realizálása a Paksi Atomerőműben várható.

A forró levegős bepárló készülékben felhalmozódó sókoncentrátum a tartály korróziós károsodására vezethet. A tárolás teljes biztonsága érdekében ezért az anyagot meg kell szabadítani tapadó víztartalmától, és vízoldhatatlanná kell tenni. Legcélszerűbben ez cementbe való ágyazással történhet. Laboratóriumi forró levegős bepárló készülékünkbe ezért a kristálykiválás ütemében folyamatosan cementet adagoltunk, amely leülepedés után a tartály alján megszilárdult, és a kiváló sókristályokkal együtt betontömböt képezett.

A radioaktív szennyvizek tisztítására használt anion- és kationcserélő gyanták regeneráló oldatai radioaktívak, a kimerült regeneráló oldatokat ezért bepárlással készítik elő a végleges temetésre. A regeneráló oldatok együttes bepárlása csapadék leválására vezet, ezért a bepárlást elkülönítetten célszerű végezni. Munkánk során a savas regenerálás körülményeit vizsgálva megállapítottuk, hogy a salétromsavas regeneráló oldat bepárlása nem jelent számottevő korróziós veszélyt a nemesacélból készült bepárlóra, azonban a nitrátionok egy része bepárlás közben nitritté alakul, ennek következtében a dekontaminációs tényező romlik,

sőt robbanásveszéllyel is számolni kell. Ha a salétromsavat sósavval helyettesítjük, a korrózió mértéke 2—3 nagyságrenddel növekszik, ugyanakkor a dekontaminálási tényező számottevően nem változik. Mindezek alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy a kationcserélőket nátrium-klorid oldattal célszerű regenerálni.

A detergensek befolyását radioaktív szennyvizek tisztítására részben az ioncserélő oszlopok, részben pedig a porított ioncserélő gyantákból feliszapolással képzett szűrőfelületek üzemeltetési körülményei között vizsgáltuk. Az előbbi vizsgálatokra Fe^{3+}-, az utóbbiakra Sr^{2+}-, Cs^{+}- és I^{-}-tartalmú oldatokat használtunk.

Megállapítottuk, hogy az ioncserélő oszlopok kapacitása a detergensek hatására romlik, részben a gyanta és a detergens, részben pedig a cserélendő ion és a detergens kölcsönhatása következtében. Laboratóriumi méretű oszlopunk ioncserélő kapcitása Fe^{3+}-ra 10%-kal csökkent, ha a tiszta Fe^{3+}-tartalmú oldat átbocsátása előtt a gyantát 0,1% detergenst tartalmazó vízzel kezeltük, majd azt a permanganat-fogyasztás megszüntéig kimostuk. Ezzel szemben 25%-kal lett kisebb az oszlop kapacitása, ha a detergenst a Fe^{3+}-t tartalmazó oldathoz adtuk. A dekontaminálási faktor egyik esetben sem csökkent 10^3 alá.

Poralakú NH_4^+-, illetve OH^--formájú őrölt gyantákból kialakított szűrőfelületen ^{85}Sr-, ^{137}Cs- és ^{131}I-ra a dekontaminálási tényező jelentősen kisebb lett, ha az oldatok szappantartalmát különféle detergensekkel helyettesítettük.

A kísérleti eredmények alapján azt a következtetést vontuk le, hogy a szappantartalmú és a szintetikus detergenst tartalmazó szennyvizeket külön célszerű kezelni, és a detergensek megválasztásánál fokozott gonddal kell eljárni.

2. ALKALMAZOTT NUKLEÁRIS MÉRÉSTECHNIKAI ÉS MAGFIZIKAI KUTATÁSOK

A középtávú terv e feladata keretében azon alapkutatási és fejlesztési tevékenységet irányoztuk elő, amelyeket egyrészt az Intézet felszereltsége és műszerellátottsága lehetővé tesz, másrészt, amelyeket a sugárzó anyagokkal végzett munka biztonsága és ellenőrzése feltétlenül megkövetel. Ezekre a kutatásokra fokozottan jellemző, hogy művelésük mértékét a biztosítható financiális keretek és a mindenkori követelmények szabják meg.

2.1. *A γ-kvantumok rugalmatlan rezonanciaszóródásán alapuló magreakciók vizsgálata*

A kutatások célja alapadatoknak (hatáskeresztmetszet, nívóparaméterek) elsősorban radioaktív sugárforrásokkal való meghatározása, másodsorban az időközben ipari és gyógyászati célra beszerzett betatronokkal az aktiválás lehetőségeinek tanulmányozása volt.

A tervidőszakban lényegében lezártuk a radioaktív sugárforrásokkal való gerjesztések vizsgálatát, korszerű félvezető detektor segítségével néhány korábbi mérést pontosítottunk, illetve újabb méréseket végeztünk. Meghatároztuk az $^{115}In^{m'}$ és az $^{107}Ag^{m}/^{109}Ag^{m}$ hatáskeresztmetszetarányokat, és megmértük a $^{176}Lu(\gamma,\gamma')^{176}Lu^{m}$ reakció hatáskeresztmetszetét ^{60}Co, illetve ^{24}Na sugárforrással. Az ilymódon kapott kísérleti adatainkat a gyorsítókkal nyert irodalmi, valamint azá általunk mért (γ, n) reakcióadatokkal összevetve értékeltük a különböző fotoaktiválási módszereket [11, 12].

A ps-ps magok hatáskeresztmetszetére kapott igen alacsony korlát — szembeállítva a többi magnál mért viszonylag magas értékkel — arra utal, hogy a (γ, γ') reakció nagy valószínűséggel egy nukleon gerjesztésével megy végbe.

A tervidőszak végén hozzákezdtünk a (γ, γ') reakció vizsgálatának a 6—11 MeV energiatartományra történő kiterjesztéséhez. A nagy energiájú fotonokat atomreaktorba helyezett céltárgyakban bekövetkező prompt (n, γ) reakciókkal kívánjuk biztosítani. Az eddigiekben próbaméréseket végeztünk a várható effektus becslésére, és az év végéig a fotonforrás kialakítását, valamint a mérőrendszer összeállítását végezzük el.

A gyorsítókkal (betatronokkal) végzett kísérleteink azt mutatják, hogy az eredetileg más célokra készített berendezések magfizikai mérésekre nem alkalmasak, bár ^{115}In, ^{111}Cd és ^{197}Au esetében 6 MeV-nél kisebb energiával is sikerült mérhető izomeraktivitást létrehozni. Lényeges előrelépést csak megfelelő célberendezés, pl. mikrotron tenne lehetővé.

A kutatási eredmények egy része analitikai szempontból komoly érdeklődésre tarthat számot.

2.2. *Nukleáris méréstechnikai módszerek fejlesztése*

Az abszolút aktivitásmérési módszerek fejlesztését, melyet főként korábban végeztünk, lezártuk. A tervidőszakban a ^{14}C abszolút aktivitásmérési eljárását dolgoztuk ki, mely a más témákban használt mérőeszközök kalibrálására szolgál. Megkezdtük olyan levegőszennyezettségmérő berendezés kidolgozását, mely a jelalak-diszkrimináció felhasználásával várhatóan a nagyon kis tríciumkoncentrációk meghatározására is alkalmas lesz [13].

A természetes környezeti tríciumkoncentrációk meghatározási módszereinek fejlesztése keretében először elektrolitikus vízdúsító eljárást, majd nagy mennyiségű szerves anyag oxidálására alkalmas égető berendezést dolgoztunk ki. Az eljárás 200—250 g víz, bor és szerves anyagminták feldolgozását teszi lehetővé; a legkisebb kimutatható tríciumkoncentráció 10 TU. 1975 óta a borok évjárat szerinti tríciumkoncentrációjának meghatározását végezzük a fenti eljárásokkal. Az így nyert adatok a hidroszféra múltbeli trícium-szennyezettségének rekonstruálásán keresztül a felszín alatti vizek kormeghatározásának alapjait képezik.

2.3. *Dozimetriai mérések fejlesztése*

Az Intézet ^{60}Co besugárzó berendezésén végzett besugárzások dózisainak ellenőrzésére továbbfejlesztettük a korábban kialakított oszcillometriás klórbenzolos dozimetriát [14]. A rutinszerű ellenőrzésre jól bevált eljárás fő hátrányát, az ampullák törékenységéből származó problémákat sikerült megoldanunk azáltal, hogy az üvegampullákat műanyag-ampullákkal helyettesítettük. A módszerre szabadalmi oltalmat kaptunk.

Félvezető-detektoros dózisintenzitás-mérőink részletes vizsgálata lehetővé tette, hogy e műszereket ma már rutinszerűen alkalmazzák nemcsak Intézetünkben, hanem más, hazai és külföldi intézményekben [15].

E kutatási és fejlesztési eredmények birtokában a γ-sugárzás alkalmazásakor ma már nincsenek dozimetriai problémáink. A módszereket illetően további feladataink az elektron-, illetve impulzustechnika bevezetésekor, valamint az atomreaktorok dozimetriájával kapcsolatban léphetnek fel.

Ebben a tervidőszakban is folytattuk azoknak az eljárásoknak továbbfejlesztését, illetve olyan új eljárások kidolgozását, melyek a sugárveszélyes munkakörben dolgozók személyi dozimetriai méréseinek megvalósítását szolgálják. A mérési technika fejlesztése érdekében alacsony hátterű mérőhely kialakítását és bemérését végeztük el. A 18 cm vastag vasvédelemben elhelyezett 5" × 5" NaI(Tl) detektor háttér-indexe mindössze 0,315 imp. $min^{-1} \cdot cm^{-3}$.

Ilymódon lehetőséget teremtettünk nagyon kis γ-aktivitások (illetve megfelelő detektorral β-aktivitások) kimutatására, főként az inkorporált radioaktivitás exkréciós elemzésénél.

Kisebb volumenű munkát jelentett a 6 MeV-es betatron sugárzási terének mérése, a személyi dozimetria feltételeinek vizsgálata, továbbá az intézeti termolumineszcens személyi dozimetriai rendszer kidolgozása. Kiegészítésül felkészültünk a lokális β-dózisok termolumineszcens elven alapuló meghatározási módszerek kidolgozására is [16].

A tervidőszak végén kezdtük meg a lágy β-sugárzók (^3H, ^{14}C) belső dozimetriai problémáinak megoldására irányuló esetleges kutatási program előkészítését. A kutatás célja, hogy az exkrétumokból (főként a vizeletből) kinyerhető metabolitok radioaktivitásának mérése alapján következtetni lehessen az inkorporált radioaktív vegyület sorsára, esetleges dúsulására az emberi szervezeten belül, hogy így a szervdózisokat meghatározhassuk. A kezdeti kísérletek eredménye bíztató.

Behatóan foglalkoztunk a laboratóriumokból kibocsátott szennyvizek radioaktív koncentrációjának meghatározására szolgáló módszerek fejlesztésével. A megoldandó feladat egyrészt egyes radioaktív szennyezők (^{90}Sr, ^3H, ^{14}C, radiojodidok, radiotellurok stb.) egyedi elemzési eljárásának kidolgozása, figyelembe véve a szennyvizek speciális kémiai összetételét, másrészt kevert szennyvizek esetén a radioaktív szennyezők zavaró hatásának kiküszöbölése.

A tervidőszakban tisztáztuk a ^3H és ^{14}C rutin folyadékszcintillációs kimutatásának lehetőségeit a mérést befolyásoló kémiai és radioaktív szennyezők jelenlétében, és megvizsgáltuk a hagyományos roncsolási és égető eljárások alkalmazhatóságát a szennyvizek ^3H és ^{14}C tartalmának homogén és tiszta vízzé, illetve szén-dioxiddá történő átalakítására. Az elért eredmények alapján komplex vizsgálati módszert dolgozunk ki az intézeti szennyvizek elemzésére.

2.4. *Radioaktív készítmények minőségellenőrzési módszereinek fejlesztése*

A tervidőszakban kifejlesztett új radioaktív készítmények stabilitását, a stabilitást befolyásoló tényezőket vizsgáltuk, és kidolgoztuk az új termékek minőségvizsgálati módszereit [17]. Elsősorban a $Na^{125}I$ és $Na^{131}I$ oldatokat tanulmányoztuk, és megállapítottuk, hogy a magnézium-tellurátból szárazdesztillációval készített termékek stabilitása jobb a hagyomá-

nyos (nedves) desztillációval készítettnél. Hasonló vizsgálatok vannak folyamatban a $^{99}Tc^{m}$ vegyületekre vonatkozóan is.

A radioaktív gyógyszerek közül a $Na^{131}I$ tellur-szennyezettségének kimutatására szolgáló optikai spektroszkópiai eljárás mellett főként a $^{99}Tc^{m}$-edta, dtpa, hedspa és kolloid, továbbá a ^{99}Mo-$^{99}Tc^{m}$ cirkónium-oxidhidrát töltetű kromatográfiás generátor tisztaságvizsgálati módszereit dolgoztuk ki.

3. IZOTÓPALKALMAZÁSI KUTATÁSOK

Az e feladat keretében végzett kutatás az Intézet tevékenységének egyik legfelelősségteljesebb, egyben legtöbb kooperációt kívánó része, amely rendkívül szerteágazó munkát foglal össze.

Az elvégzendő munka ütemezésére a tervidőszakban és azt megelőzően néhány minisztérium, illetve főhatóság (Kohó- és Gépipari Minisztérium, Építésügyi és Városfejlesztési Minisztérium, Országos Vízügyi Hivatal) keretében izotópalkalmazási célprogram készült, amelyet nagyobb iparvállalatokkal kötött szerződéseink egészítettek ki, illetve töltöttek meg konkrét tartalommal.

E célprogramok és keretszerződések jelentőségét ugyan nem lehet túlbecsülni, de megítélésünk szerint időszerűvé vált a még átfogóbb koordinálás, amelyben az élemiszergazdaság és a gyógyászati izotópalkalmazás is fontosságának megfelelő súlyhoz juthat. Szellemi és műszaki adottságai folytán az Intézet ebben a formában is betölthetné az izotópalkalmazási feladatok országos bázisintézményének funkcióját, beleértve a kutatások összefogását, összehangolását, és tekintélyes részt vállalhat a közvetlen kutatási és fejlesztési feladatok végrehajtásában, ha erre megbízást kap.

3.1. *Nukleáris elektronikai berendezések szabályozástechnikai alkalmazása*

A nukleáris folyamatérzékelőn tágabban a radioaktív sugárforrás — kölcsönhatási folyamat — detektor összeállítást értjük, szűkebben a sugárzásdetektort a saját feszültségellátó és elektronikus impedanciaillesztő rendszerével, valamint a környezeti behatások ellen védelmet biztosító tokozásával együtt. Munkánk arra irányult, hogy az általunk készített, az iparban nagyszámban felszerelt izotópos mérőberendezés folyamatérzékelő egységei korszerű kivitelben, magas műszaki színvonalon készüljenek [18, 19].

A relés és a mérsékelt pontosságú folyamatos működésű berendezéseknél alkalmazott, egységesített tokozású GM-számlálócsöves detektoroknál a megbízhatóság növelése érdekében áttértünk az $5 \cdot 10^{10}$—10^{11} impulzus élettartamú, korszerű típusok alkalmazására. A relés műszerek folyamatérzékelőjét a feszültségellátás és a jeltovábbítás szuperpozíciójával kétvezetékes rendszerben alakítottuk, melynek külön előnye, hogy egymással felcserélhetők. A GM-csöves folyamatérzékelőkben alkalmazott elektronikus egységeket integrált áramkörök alkalmazásával alakítottuk ki. A tervperiódusban az említett típusokból többszáz darabot készítettünk és szereltünk fel különféle üzemekben.

Előzetes laboratóriumi kísérletek és mérések alapján a mérendő sugárzás fajtája szerint több változatban dolgoztunk ki szcintillációs számlálóval működő folyamatérzékelőt, melyek a következők:

- egyszerű kivitelű γ-sugárzás-detektor $\varnothing$ 25×25 mm-es NaI(Tl) kristállyal, relés műszerek működtetésére;
- nagy érzékenységű γ-sugárzás detektor $\varnothing$ 40×40 mm-es NaI(Tl) kristállyal az ipari ratemeterrel való alkalmazáshoz;
- β-sugárzás-detektor $\varnothing$ 40×2 mm-es NaI(Tl) kristállyal, 10^5 részecske/s sebességű mérésekhez;
- lassuneutron-detektor $\varnothing$ 44×3 mm-es lítiumüveg szcintillátorral, ipari nedvességmérőkben történő alkalmazáshoz.

Megkezdtük olyan szcintillációs számláló kísérleti vizsgálatát, amelyben fotoelektronsokszorozócső helyett félvezető fényérzékelő (fényellenállás, fotodióda, fotoelem) végzi a fénysugárzás—villamosjel konverziót. Vizsgáltuk az áramüzemmódban működő félvezető fényérzékelők hőmérsékletfüggésének a működésre és a küszöbérzékenységre gyakorolt hatását. A folyamatban levő kísérletek a hőmérsékletfüggés csökkentésére és a jel/zaj viszony javítására irányulnak.

Az ipari vastgaságmérők detektorigényeinek kielégítésére vizsgálatokat kezdtünk korszerű ionizációs kamrás folyamatérzékelő kidolgozása érdekében. Elkészítettünk egy síkelektródos, planparallel elrendezésű ionizációs kamrát, és megvizsgáltuk alapvető paramétereit. Kísérleteket végeztünk ^{147}Pm, ^{85}Kr, ^{204}Tl, ^{90}Sr β-részecskéket, valamint ^{244}Cm és ^{241}Am lágy

γ-sugárzást emittáló sugárforrásokkal. A sugárzást levegő-, argon- és kriptontöltésű ionizációs kamrákkal mértük. A kísérleti eredmények alapján készülő, korszerű elektronikus egységekkel illesztett, gyakorlatilag végtelen élettartamú ionizációs kamrát papír, csiszolópapír, műbőr, alumíniumfólia, síküveg és acéllemez vastagságának mérésénél alkalmaztuk. A folyamatban levő kísérletek a paraméterek optimálására irányulnak.

A röntgenfluoreszcenciás mérőmódszer vizsgálata terén egyik célunk a fotográfiai anyagok ezüsttartalmának meghatározásával kapcsolatos, az előző tervperiódusban megkezdett kutatás lezására volt. Az általunk kidolgozott változtatható geometriájú mérési összeállítás lehetővé tette a geometria hatásának, a telítési rétegvastagságnak, illetve a fluoreszcencia szögfüggésének vizsgálatát filmmintáknál, fotográfiai papíroknál és különböző koncentrációjú ezüsttartalmú oldatoknál. A munkák eredményeként ellenőrzési célra röntgenfluoreszcens mérési elvű ezüstmeghatározó berendezést helyeztünk üzembe.

Az izotópgerjesztésű röntgenfluoreszcens analitika ipari alkalmazása során ércporok réz-, vas- és mangántartalmát határoztuk meg. Tanulmányoztuk a szelektív szűrők alkalmazási problémáit és a gerjesztési hatásfok szemcsemérettől való függését. A kísérleti munkát β- és lágy γ-gerjesztéssel, valamint proporcionális számláló alkalmazásával kiterjesztjük a kis rendszámú elemek (Ca, Al és Si) röntgenfluoreszcenciájának vizsgálatára is.

A tervperiódusban β-reflexió analitikai alkalmazása terén a rétegvastagság (bevonatvastagság) mérésével és szén hamutartalmának meghatározásával foglalkoztunk. Mindkét témában sikereket értünk el, ami már iparilag is realizálódott. Ugyancsak eredményesen zárult a már említett lassúneutron-detektor ipari nedvességmérőkben való felhasználására irányuló fejlesztési tevékenység. A tervperiódusban több mint 10 neutronmoderáción alapuló ipari nedvességmérőt helyeztünk el az ipar különböző területein.

A γ-reflexiós üzemi analitika területén az előző tervperiódusban kidolgozott szénhamutartalom-mérési módszerek „on line" és szakaszos üzemi alkalmazásával foglalkoztunk. Mindkét mérési módszerhez ^{241}Am lágy γ-sugárzásával működő berendezéseket fejlesztettünk ki. „On line" alkalmazásra az egyik hőerőműben egyszerre 8 készülékkel folytattunk kísérleteket, melyeket a széntároló bunkerok és közvetlenül a kazánokat tápláló szénőrlő malmok közé építettünk ne. Az eredményesen működő készülékek lehetővé teszik a kazánüzem irányítását, a szén időszakos minőségromlása által okozott gőztermelés-ingadozások támasztó olajtüzeléssel való eliminálását. Szakaszos üzemű, hordozható kivitelű, telepes működtetésű készülékünk legnagyobb előnye, hogy szénfalon történő mérésekre is alkalmas, így közvetlenül a bányaüzem irányításánál, a feltárási szakaszok kijelölésénél használható.

A környezetvédelem terén kísérleteket végeztünk porkoncentráció mérésére alkalmas, elektronbefogás elvén működő izotópos aeroszól detektor létrehozására. 5 mCi ^{14}C zárt sugárforrással működő detektort terveztünk és készítettünk. A kísérletek során állandó aeroszólkoncentráció mellett az e célra szerkesztett ionizációs kamra detektor-érzékenység változását vizsgáltuk a tápfeszültség és a levegő áramlási sebessége függvényében. A témát üzemi kísérletekkel folytatjuk.

Az előző tervperiódusokban végzett előkészítő tevékenység alapján egységes ipari nukleáris mérőrendszert dolgoztunk ki. Alapvető célul olyan univerzális központi elektronikus mérőkészülék kifejlesztését tűztük ki, melynek segítségével az iparban előforduló nukleáris elvű mérési és szabályozási feladatok legnagyobb része egyetlen készüléktípussal és hozzátartozó detektorsugárforrás tartozékrendszerből optimálisan kialakított mérőszakasszal oldható meg. A TSM—1 típusból továbbfejlesztett TSM—11 jelű berendezésben közepes és lassú sebességű jelfeldolgozáshoz használható ratemeter szerepel, melynek digitális kimenete és kettős határértékjelző áramköre is van. Az integrált áramkörös központi mérőkészülékhez korszerű ellenőrző segédkészülék is tartozik, melyet hibameghatározásra is lehet használni. A készüléktípusból az elmúlt néhány évben mintegy 100 db épült, melyek üzemi alkalmazásával sűrűségmérési, szintmérési, nedvességmérési, teltség mérési és vastagságmérési feladatokat oldottunk meg.

Azon feladatokhoz, melyeknél a TSM—11 univerzális ratemeter nem használható, további mérőkészüléket is kifejlesztettünk. A β- és γ-sugárzással működő vastagságmérő család központi mérőkészüléke az IVM—72 típusú integrált áramkörös elektrométer, mely a vastagságmérés területén tekinthető univerzális mérőberendezésnek. Az alkalmasan megválasztott sugárforrás — ionizációs kamra detektor összeállítások változtatásával a készülék minden ipari vastagságmérési területen alkalmazható. A készülék belső elektronikus linearizáló rendszerére szabadalmat is kértünk.

Az üzemlaboratóriumi és terepi mérésekhez számláló típusú mérőkészüléket fejlesztettünk ki. A tervperiódusban számlálóinkkal talajsűrűség- és talajnedvességmérést, β-reflexiós hamutartalommérést, rétegvastagságmérést és porok nedvességtartalmának mérését végeztük.

Az egyszerűbb szintjelzési feladatok megoldására dolgoztuk ki a hatcsatornás, univerzális szintjelző berendezést, melynek műszaki újdonsága a már említett kétvezetékes detek-

tor-csatlakoztatás. A készülékcsaláddal nagy számban létesítettünk β- és γ-sugárforrásokkal működő szintjelzőket az ipar legkülönfélébb területein.

3.2. *Nyomjelzéstechnikai módszerek korszerűsítése*

Új számítási programokat dolgoztunk ki a nyomjelzéstechnika következő műszaki alkalmazásaihoz:

— áramlási vizsgálatok (tartózkodási időeloszlási függvények és különféle áramlási jellemzők számítása, konvolúciós számítási program a műveleti egységek áramlástani modellezésére);

— keverési folyamatok vizsgálata (keverékek homogenitási fokának meghatározása a minták aktivitásának szóráselemzésével);

— őrlési vizsgálatok (szemcseméret-eloszlási függvények számítása, ezek értékelése az RRB-függvénnyel való összehasonlításban, a kísérleti hibák meghatározása);

— aeroszólokkal kapcsolatos kutatások (centrifugális és ultracentrifugális aeroszólspektrométerben a szemcsék méretének és méreteloszlásának számítása a készülék méretei és üzemeltetési paraméterei, valamint a frakciók aktivitása alapján);

— kopás és elektromos erózió vizsgálata (a hígításos analízis eredményeinek számítása és statisztikai ellenőrzése);

— lyukkristályos sorozatméréseknél a minta térfogatával változó geometriai hatásfok figyelembevétele.

Részt vettünk a Gamma Művek által kidolgozott 6 csatornás nukleáris mérő- és adatrögzítő berendezés prototípusának fejlesztésében, mellyel a jelzőanyag áthaladása a vizsgált rendszer különböző pontjain egyidejűleg követhető, és a folyamatosan ismétlődő impulzusszámlálások eredményei lyukszalagon állnak rendelkezésre, számítógépes értékelésre közvetlenül alkalmas formában.

3.3. *Ipari radiográfiai és sugártechnikai módszerek fejlesztése*

A pontszerű lágy γ-sugárforrásokkal készült radiográfiai felvételeken a hibakimutathatóság határait ^{170}Tm és ^{75}Se izotóppal, könnyűfém modell-abszorbenseken (alumínium nyílászáró szerkezetek) tanulmányoztuk. A lágy γ-sugárzó izotópok viszonylag kis dózisállandói miatt a röntgenfelvételekhez hasonló hibakimutathatósági értékeket csak aránytalanul hosszú (gazdaságtalan) expozíciós idők árán lehetett elérni. Ezen sugárforrások ezért csak a röntgengépek által megközelíthetetlen pozíciókban alkalmazhatók eredményesen.

Meghatároztuk a max. 6 MeV energiájú betatron optimális felvételtechnikai körülményeit. A mesterséges hibák felismerhetőségét a szabványos hazai felismerhetőséggel hasonlítottuk össze, és igen jó (0,3% körüli) értékeket kaptunk. Ugyanakkor nagyintenzitású ^{60}Co sugárforrásoknál a hibafelismerhetőség 100 mm vastag abszorbensek esetében 1%, de növekvő rétegvastagsággal rohamosan romlik. Radiográfiai szempontból a kétfajta sugárzás elsősorban a belső szóródás tekintetében különbözik egymástól. A betatronnál, a nagyobb energia miatt, a sugárzás belső szóródása kisebb. A centrális projekció és a pontszerű forrásméret következtében a hiba élesebb kontúrral rajzolt, és felnagyított képen felismerhetősége jobb. Mindezek alapján nagy öntvények vizsgálatához nagy aktivitású ^{60}Co defektoszkópok helyett gyorsítóberendezés (mikrotron) beszerzés javasolható.

Olyan távműködtetésű, mechanizált defektoszkópok kialakítására törekedtünk, melyekkel az ellenőrzés folyamata lényegesen meggyorsítható, munkaigényessége csökkenthető, a hiba felismerhetősége javul, és a kezelőket érő sugárterhelés csökken. Ez irányú tevékenységünk még a tervidőszak előtt megkezdődött, és eredményeként négy éve üzemel az iparban egy célberendezésünk a nagynyomású reaktorcsövek ellenőrzésére; pneumatikus működésű, hordozható radiográfiai készüléktípusokból pedig 15—20 van használatban különböző vállalatoknál.

A középtávú terv keretében háromféle önjáró γ-defektoszkóp fejlesztését fejeztük be a marginális kőolaj- és gáz-távvezetékek építése, illetve a petrolkémiai fejlesztési program szükségleteinek kielégítésére [20]. A három készülék a Barátság-II, a magyar—szovjet etilén-, illetve a az orenburgi távvezeték igényeinek megfelelően 600 mm, 250—800 mm, illetve 800—1500 mm átmérőjű csövek hegesztési varratainak vizsgálatára alkalmas. Típusról-típusra javítottuk a készülék működési paramétereit, a sugárvédelmet, az akkumulátorok egyszeri feltöltésével elérhető hatótávolságot, a hideg- és melegtűrést, valamint a meredekségtűrést.

Korszerű paraméterekkel jellemezhető újabb készülékeink elérik, sőt több tekintetben felül is múlják a világszínvonalat képviselő önjáró készülékeket. E berendezésekkel eddig 150 km hosszú csővezetékszakasz minősítése valósult meg.

Megvizsgáltuk az autoradiográfia alkalmazási lehetőségét μm-es mérettartományú részecskék méretének és méreteloszlásának vizsgálatára. A vizsgálatokra ^{192}Ir és ^{110}Ag^{m} ismert méretű és monodiszperz szemcsefrakcióit alkalmaztuk, melyeket Tesla-szikrás elgőző-

lögtetéssel és saját fejlesztésű konifugában történő fajtázással állítottunk elő. A különböző expozíciós idővel készült radiográfiás felvételekről kinagyított foltok átmérőit OPTON TGZ részecskeméret-analizátorral egyenként megmértük, és rendre meghatároztuk az instrumentális képnagyítások mértékét. Azt találtuk, hogy a képnagyítás az expozíciós időtől és ezen belül a részecskék méretétől függ. A valódi szemcseméret számításánál e tényezők hatását kalibrációval tudtuk figyelembe venni. Az eljárást ígéretesnek tartjuk radioaktív kopástermék, vagy a levegőt szennyező szilárd részecskék vizsgálatához, de javítanunk kell a mérés megbízhatóságát. Ezért a radiográfiás kép elmosódó kontúrjaiból származó bizonytalanságot a jövőben mikrodenzitométeres méréssel kívánjuk kiküszöbölni.

Az Intézet K–120 típusú ^{60}Co besugárzó berendezése eredetileg csak kísérleti célokat szolgált. A tervidőszakban a berendezés hatásfokát sikerült jelentősen javítanunk. Rendszeresen végzünk besugárzásokat mind kutatási, mind félüzemi célra.

Jelentős szerepünk van a UNDP támogatásával Debrecenben létesülő sugársterilező objektum előkészítésében, tervezésében, beruházásában stb.; üzembehelyezésre várhatóan 1977-ben kerül sor.

A tervperiódusban a nagy sugárforrások átszerelése rutinfeladattá vált; mintegy 15 kísérleti, félüzemi besugárzó berendezésben és teleterápiás kobaltágyúban került rá sor. Az átszerelt aktivitás mintegy 100 000 Ci volt.

3.4. *Biológiailag aktív anyagok jelzése és alkalmazása*

E területen önállóan, illetve kooperációban számos vizsgálatot végeztünk a biológiailag aktív szerves vegyületek jelzése és alkalmazása területén.

Receptor-kutatásokhoz kapcsolódva kidolgoztuk különböző peptidhormonok (Angiotensin II., α-MSH, ACTH, 8-Lys-Vasopressin, 8-Orn.-Vasopressin) jelzését ^{3}H-mal. Részt vettünk (hazai és külföldi kutatóhelyekkel együttműködve) a jelzett anyagok segítségével végzett hormonhatás-mechanizmus vizsgálatokban. A témát művelő kutatócsoport 1973-ban az Intézetből kivált, így e vizsgálatokat 1973-ban lezártuk, a peptidhormonok jelzésében azonban kooperáció keretében továbbra is részt veszünk.

A gyakorlatban széles körben használt „Buvinol" nevű gyomirtó hatóanyagának, a 2,4,5-triklór-fenoxi-etanolnak az aromás gyűrűben és az oldalláncban végzett ^{14}C-gyes jelzésével, valamint talaj-, illetve növényi metabolizmusának vizsgálatával, kooperációs kutatás keretében igazoltuk, hogy a hatóanyagból sem a növényekben, se talajban nem képződik a teratogén hatású 2,3,7,8-tetraklór-dibenzo-dioxin. A vizsgálatokat az érdekelt iparvállalat kezdeményezte és szervezte.

Előállítottuk a ^{14}C-gyel jelzett Witavax nevű fungicidet, és vizsgáltuk annak metabolizmusát. További kooperációs kutatások a Nehézvegyipari Kutató Intézettel és az üzemekkel együttműködve folyamatban vannak.

Növényi hormonszerű anyagok, illetve regulátorok metabolizmusának vizsgálata terén saját kutatásokat is végeztünk. Ezek keretében vizsgáltuk különböző növényi hormonszerű anyagok: pl. klór-kolin-klorid (CCC), 6-metiluracil, benzimidazol származékok, illetve regulátorok metabolizmusát, valamint ezen anyagoknak a növényi fehérje-szintézisre kifejtett hozamnövelő hatását. Ezek a vizsgálatok hozzájárultak a „Plantprotam" nevű levélfehérje-dúsító szer kidolgozásához, illetve hatásmódjának tisztázásához. Eredményeink továbbfejlesztése alapján reményünk van egyéb levélfehérje és a szemestakarmányok mag-fehérje szintézisének fokozására alkalmas szerek kifejlesztésére is.

A CCC perzisztenciájára vonatkozó ellentmondásos irodalmi adatok miatt jelentős eredménynek érezzük azt, hogy izotópos nyomjelzéses vizsgálataink szerint vizes közegben, mikroorganizmusok hatására, a CCC igen gyorsan szén-dioxidig lebomlik.

Úgy gondoljuk, hogy ezek a részben kooperációban, részben saját kezdeményezésre végzett kutatások jelentős szerepet játszanak abban, hogy a mezőgazdaság kemizálásában felhasznált anyagok metabolizmus-vizsgálata hazánkban megindulhatott, ezzel is elősegítve az önálló szerkutatások eredményes megindítását, illetve végzését.

1973-ban kezdtünk foglalkozni a prosztaglandinok radioizotópos (tríciumos) jelzésével. A megfelelő pozíciókban acetilén-, illetve olefinkötést tartalmazó, 20 szénatomszámú, többszörösen telítetlen zsírsavak szintézise és bioszintetikus PG-vé alakítása révén a PGE_2 és PGE_1 különböző radioizomerjeit állítottuk elő [21, 22]. Ezekből a jelzett E-típusú prosztaglandinokból megoldottuk az F, A, illetve B típusú PG-k előállítását és vékonyréteg-kromatográfiás tisztítását. Az F-típusú termék tisztításakor a keletkező két (α- és β-típusú) epimer szétválasztását is sikerült megoldanunk.

A fenti szintézismódszer átalakításával kidolgoztuk az irodalomból eddig ismeretlen 5,6-dehidro-PGE_2, valamint prekurzorai totálszintézisét. Szintetikus és műszeres analitikai eljárásokkal elvegeztük a kapott új termék szerkezetbizonyítását. A dehidroprekurzor zsír-

savak tríciumgázzal történő részleges hidrogénezésével nagy moláris aktivitású (20—30 Ci/mmól), négy kettőskötést tartalmazó, 20 szénatomszámú zsírsavakat (arachidonsav-5,6-^{3}H) állítottunk elő, amelyeket bioszintetikus úton sikeresen prosztaglandinokká lehetett alakítani.

A munka jelentős eredménye, hogy az 5,6-dehidro-arachidonsav dehidro-PG-vé alakítása után a kapott új dehidro-PG-származékot sikerült az endogén PG-októl vékonyréteg-kromatográfiával elválasztani, így az új dehidro-származék biológiai hatástani vizsgálatok céljaira is hozzáférhetővé vált, egyben a dehidro-prosztaglandin szelektív katalitikus tríciumozásával radiokémiai szempontból az eddig legjobb prosztaglandin-jelzési módszert dolgoztuk ki.

A bioszintetikus munkákat a Chinoin Nagytétényi Gyáregységének Biokémiai Csoportjával együttműködve végeztük.

3.5. *Új radioaktív gyógyszerek bevezetése*

Megfelelő paraméterekkel rendelkező ^{169}Yb-dtpa készítménnyel intravénás adás mellett végzett eloszlási vizsgálatokkal meghatároztuk a plazmából történő elimináció biológiai felezési idejét és a kritikus szervek retencióját. Kliniko-farmakológiai vizsgálatokban tisztáztuk a komplex fontosabb farmakológiai jellemzőit, a felszívódás mértékét a gerinccsatornából és az agykamrából, valamint a cerebrospinális folyadék eliminációját.

Megállapítottuk, hogy a komplex a choroid plexusban nem halmozódik, és így alkalmazásával hátsó agytumorok is kimutathatók.

A ciszternográfiás vizsgálatok során sikerült a hidrocephalusos betegeket tipizálni; az eddig használt nem izotópos módszerekkel szemben ez a vizsgálati eljárás pontosabb, és a beteg számára kisebb megterhelést jelent.

4. SZÉNHIDROGÉNKÉMIAI KUTATÁSOK

Szénhidrogénkémiai kutatásaink több témakör köré csoportosulnak: a szénhidrogének katalitikus és sugárhatás-kémiai reakcióit tanulmányozzuk, valamint e vegyületek előállításával és analitikájával foglalkozunk. E vizsgálatokhoz — amelyek túlnyomó részben alapkutatás jellegűek — jelentős szervezési tevékenység is járul, mert az Intézet a koordinátora a „Szénhidrogénkémiai kutatások" című, MTA főosztályi szinten kiemelt kutatási főiránynak.

4.1. *Heterogén katalitikus szénhidrogénkémiai reakciók vizsgálata*

Az Intézetben 1959 óta folyik a szénhidrogének és fémkatalizátorok közötti kölcsönhatások vizsgálata.

Kísérleteink döntő részét továbbra is hordozómentes fémkatalizátorokon végeztük. Ezek a reális katalizátorokhoz közelebb állnak, mint a fémfilmek vagy egykristályok, ugyanakkor kiküszöbölhető magának a fémnek a katalitikus tulajdonságait gyakran elfedő hordozóhatás. Néhány esetben oxidkatalizátorokon lejátszódó folyamatokat is vizsgáltunk.

A tervidőszakban befejeztük a hattagú szénhidrogéngyűrűk adszorpciós vizsgálatait átmeneti fémeken és oxidjaikon [23, 24]. A molekulák felületi helyszükségletéből kiderült, hogy a ciklohexán egymás melletti két szénatomjával (élével) adszorbeálódik, a benzol adszorpciója viszont síkszerű [25]. Az oxidok adszorpciós szempontból aktív felülete nagyjából a felületen levő fématomok számával vehető arányosnak. Megvizsgáltuk metán és etán adszorpcióját platina- és nikkelkatalizátoron. Sikerült az irreverzibilis és reverzibilis kemiszorpciót egymástól és a fáziszorpciótól különválasztani. Kísérletileg kimutattuk, hogy a ciklohexán adszorpciója endoterm kémiai folyamattal párosul a Ni felületén. Ezeket a vizsgálatainkat réniumkatalizátorra is kiterjesztettük. Termodeszorpciós vizsgálatainkból kitűnt, hogy az adszorpciós rétegben a szénhidrogének mind láncszakadási, mind felépülési reakciókba léphetnek.

Megállapítottuk, hogy króm-oxid katalizátoron a metán, etán és propán deutériumgázzal elsősorban egy hidrogénatomját cseréli ki. Ugyanezen a katalizátoron az etán — majd a bután — dehidrogénezésére jellemző sebességi és adszorpciós állandók kísérleti meghatározása után a kinetikát és mechanizmust számítógépi módszerekkel értékeljük.

Hatszénatomos normál szénhidrogének platinakatalizátoron lejátszódó izomerizálásának vizsgálata a hexatriénig történő lépcsőzetes dehidrogénezés, cisz-transz-izomerizáció és gyűrűzárás lépések igazolásával zárult.

A ciklohexanol átalakulását réz-, nikkel- és platinakatalizátoron vizsgáltuk, hogy megállapíthassuk a poláris hidroxilcsoport hatását a hattagú gyűrű reakcióira. Rézen ciklohexanon keletkezése volt a fő reakció, nikkelen ez a termék tovább dehidrogeneződött fenollá, amelynek hidroxilcsoportja katalitikus hidrogenolitikus reakcióban elég könnyen lehasadt, és benzol képződött. A platina viselkedése ez utóbbi sémát követte, azzal a különbséggel, hogy ez a fém a szénhidrogén-gyűrűt is képes volt aktiválni, így ciklohexanolból közvetlenül is képződött fenol.

A hidroxilcsoport a gyűrű felhasadását is elősegítette, ebben a reakcióban szén-monoxid és szénhidrogén-töredékek keletkeztek.

Átfogó vizsgálatokat végeztünk telített szénhidrogén-szubsztrátumok és platina-, valamint nikkelkatalizátor közti kölcsönhatások felderítésére [26, 27]. Ebből a célból telített C_1-C_6 szénhidrogének felhasználásával, elsősorban a hidrogéncsere, valamint a hidrogenolízis (illetve deuterolízis) jelenségeit tanulmányoztuk, felhasználva a szorpciós méréseket is. Megállapítottuk, hogy legalább négyféle — két „erős" és két „gyenge" — kölcsönhatás lép fel. A két „gyenge" kölcsönhatás az egyszeres, illetve a többszörös cseréért felelős, a hidrogenolízis pedig az egyik „erős (irreverzibilis) kölcsönhatás eredménye. E reakcióban „a priori", illetve „kinetikus" szelektivitást sikerült megkülönböztetni. Nikkelen az erős és gyenge kölcsönhatás lényegesen alacsonyabb hőmérsékleten jelentkezik, itt észlelhető „bond shift" izomerizálás, amely valószínűleg a másik „erős" kölcsönhatással van kapcsolatban. Az erősebben hidrogenizáló nikkel a benzolgyűrűt is felhasítja, a töredékek pedig részben toluolt képezenek. Nagyfelbontású tömegspektrométer segítségével vizsgáljuk az 1,2, illetve az 1,3 felületi kölcsönhatások létezését.

Ezeket a vizsgálatokat 1975-ben réniumkatalizátorra, illetve a VIII. b csoport egyes fémeire is kiterjesztettük.

Hatszénatomos normál és elágazó láncú szénhidrogének szénvázátrendeződésének tanulmányozását összekapcsoltuk a platinakatalizátor és a hidrogén kölcsönhatásainak vizsgálatával. A hidrogénes előkezelés meghatározza a platinakatalizátor morfológiáját, a gázfázisú hidrogén jelenléte pedig a reakció során nemcsak a platina dezaktiválását (vagyis szénben gazdag lerakódások felhalmozását) lassítja, hanem a szelektivitást is befolyásolja: csak hidrogén jelenlétében észlelhető izomerizálás és öttagú gyűrű képződése, héliumatmoszférában viszont dehidroizomerizálást vagy dehidrogénezést követő aromatizálás a fő reakció. Ez utóbbi esetben a katalizátor által visszatartott hidrogén jelenlétét és kölcsönhatását egyes szénhidrogénekkel radioaktív nyomjelzéses kísérletekkel sikerült igazolni. Az öttagú gyűrű képződésére és felhasadására új mechanizmus-elképzelést fejlesztettünk ki. Négy- és nyolctagú szénhidrogén-gyűrűk reakcióit elsősorban szerkezetük határozza meg: a négy-öttagúak elsősorban felhasadnak, a hattagúak dehidrogénezés, a héttagúak ezenkívül vázátrendeződés útján aromás termékeket képeznek, míg a nyolctagú gyűrű ezenkívül biciklikus szénhidrogéneket is ad. Az izomerizálás és hidrogenolízis mértékét és arányát, illetve a reakció valószínű mechanizmusát a VIII. b. csoport néhány más fémjének, illetve réniumnak a jelenlétében is meghatároztuk.

A komplex katalizátorrendszerek hatása folyadékfázisban lejátszódó olefin-diszproporcionálás vizsgálata folyamatban van.

Megkezdtük nagytisztaságú fémek, illetve ionimplantációval előállított ötvözetek katalitikus aktivitásának vizsgálatát is.

4.2. *Szénhidrogének sugárhatás-kémiai reakcióinak vizsgálata*

Vizsgálataink alapvető célja összefüggések felderítése a $_3C$-C_{12} szénhidrogének (eddig az alifás és ciklusos alkánok és alkének) szerkezete és sugárhatás-kémiai reakcióik között. Ezért az egyes szénhidrogén-típusokhoz tartozó különféle molekulatömegű szénhidrogének közül minél több vegyületet sugárzunk be, majd meghatározzuk nemcsak a keletkezett hidrogént (ami az irodalom tanúsága szerint a sugárhatás-kémia tipikus módszere), hanem a teljest minél inkább megközelítő szénhidrogén-termékspektrumot is [28].

Megállapítottuk, hogy a szénhidrogének bomlása során a C-H és — C-C kötések bomlása kompetitív folyamat: valamely kötés gyorsabb bomlása a molekula többi kötése bomlási valószínűségét csökkenti, tehát a régi (és ma már túlhaladottnak tekintett) kifejezésmód szerint „önfeláldozóan intramolekulásan védi".

Míg a *n*-alkánok sugárhatás-kémia tulajdonságait molekulatömegük csak kis mértékben befolyásolja, cikloalkánoknál alapvetően eltérő a helyzet [29]. Ez a cikloalkánok energiaviszonyaival, a gyűrű méretével, sztérikus felépítésével stb. magyarázható. A kémiai reakciókra mind a C-C kötések (pl. szögfeszültség, a gyűrű merevsege), mind a hidrogénatomok elhelyezkedese (pl. a zsúfoltságuk miatt közöttük érvényesülő van der Waals-taszítás) befolyással van. A feszült C-C kötések a szénhidrogén-, a lazított C-H kötések pedig a hidrogénképződést segítik.

A termékspektrumok alapján megállapítottuk, hogy a cikloalkánokból nagy valószínűséggel képződő biradikálok monomolekulásan gyorsabban stabilizálódnak alifás alkénekké, néhány esetben pedig cikloalkánná, mintsem, hogy bimolekulás reakciókban résztvehetnének. Bizonyos körülmények között izomerizálódás, vázizomerizálódás is lejátszódhat, bár ezek aránya általában kisebb. Vizsgálataink szerint azonban „egyidejűleg" nemcsak egy, hanem több C-C kötés is elszakadhat a cikloalkánok besugárzásakor: pl. a ciklobutánból lényegesen több C_2-termék keletkezik, mint C_4, de a nagyobb molekulatömegű cikloalkánoknál is mutatkozik ez a tendencia. Kimutattuk, hogy a molekulatömeg növekedésével a töredék-szénhidrogének képződési aránya egyre kisebb a C_n szénhidrogénekhez képest. A molekula — a sugárzó energiától

átvett közel azonos — többletenergiája ui. egyre több kötés, tehát rezgési szabadsági fok között oszlik el, azaz egy-egy kötésre átlagosan egyre kevesebb energia jut, ami értelemszerűen a bomlás valószínűségének csökkenésével jár. Az adatok kvantitatív értékelését most végezzük.

Az alkánok radiolízisére az elágazás jelentős befolyást gyakorol, hiszen a szekunder szénatomok helyére tercier vagy kvaterner szénatomok kerülnek, melyek kötéseinek — ebben a sorrendben — egyre kisebb a kötési energiája, tehát valószínűbb a bomlása. Az alifás alkánoknál a lánc végétől számított második kötés a lazított. A cikloalkánok elágazásai is növelik a bomlás valószínűségét, de természetesen a gyűrű, illetve a hidrogénatomok közötti feszülés is befolyásolja a folyamatot [30].

Az alkének viselkedése bizonyos analógiát mutat az alkánokéval, de a kettőskötéstől számított második kötések mindig határozottan lazítottak, mivel a szakadás révén képződő allil-gyök keletkezése a kötésszakadáshoz szükséges energia egy részét fedezi; ezzel egyidejűleg az α-helyzetű C-C, illetve C-H kötések disszociációs energiája kisebb, mint a molekula megfelelő kötéseinek átlaga.

A szénhidrogének radiolízise alapján kapott termékösszetétel ismerete tehát lehetővé teszi, hogy a besugárzás révén képződött termékek összeteteléből egyes fizikai-kémiai paraméterekre, pl. kötési energiákra, feszülési energiákra következtessünk. Fordítva pedig: a fizikai-kémiai paraméterek ismerete preparatív módszereket is rejt magában, hiszen a legvalószínűbb bomlási hely, illetve átrendeződési lehetőségek ismeretében számos esetben célszerűen ki tudunk választani olyan viszonylag egyszerű kiindulási szénhidrogént, melyből besugárzás után preparatív gázkromatográfiás elválasztást alkalmazva, a kívánt vegyülethez jutunk. A sugárhatáskémia tehát lehetőséget adhat a klasszikus módszerekkel nehezen szintetizálható vegyületek előállítására egy lépésben: pl. a ciklooktán besugárzásakor perhidropentalán képződik dehidrogéneződési termékként, viszonylag jelentős hozammal.

Több vizsgálatot végeztünk biner szénhidrogén-elegyekkel, éspedig alkán—alkán, alkán—alkén és alkén—alkén elegyekkel egyaránt. Az irodalomból ismert adatok döntő többsége — a vizsgálati körünkbe eddig nem tartozó aromás elegyek mellett — alkán—alkén elegyekre korlátozódik, és szinte kizárólag hidrogénelemzésen alapul.

Az alkán—alkán-elegyek közül a normál—izoalkán és alifás- ciklusos alkán-elegyeket vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy az észlelt reakció több folyamat eredője: részint a kisebb fotoionizációs potenciálú komponensre energia adódik át a másik komponensről, részint pedig a kis aktiválási energiát igénylő, kémiailag reakcióképesebb összetevőre jut át a másikról energia, bomlást, addiciót, szubsztituciót stb. okozva. A két energiaátadási folyamat azonos vagy ellenkező irányban egyaránt lejátszódhat. Az elágazó láncú alkánok reakcióképessége — a már említettek szerint — a szénatom primer<szekunder<tercier<<kvaterner sorrendjében nő.

Az inaktív és radioaktív adalékanyagokkal (O_2, I_2, CCl_4, SF_4, alkének stb.) végzett kísérletek eddig alapvetően a módszerek adaptálását célozták. A különféle típusú (gyökfogó, pozitív, illetve negatív ionfogó stb.) scavengerek hatását mind alkánokban, mind pedig az alkénekben vizsgáltuk. Ennek során más sikerült néhány felismerést is tennünk pl. a reakciómechanizmusok megkülönböztetéséről.

Megállapítottuk, hogy a ciklopentán—ciklopentén rendszerben a ciklopenténnek nemcsak termikus hidrogénatomok befogása révén mutatkozik olyan hatása, melynek következtében a hidrogénhozam kisebb, mint amennyi a kölcsönhatásmentes körülmények között várható lenne. Valószínűsítettük ui., hogy az ionos sugárhatáskémiai reakcióban a H_2-molekula átadásának is van szerepe, de lejátszódnak gyökös reakciók is.

Összehasonlító kísérletekre került sor a *n*-hexén izomerek és a ciklohexén radiolízisét illetően. A töredék szénhidrogének hozama alapján megállapítottuk, hogy konjugált diének hatása monoalkének radiolízisére hasonló, mint a monoalkéneké az alkánok sugárhatáskémiai reakcióira; ugyanakkor azonban az izolált diének gyakorlatilag nem befolyásolják a monoalkének radiolízisét. A különféle típusú scavengerekkel végzett vizsgálatok alapján kitűnt, hogy ezek főként az alkénekből sugárhatás-kémiai úton képződő C_n és C_{2n}-termékek keletkezési mechanizmusának megismerésére alkalmasak.

4.3. *Szénhidrogének szintézise és analitikája*

A jelzetlen és ^{14}C-gyel jelzett szénhidrogének kezdetben rendszertelenül folyó szintézise szervezett kereteket öltött a Szénhidrogén Szintézis Csoport 1974. január 1-ével történt felállításával. A szükségletnek megfelelő vegyület-előállításon túlmenően folyamatosan fejlesztjük az analitika — elsősorban gázkromatográfiás — módszereit, és felkészültünk a preparatív gázkromatográfiás tisztítás rendszeres alkalmazására is. Megkezdtük az Intézet és — egyelőre az Akadémiához tartozó — más intézmények egyedi szénhidrogénjeinek egységes regiszterbe foglalását.

A közelmúltban sikerült beszereznünk egy *MS*-20 típusú tömegspektrométert, amely mind a stabilis izotópokkal jelzett szénhidrogének analitikáját, mind pedig az izotópok előállításával és alkalmazásával kapcsolatos feladatokat is hivatott szolgálni.

E témacsoport egyik igen fontos eredménye, hogy céltudatos műszerfejlesztési koncepció fokozatos megvalósításával az évek folyamán korszerű molekuláris spektroszkópiai laboratórium alakult ki. Az anyagszerkezetkutatás olyan területeire koncentráltunk, melyeknek egyáltalán nem, vagy csak minimális hagyományai voltak Magyarországon.

1972-ben, nagyobbrészt saját erőből, megépítettük hazánkban az első lézer-Raman spektrométert [31], majd 1974-ben a KFKI segítségével, a nagyteljesítményű He-Cd lézert, így jelenleg a berendezés rutinszerű mérésekre alkalmas.

1974 év folyamán üzembe helyeztük a távoli infravörös Fourier-interferométert, melyhez az igen költséges és csak célfeladatra alkalmas számítógép megvásárlása helyett Fourier-analízis elvégzésére alkalmas többféle programot készítettünk az ICT-1900-as számítógépre.

Rezgési spektroszkópiai módszerekkel és elméleti számításokkal közel 30 higanyorganikus vegyület molekulaszerkezetét és a fém-szén kötés kémiai természetét tanulmányoztuk a tervperiódusban [32]. Az utóbbi évben néhány Pt-, Pd- tartalmú anion és π-komplex szisztematikus spektroszkópiai vizsgálatát kezdtük meg.

A molekulakristályok távoli infravörös és lézer-Raman spektroszkópiai tanulmányozása és a rácsrezgések értelmezése területén a szilárdtestkutatások egy újabb, hazánkban nem művelt vizsgálati módszerét dolgoztuk ki.

A korábbi évek nem túl sikeres próbálkozásait továbbfejlesztve 1975 év folyamán a katalizátorfelületeken adszorbeált szénhidrogének hatékonyabb infravörös mérési módszerének kidolgozását tűztük ki célul.

A korszerű infravörös, távoli infravörös és lézer-Raman spektroszkópiai nagyműszeres lehetőségeinkkel, a tömegspektrometriás és röntgendiffrakciós módszerekkel együtt komplex és igen hatékony anyag- és molekulaszerkezeti kutatások bázisát teremtettük meg Intézetünkben, melyre a jövőben jelentős szerep vár a kémiai kutatások szinte minden területén.

4.4. *Számítástechnikai kutatások*

Az Intézet reakciókinetikai, katalitikus és egyéb vizsgálatai elengedhetetlenné tették a számítógépes módszerek alkalmazását és erre a célra önálló intézeti bázis létrehozását. Ebből a célból alakult meg 1972-ben a Számítástechnikai Csoport. E csoport egyrészt saját TPA(i) számítógépre, részben más, nagyobb készülékekre programokat dolgozott és dolgoz ki pl. tömegspektrometriás elemzések értékelésére, reakciókinetikai számítások elvégzésére, sugárhatáskémiai feladatokra, szénhidrogének molekulaszerkezetének vizsgálatára, vagyis az Intézetben vizsgált szinte valamennyi szénhidrogénkémiai feladatra. Számítástechnikai fejlesztési munkát végeztünk petrolkémiai és más üzemek műveleti egységeinek matematikai modellezésére, szolgáltatásokat nyújtottunk az Intézet egyéb részlegei számára is, és programozási tanfolyamot tartottunk az Intézet tudományos dolgozói számára.

IZOTÓPCSERE ÉS IZOTÓPEFFEKTUS MECHANIZMUSÁNAK TISZTÁZÁSÁRA IRÁNYULÓ VIZSGÁLATOK

Amint azt a bevezető részben már említettük, a feladatban két olyan alapkutatás-szintű témacsoport művelését végeztük, amelyek ilyen formában a tervidőszakban lezárulnak.

5.1. *Izotópcsere kinetikájának vizsgálata*

Sima platinafelületre felvitt ezüst-monoréteg és ezüstionok között végbemenő heterogén izotópcsere kinetikájának vizsgálata során megállapítottuk, hogy a fémfelületekre a Freundlich-modellnek megfelelő energiaeloszlás jellemző. Elektronmikroszkópos felvételekkel kimutattuk, hogy ezek a felületek lépcsős szerkezetűek.

A polikristályos nikkel felületén, valamint a nikkel egykristálycsiszolaton végrehajtott heterogén izotópcsere kinetikai jellemzői alapján nyilvánvalóvá vált, hogy az egykristály felületére is a polikristályos felületekre megállapított inhomogenitás jellemző.

Platinán kialakított jód-monoréteg és trijodidionok közötti heterogén izotópcsere kinetikájának vizsgálata során megállapítottuk, hogy a monoréteget hordozó fémfelület energetikai heterogenitása közepes cserehányad értékig a Freundlich-modellnek felel meg [33]

Kimutattuk, hogy a I^-, I_2 és I_3^- specieszek közül csak az utóbbi cserélődik. Megállapítottuk, hogy a monoréteget hordozó platina elektródpotenciálja, amennyiben azt magával az I_2/I^- redoxirendszerrel állítjuk be, a cseresebességet a $(+0{,}25)-(+0{,}55)$ V potenciálintervallumban nem befolyásolja. Számítás útján meghatároztuk továbbá a platinán kialakított jód-

monoréteg/trijodidion rendszerben végbemenő csere minimális aktiválási energiáját, amelyet 2800 cal/mól-nak találtunk. A további tanulmányok során különböző hőmérsékleten vizsgáltuk a platinán kialakított jódmonoréteg és alkil-jodid (metil-, etil-, *n*-propil- és *n*-butil-jodid) közötti izotópcsere kinetikáját.

Számítottuk a csere minimális aktiválási energiáját, amely mind a molekuláris jód disszociációs energiájánál, mind az analóg homogén cserefolyamat aktiválási energiájánál kisebbnek adódott. A platinán kialakított jódmonoréteg elektron-donor oldószerekben bekövetkező deszorpciójának kinetikáját tanulmányozva összefüggést állapítottunk meg a deszorpció sebessége, valamint az adott elektron-donor oldószer és elemi jód között kialakuló töltésátviteli komplex képződési szabadentalpiája között [34]. Ehhez kapcsolódva, jelenleg vizsgáljuk a platinán kialakított módmonoréteg deszorpció-sebességének koncentráció- és hőmérsékletfüggését.

5.2. *Aromás szubsztitúciók mechanizmusának vizsgálata*

A benzol, illetve az 1,3,5-trietil-benzol pozitív halogénezési reakcióiban mértük a kinetikus tricium izotópeffektusok erősségének függését a reagensek elektrofilitásától és a jelenlevő protonakceptorok, illetve az oldószer nukleofilitásától.

Megállapítottuk, hogy protofób körülmények között aromások halogénezési reakcióiban a második reakciólépés általánosan része lehet a sebességmeghatározó folyamatnak. A kinetikus hidrogén izotópeffektusok erőssége kismértékben függ a reakcióban részt vevő protonakceptorok, illetve oldószerek nukleofilitásától. Ezt a függést azonban a reagensek elektrofilitásának változása általában kompenzálja.

Igazoltuk annak a korábbi feltételezésnek a helyességét, hogy a kinetikus hidrogén izotópeffektusok erőssége számottevően függ az elektrofil reagensek reakciókészségétől. Az eredményeket az első reakciólépés átmeneti állapotának „korai" természetével értelmeztük, és valószínűsítettük, hogy a gyenge kinetikus hidrogén izotópeffektusok eredete az első reakciólépés átmeneti állapotának szerkezeti sajátosságaira vezethető vissza [35].

A KÖZELJÖVŐ FELADATAI

A következő tervperiódusban az Intézet nem tervez ugyan minőségi változást tematikájában, de — a nemzetközi tendenciákat követve — több kisebb-nagyobb módosítást irányoz elő.

Mindenekelőtt fokozzuk a biológiai jellegű izotópalkalmazási kutatás-fejlesztés arányát. A gyógyászati izotópalkalmazási feladatainknak természetesen elsősorban az izotópok és jelzett vegyületek, ill. az ezeket tartalmazó rendszerek, az ún. kitek előállítására kell korlátozódnia, mivel maga az alkalmazás voltaképpen betegellátás, ami egyértelműen egészségügyi feladat. Így ezek a fejlesztések mindig hármas kooperációban történnek: csak az orvosok (tehát a klinikák, kórházak), a műszerfejlesztő bázis (elsősorban a Gamma Művek) és a mi kutatóink együttműködése lehet eredményes.

Más, és sokkal rosszabb a helyzet a mezőgazdasági kémiai, de általában az élelmiszergazdasági izotópalkalmazásokkal kapcsolatban. E terület iránti népgazdasági igények növekedése közismert, pl. a növényvédő-szerekkel és más mezőgazdasági vegyszerekkel kapcsolatos feladatok napról-napra nagyobbak. Az Intézet mintegy három éve, egyre nagyobb kapacitással foglalkozik mezőgazdasági-kémiával, természetesen elsősorban, de nem kizárólag annak izotópos problémáival. Felszerelésünk gyakorlatilag kielégíti az összes reális igényt, vagy ahhoz legalábbis nagyon közel áll. Mi tehát felkészültünk a feladatokra, sőt elébementünk azoknak, de a Mezőgazdasági és Élelmezésipari Minisztérium, valamint a Nehézipari Minisztérium intézményeivel kialakult együttműködésünk hatásfokával még nem vagyunk megelégedve.

A mezőgazdasági izotópalkalmazások keretében már régóta rutinszerűen használnak stabilis izotópokat, elsősorban a ^{15}N-öt. A környezetvédelmi szempontok előtérbe-kerülésével azonban a stabilis izotópokkal történő nyomjelzést e mellett nemcsak a kémiai reakciókinetikai és biológiai, hanem a műszaki-természettudományi vizsgálatokra is egyre szélesebbkörűen alkalmazzák. Ezért a stabilis izotópokkal végzendő munkát az 1976—80-as tervperiódusban fontos feladatként kívánjuk művelni, részint azért is, hogy ezzel más intézményeknek is segíthessünk.

Ma már az izotópos módszereket is egyre többet használják környezetvizsgálatokra, pl. röntgenfluoreszcenciával egyes vízszennyezések összetételét lehet meghatározni, vagy nyomjelzéstechnikával felderíthetők a szennyezések forrásai. Hasonló kísérlettechnika várhatóan azt is lehetővé fogja tenni, hogy muzeológusainknak is rendelkezésére állhassunk.

A hazai atomenergetikai program megvalósításában is lesznek feladataink. Részvételünket természetesen elsősorban az Intézethez közelálló kérdések megoldásával kapcsolatban tervezzük. Kétségtelenül hasznosítani lehet eddigi tapasztalatainkat a környezetvédelemmel összefüggő radioaktív hulladékvíz-feldolgozás, vagy egyes berendezések radiográfiai vizsgálata érde-

kében. Úgy gondoljuk azonban, hogy, ha nem is a primerköri, de a szekunderköri és a kiegészítő berendezések műszerezésében is részt vállalhatunk, bár az élelmiszergazdaság automatizálásában, vagy egyes optikai feladatok megoldásában is lenne még mit tennünk.

A világtendenciát figyelembe véve elképzelhetőnek látszik, hogy a szén-, ill. lignitalapú szintetikus szénhidrogén-előállítási kérdések jelentősége nálunk is fokozódik. Eddig azonban még nem alakult ki pontos és egyértelmű véleményünk saját feladatainkat, lehetőségeinket illetően.

ÖSSZEFOGLALÁS

Az Intézet négyéves munkáját áttekintve megállapítható, hogy a középtávra szóló feladattervezés 1971-ben bevezetett rendszere segítette az interdiszciplináris kutatási tevékenység kibontakozását, egyben kedvezően befolyásolta a kutatási eredmények hasznosítására irányuló törekvéseket, tehát az alap- és alkalmazott kutatás—fejlesztés—alkalmazás szakaszok vertikális egymásraépülésének érvényesülését. Bár az elért eredmények jelentősen hozzájárultak pl. a fizikai-kémiai folyamatok elvi alapjainak megismeréséhez, valamint az izotópos kultúra hazai elterjesztéséhez, a végzett munkával nem vagyunk maradéktalanul elégedettek.

Az elkövetkező időszakban fokozottan törekednünk kell a témakoncentrálás elvének következetes érvényesítésére. A nemzetközi fejlődési irányzatokkal összhangban szellemi és anyagi lehetőségeinket a leggyorsabban fejlődő területekre, a stabilis és radiaktív izotópok gyógyászati és mezőgazdasági alkalmazására, az izotópos on-line és környezetellenőrzési méréstechnikára, valamint a szénhidrogénkémiai kutatásokra koncentráljuk, de tőlünk telhetően hozzájárulunk a magyar atomenergetikai program megvalósításához is.

IRODALOM

1. Tétényi P.: Az Izotóp Intézet 10 éves munkájáról. Kémiai Közlemények, **32,** 321 (1969).
2. Szirtes L., Zsinka L.: Preparation of Some New Inorganic Ion Exchangers. J. Chromat. **106,** 103 (1974).
3. Zsinka L., Szirtes L., Mink J., Kálmán A.: Infrared and X-Ray Measurement of Various Inorganic Ion Exchangers. J. Chromatog. **106,** 110 (1974).
4. Szirtes L., Zsinka L.: Investigations on Some Inorganic Ion Exchangers after Irradiation. J. Radioanal. Chem. **21,** 267 (1974).
5. Zsinka L., Szirtes L., Mink J., Kálmán A.: Effect of γ-Radiation on Various Synthetic Inorganic Ion Exchangers. J. Inorg. Nucl. Chem. **36,** 1147 (1974).
6. Lengyel T.: Determination of the Stability Constant of $Cd_2(OH)_2^{++}$ with the Aid of Ion Exchange Technique Acta Chim. (Budapest) **85,** 125 (1975).
7. Lengyel T.: Synergistic Effects in the Solvent Extraction of Tb(III) from Molten $LiNO_3$—NH_4NO_3 Eutectic. Radiochem. Radioanal. Letters **19,** 61 (1974).
8. Fábián Gy., Répás L., Tóth G.: Eljárás és készülék hordozómentes I-131 oldatának előállítására. A szabadalom jelzete: G 21 g 1/00, G 01 b 7/14.
9. Márton J., Kovács Á.: Labelled Amino Acids and Their Derivatives, III. Catalytic Microtritiation of Unsaturated Amino Acid Derivatives; The Catalytic Exchange Reaction between Tritium and the Solvent. Acta Chim. (Budapest) **73,** 11 (1972).
10. Hirling J., Pavlik O., Szivós K., Lovas Gy., Lipták L.: Eljárás és berendezés folyékony radioaktív hulladékok forráspontjánál alacsonyabb hőmérsékleten történő besűrítésére és végleges tárolására. Szabadalmi bejelentés, ikt. sz. 7706/1972.
11. Veres Á., Pavlicsek I., Csürös M., Lakosi L.: Nuclear Excitation by γ-Rays of Radioactive Sources. Acta Phys. (Budapest) **34,** 97 (1973).
12. Csürös M.: Isomer Activation Data from Experiments by High-Activity ^{60}Co Sources. Nucl. Instr. Methods **114,** 13 (1974).
13. Sudár S., Vas L., Biró T.: Pulse Shape Discrimination in the Proportional Counting of Tritium Betas. Nucl. Instr. Meth. **112,** 399 (1973).
14. Horváth Zs., Földiák G.: Sterilező dózis műszeres ellenőrzése alkoholos klórbenzol dozimèterrel. Izotóptechnika **15,** 531 (1972).
15. Osvay M., Tárczy K.: Sugárrezisztens félvezető detektor előállítása és γ-dózisintenzitások mérésére történő alkalmazása. Izotóptechnika, **16,** 307 (1973).
16. Benkő L.: Termolumineszcens dózismérés. Izotóptechnika **17,** 578 (1974).
17. Jász Á.: Radioaktív készítmények minőségvizsgálata. Izotóptechnika **17,** 470 (1974).
18. Rózsa S.: Nukleáris műszerek alkalmazása a magyar nehéziparban. Izotóptechnika **15,** 67 (1972).
19. Rózsa S.: Ein universelles Kernstrahlungsmessgerät. Elektronik 209 (1973).

20. SIPOS T., HIRLING J., FEKETE Z.: Gamma-sugárforrással működő, új rendszerű defektoszkóp készülék acél és egyéb szerkezeti anyagok, öntvények, hegesztési varratok stb. roncsolásmentes anyagvizsgálatára. Szabadalmi bejelentés, ikt. sz. 3005/1972.
21. KLING F., TANÁCS B., MUCHA I., MÁRTON J.: Arachidonsav-5,6-^{3}H előállítása. Izotóptechnika **17**, 396 (1974).
22. TANÁCS B., KLING F., MÁRTON J.: A prosztaglandinok radioizotópos jelzéséről. Izotóptechnika **17**, 347 (1974).
23. DERBENTSEV, YU. I., PAÁL Z., TÉTÉNYI P.: Investigations on the Mechanism of Benzene Hydrogenation; A Radiotracer Study, Part I. Experimental Technique and Results. Z. Phys. Chem. Neue Folge, **80**, 51 (1972).
24. TÉTÉNYI P., PAÁL Z.: Investigations on the Mechanism of Benzene Hydrogenation; A Radiotracer Study, Part II. Discussion of the Reaction Mechanism. Z. Phys. Chem Neue Folge, **80**, 63 (1972).
25. BABERNICS L., TÉTÉNYI P., KERTÉSZ L.: Investigation of the Adsorption of Benzene and Cyclohexane on Some Transition Metals and Their Oxides. Z. Phys. Chem. Neue Folge **89**, 237 (1974).
26. PAÁL Z., TÉTÉNYI P.: The Mechanism of Aromatization on Platinum Black Catalysts. Dehydrocyclization of Hexadienes and Hexatrienes. J. Catalysis **30**, 350 (1973).
27. GUCZI L., SÁRKÁNY A., TÉTÉNYI P.: Hydrogenolysis of Some Saturated Hydrocarbons Over a Platinum Black Catalyst. J. Chem. Soc. Faraday Transact. I, **70**, 1971 (1974).
28. CSERÉP GY., FÖLDIÁK G.: On the Radiation Chemical Dehydrogenation of Alkenes. Int. J. Rad. Phys. Chem. **5**, 235 (1973).
29. HORVÁTH ZS., FÖLDIÁK G.: Influence of Cyclic Structure on the Radiolysis of Hydrocarbons III. Radiolysis of Cyclopropane, Cyclobutane and Cyclobutene. Acta Chim. (Budapest) **85**, 000 (1975).
30. WOJNÁROVITS L., FÖLDIÁK G.: Influence of Cyclic Structure on the Radiolysis of Hydrocarbons II. Radiolysis of Alkylcyclopentanes and Alkylcyclohexanes. Acta Chim. (Budapest) **82**, 285 (1974).
31. MINK J., BUKALOV, SZ. SZ., TILL F.: Hilger E612 Raman-spektrofotometer lézergerjesztésre való átalakítása. Kém. Közl. **40**, 167 (1973).
32. MINK J., VÉGH G., PENTIN YU. A.: Vibrational Spectra of Phenylmercury Compounds. J. Organometal. Chem. **35**, 225 (1972).
33. TÓTH G.: On the Heterogeneous Isotopic Exchange between Iodine Adsorbed on Platinum and Iodide, Iodine and Triiodide. Radiochimica Acta **17**, 12 (1972).
34. TÓTH G.: Platinán kialakított jódmonoréteg elektron-donor oldószerekben végbemenő deszorpciójának kinetikájáról .M. Kém. F. **80**, 380 (1974).
35. MÁRTON J., SIMON L. P., BURSICS L., HORVÁTH L.: Elektrofil aromás szubsztitúciós reakciók mechanizmusának vizsgálata izotópeffektusok alapján. „A kémia újabb eredményei", 24. k., Akadémiai Kiadó, Budapest 1974, 135.

Kémiai Közlemények 45. kötet 1976. p. 523—525

„A Környezetvédelem Analitikája" tudományos ülésszak

KUCSERÁNÉ PÁPAY MÁRIA*
HRABÉCZYNÉ PÁLL ANDREA*
KÜTTEL DEZSŐ**

(* A BME Általános és Analitikai Kémia Tanszék, Budapest
** Szombathely, Gyógyszertári Központ)

Második alkalommal tartotta meg a Magyar Tudományos Akadémia Analitikai Kémiai Bizottsága „A Környezetvédelem Analitikája" c. tudományos ülésszakot, Szombathelyen 1975. október 8 és 11 között. Az ülésszakot a Budapesti Műszaki Egyetem Kémiai Akadémiai Tanszéki Munkaközösség Műszaki Analitikai Kémia Csoportja, a Magyar Kémikusok Egyesületének Vasmegyei Csoportja, az Osztrák Mikrokémiai és Analitikai Kémiai Társasággal és a Jugoszláviai Kémiai Társaságok Egyesületének Analitikai Bizottságával együttműködve rendezte. A tudományos ülésszakon 51 magyar, 8 osztrák és 17 jugoszláv szakember vett részt, akiknek azt követő viták a szombathelyi METESZ székházban zajlottak le. A tudományos ülésszakot PUNGOR ERNŐ akadémikus nyitotta meg, majd Vas megye Tanácsának elnöke, dr. GONDA GYÖRGY üdvözölte a résztvevőket. Hangsúlyozta, hogy ez az értekezlet is tovább bővíti a Vasmegye és a szomszédos jugoszláv, illetve osztrák területek közötti már fennálló jó kapcsolatokat. Utalt arra, hogy Vas megye és Szombathely város tanácsának munkájában jelentős helyet foglal el a természet és környezet védelme érdekében kifejtett tevékenység, amelyhez a jelenlevő szakemberek a tudomány sajátos eszközeivel segítséget nyújtanak.

Az 1974 évben megtartott első környezetvédelmi ülésszakon határozat született a tématerület felosztását illetően, mely szerint az osztrák szakemberek elsősorban a légszennyezés problémáiról, a jugoszláv szakemberek főleg a vízszennyezéssel kapcsolatos kérdésekről, míg a magyar kutatók a talajok és növények szennyeződéséről fognak beszámolni. A megnyitó után elhangzott négy plenáris előadás tárgyát ez a határozat szabta meg.

Az első plenáris előadást H. MALISSA professzor, a Bécsi Műszaki Egyetem Analitikai Kémiai és Mikrokémiai Tanszékének vezetője tartotta a levegőanalízis új szempontjairól. Kiváló előadásában rámutatott, hogy a környezetvédelemmel kapcsolatos törvények alkotása sok országban napirendre került. A törvényalkotáshoz elengedhetetlen a szennyezők koncentráció-határértékeinek ismerete. Ezen koncentráció-határértékek meghatározása az analitikus kémikusok feladata. Tárgyalta a különböző légszennyezési indexek alkalmazását, melyek segítségével a jelenlevő összes szennyező együttes hatása fejezhető ki. Külön kitért a légszennyező porok vizsgálatára, ezen belül a morfológia, szemcseméret eloszlás és adszorpciókészség jelentőségére.

A következő két, nagy érdeklődést kiváltó plenáris előadást jugoszláv szakemberek tartották, vizek szennyezéseinek vizsgálatáról. M. DULAR a hidrobiológiai analízis különböző módszereiről és szempontjairól beszélt, A. GERTNER pedig a vizek szerves szennyezőinek meghatározását tárgyalta. A negyedik plenáris előadó HANGOSNÉ MAHR MAGDOLNA volt, aki a talajok és növények egészségre ártalmas szennyeződéseinek vizsgálatáról tartott igen érdekes előadást. Elsősorban a Magyarországon alkalmazott analitikai módszereket ismertette, kitérve az általa kidolgozott automatikus meghatározási eljárásokra.

A plenáris előadások után Szepesváryné dr. TÓTH KLÁRA tartott összefoglaló jellegű áttekintést a modern elektroanalitikai módszerek alkalmazásáról a környezetvédelem analitikájával kapcsolatban.

Az elhangzott előadások a következők voltak:

Az ülésszak első napján:

1. PROF. MALISSA, H. (Ausztria)
   A levegőelemzés új szempontjai.
2. PROF. REJIC, M., DULAR, M., GOMISCEK, S. (Jugoszlávia)
3. PROF. GERTNER, A. (Jugoszlávia)
   Szerves szennyezők elemzése vizekben.
4. HANGOS, M., HORVÁTH, A., PUNGOR, E. (Magyarország)
   Környezetre veszélyes szennyezések vizsgálata talajokban és növényekben.

5. Tóth, K., Nagy, G., Fehér Zs., Pungor E. (Magyarország)
Elektrokémiai módszerek alkalmazása a környezetvédelmi analitikában.
6. Páll-Hrabéczy, A., Valló, F., Tóth, K., Pungor E. (Magyarország)
Fluorid meghatározása emissziós forrásokban ionszelektív elektród segítségével.
7. Harsányi, E. G., Pólos, L., Bezur, L., Pungor, E. (Magyarország)
Higany és kadmium meghatározása vizekben láng nélküli atomabszorpciós módszerrel.
8. Tarnay, Gy., Cserfalvi, T., Seybold, K., Meisel, T. (Magyarország)
Szabad klórtartalom folyamatos ellenőrzése vízkezelés közben.
9. Szabadka, ö., Bóka, É., Inczédy, J. (Magyarország)
Kelátképző gyanta alkalmazása nyomelemek dúsítására természetes vizekből
10. Veress, G. E., Pungor, E. (Magyarország)
Környezetvédelemben alkalmazott analitikai mérések gazdaságossága
11. Sirnik, V., Gomiscek, S. (Jugoszlávia)
Az ólom előfordulásának és eloszlásának tanulmányozása Ljubljana környékén levő természetes vizekben.
12. Feges, J., Hudnik, H. (Jugoszlávia)
Ólom meghatározása levegőben
13. Veber, M., Gomiscek, S. (Jugoszlávia)
Fémek előfordulása ércekben gazdag területek vizeiben, és meghatározásuk néhány problémája.
14. Wegscheider, W., Spitzy, H. (Ausztria)
Mérgező elemek koncentrációjának meghatározása aeroszólokban
15. Hudnik, V., Gomiscek, S., Katic, M. (Jugoszlávia)
Kadmium meghatározása vérszérumban lángnélküli atomabszorpciós módszerrel
16. Gogola, A. (Jugoszlávia)
Fémek emissziós spektrográfiás meghatározása vizekben előzetes dúsítás után.
17. Hudnik, V., Gomiscek, S., Gorenc, B. (Jugoszlávia)
Kis koncentrációjú fémek meghatározása nagy sótartalmú vizekben.
18. Dular, M., Koncan, J., Mejac, B. (Jugoszlávia)
Toxicitás meghatározása szennyvizeknél.

Az ülésszak második napján:

19. Zupancic, L., (Jugoszlávia)
Szerves szennyezők meghatározása vízben.
20. Dermelj, M., Ravnik, V., Kosta, L. (Jugoszlávia)
Kadmium gyors elválasztása és neutronaktivációs meghatározása biológiai anyagokban.
21. Markl, P., Aichinger, H., Jettmar, A., Huber, J. F. H. (Ausztria)
Többmagvú aromás szénhidrogének meghatározása vizekben nagynyomású folyadékkromatográfiás módszerrel.
22. Drevenkar, V., Fink, K., Stipcevic, Tkalcevic, B. (Jugoszlávia)
Szerves foszfortartalmú növényvédőszerek sorsa folyóvizekben.
23. Papp, L., Ditrói-Horváth, É. (Magyarország)
Levegőben levő por mintavételi lehetőségei.
24. Varju, E. M. (Magyarország)
Mintaelőkészítési módszerek összehasonlító vizsgálata nyomelemek tőzeges anyagokban való meghatározásánál.
25. Posta, J. (Magyarország)
Légszennyező porok atomabszorpciós ív-láng kombinált módszerrel való meghatározásának optimális paraméterei.
26. Kertész, M., Morlin, Z., Kiss, A. (Magyarország)
Légszennyező többgyűrűs aromás szénhidrogének mennyiségi elemzése.
27. Baumann, M., (Magyarország)
Légszennyezés vizsgálata elektronmikroszkóppal
28. Malissa, H., Maly, K., Malissa, H. ifj. (Ausztria)
Integrált porelemzés újabb eredményei.
29. Pell, E., Puxbaum, H. (Ausztria), Paulik, F., Gál, S. (Magyarország)
Relatív-konduktometriás és derivatográfiás porelemzés eredményeinek értelmezése.
30. Csanády, M., Logsdon, G. S. (Magyarország)
Kísérletek kadmiumnak ívóvízből való eltávolítására.
31. Cziczó, T., Várkonyi, T. (Magyarország)
Gázdiffúziós források alkalmazása.
32. Rendl, J. (Ausztria)
Esővíz *pH*-jának és vezetőképességének egyidejű meghatározása.

A bejelentett 34 előadás közül a felsorolt 32 hangzott el. Ez éppen kétszerese a tavalyi ülésszakon elhangzott előadások számának. Mint a címekből látható, az előadások kb. 30%-a atomabszorpciós, kb. 15%-a elektroanalitikai, és fennmaradó hányada különböző egyéb módszerek alkalmazásával foglalkozott.

Az előadások és a viták az előző évben megtartott ülésszakon jól bevált beosztás szerint zajlottak le, azaz a vita nem közvetlenül követte az egyes előadásokat, hanem az utolsó napon kerekasztal-megbeszélés formájában bonyolódott le.

A vita elnöke H. MALISSA professzor, vitavezetője pedig PUNGOR E. professzor volt.

Az előadások témaköre szerinti csoportosításban lefolytatott vita egységes szempontjai, melyeket a vita vezetője adott meg, a következők voltak: mintavétel, mintaelőkészítés és mérési eljárások.

Az élénk vitát követően a résztvevők határozatot fogadtak el mely szerint 1976 őszén Szombathelyen ismét összejönnek a környezetvédelem közös analitikai problémáinak megtárgyalására. Fő irányként a mintavétel és a standardok kérdését jelölték meg. A plenáris előadások témakör szerinti elosztása a három részvevő ország között hasonló lesz az ideihez, azaz az osztrák szakemberek a levegő, a jugoszláv szakemberek a víz, és a magyar szakemberek a talajok és növények szennyeződéseinek meghatározásával fognak foglalkozni.

Kémiai Közlemények 45. kötet 1976. p. 527

KÖNYVBÍRÁLATOK

R. E. Dickerson; H. B. Gray; G. P. Haight: *Chemical Principles.* Second Edition. W. A. Benjamin, Inc.-Menlo Park, California

Szerzők, oktatási segédkönyvnek minősíthető, 872 oldal terjedelmű munkájukban viszonylag magasabb szinten, de mégis könnyen érthetően foglalják össze a kémia alapjait. Részletesen tárgyalják az anyagszerkezeti kérdéseket, a kémia alapvető törvényeit és igen behatóan foglalkoznak a kémiai egyensúlyokkal. Az első kiadáshoz viszonyítva főleg itt van eltérés. Kémiatörténeti kérdéseket csak egyes fejezetekkel kapcsolatban említenek, főleg azért, hogy a kémiai gondolkodásmód alakulását bemutathassák. Ugyanarra a témára gyakran többször is visszatérnek. Például az atomok és molekulák témaköre háromszor és egyre magasabb szinten is szerepel (Dalton, Lewis, Schrödinger). Ennek a tárgyalásmódnak és fokozatosságnak a pedagógiai haszna nyilvánvaló.

A kémia alapelveit a könyv négy nagyobb részben foglalja össze. (Bevezetés a kémiába; az atomelmélet. A klasszikus szerkezeti és kötéselmélet. A kvantum forradalma. Kémiai dinamika.) Az egyes kisebb fejezetekhez kérdések és feladatok csatlakoznak, amelyek az anyag jobb megértését, elmélyítését segítik elő.

Szerzők az egyes adatok közlésekor még a CGS-rendszert használják, az SI-egységeket csak a Függelékben közlik. Mint a könyv bevezetésében említik az SI-egységekre való átállást a jelen körülmények között még korainak tartották.

Azt a célkitűzésüket, hogy az anyagszerkezeti kérdéseket, a kémia alapvető törvényeit, összefüggéseit jól megértessék és a könyv olvasóit felkészítsék egyes speciális kémiai problémák megoldására, úgy ítélem, sikerült elérniök. Döntő szerepe van ebben szerzők tanítási tapasztalatainak és mindenek előtt jó pedagógiai érzékének. Az ábrák, grafikonok megválasztása is ezt bizonyítja.

Nyilasi János

J. D. Lassila; G. M. Barrow; M. E. Kenney; R. L. Litle; W. E. Thompson: *Programed Reviews of Chemical Principles.* Second Edition. W. A. Benjamin, Inc. Menlo Park, California, 1974

Ez a könyv R. E. Dickerson; H. B. Gray; G. P. Haight: Chemical Principles című munkájának feldolgozásához nyújt értékes segítséget a magasabb szintű kémiai tanulmányokra készülő hallgatóknak.

A program a kémiai tanulmányokhoz elengedhetetlenül szükséges témák (mól, tapasztalati képlet, gáztörvények, elektrolízis, sztöchiometria, termokémia, egyensúlyok, elemek és vegyületek, redoxi folyamatok, atomok elektronszerkezete, molekulák szerkezete, komplex ionok, szerves vegyületek, oldatok, a kémiai reakciók sebessége) feldolgozásához nyújt segítséget. Ez programozott formában történik, hogy a kémiai tanulmányokhoz szükséges alapokat a hallgatók önálló munkával elsajátíthassák.

Módszertani szempontból az anyag feldolgozása a lineáris (olykor a szerző által könnyebbnek ítélt fejezeteknél sublineáris) elv alapján történik. A lineáris programozás hagyományai szerint az információfeldolgozás módszere kizárólag a mondatkiegészítéses eljárás, bár az egyes programszakaszok végén mindenütt megtalálható a begyakorláshoz, illetve végső ellenőrzéshez a nyíltvégű kérdések alkalmazása is.

Szerzők munkájának az a fő érdeme, hogy az anyag elmélyítését a kvantitatív szemlélet kialakításával igyekeznek párosítani. Ahol csak lehetséges, számolási feladatokkal gyakoroltatják be, illetve ellenőrzik az alapismereteket. Ez a későbbi tanulmányok szempontjából nemcsak fontos, hanem igen hasznos is.

A lineáris programozás elveiből következő kis lépések elvének didaktikailag jól meggondolt, következetes alkalmazása nagyon szerencsés.

A program becsületes feldolgozása feltétlenül biztosítani tudja az alapot a további felsőfokú kémiai tanulmányok elvégzéséhez.

Nyilasi János

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója. Műszaki szerkesztő: Agócs András
A kézirat nyomdába érkezett: 1976. V. 3. — Terjedelem: 7,15 (A/5) ív

76.3137 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

СОДЕРЖАНИЕ

Доклады

М. Барток, А. Молнар: Дегидратация диолов на металлических катализаторах 335

М. Барток, Й. Апек: Изучение превращения 1,3-диоксо-циклоалканов на платиновых катализаторах 359

Э. Кальман, Г. Палинкаш: Роль электронной диффракции в исследовании структуры воды 391

Обзоры

Ф. Тюдёш, Т. Келен, Т. Фелдеш-Бережник, Б. Турчани: Изучение методов для линейного определения постоянных сополимеризации. III. Линейный графический метод для оценки данных измерения при больших конверсиях 401

Л. Кишш: О ступенчатом механизме растворения металлов. II. Изучение механизма с помощью вращающегося колцевого дискового электрода 425

А. Ушперт: Возможности синтезов нового типа для получения биоактивных фтор-органических соединений 457

Новости Отделения 473

Отчёты

Х. Мачкаши: Развитие науки и промышленности макромолекулярных веществ 477

Г. Фёлдиак, Т. Лендел: Исследовательская деятельность в Изотопном Институте Венгерской АН 507

Кучеране М. Папаи, Храбецине А. Палл, Д. Кюттел: Научная сессия по теме «Аналитика при защите окружающей среды» 523

Рецензии книг

Я. Нилаши: Chemical Principles, by Dickerson, R. E. Gray, H. B. and Haight, G. P. 527

Я. Нилаши: Programmed Reviews of Chemical Principles, by Lassila, J. D., Barrow, G. M., Kenney, M. E., Litle, R. L. and Thompson, W. E..... 527

CONTENTS

Lectures

Bartók, M. and *Molnár, Á.:* Dehydratation of diols on metal catalysts..... 334

Bartók, M. and *Apjok, J.:* Study of the conversion of 1,3-dioxacycloalkanes on platinum catalysts 359

Kálmán, E. and *Pálinkás, G.:* Role of electron diffraction in the study of the structure of water 391

Reviews

Tüdős, F., Kelen, T., Földes-Berezsnich, T. and *Turcsányi, B.:* Investigation of the linear methods of determination of copolymerization constants. III. Linear graphic method for the evaluation of data measured at high conversions..... 401

Kiss, L.: The stepwise mechanism of the dissolution of metals. II. Investigation of the mechanism by means of a rotated, ring-shaped disk electrode..... 425

Uskert, A.: Possibilities of novel-type syntheses for the preparation of fluoro-organic compounds 457

News of the Department of Chemical Sciences..... 473

Reports

Macskásy, H.: Development of the science and industry of macromolecular materials 477

Földiák, G. and *Lengyel, T.:* Research activity of the Isotope Institute of the Hungarian Academy of Sciences 507

Kucsera-Pápay, M., Hrabéczy-Páll, A. and *Küttel, D.:* Scientific Session: Analysis of Environmental Protection 523

Book Reviews

Nyilasi, J.: Chemical Principles, by Dickerson, R. E., Gray, H. B., and Haight, G. P. 527

Nyilasi, J.: Programmed Reviews of Chemical Principles, by Lassila, J. D., Barrow, G. M., Kenney, M. E., Litle, R. L. and Thompson, W. E..... 527

39,– Ft

TARTALOMJEGYZÉK

Előadások

Bartók Mihály és Molnár Árpád: A diolok dehidratációja fémkatalizátorokon 335

Bartók Mihály és Apjok József: Az 1,3-dioxa-cikloalkánok átalakulásának tanulmányozása platinakatalizátoron 359

Kálmán Erika és Pálinkás Gábor: Az elektrondiffrakció szerepe a víz szerkezetének tanulmányozásában 391

Összefoglaló értekezések

Tüdős Ferenc, Kelen Tibor, Földes-Berezsnich Tamara és Turcsányi Béla: A kopolimerizációs állandók lineáris meghatározási módszereinek vizsgálata, III. Lineáris grafikus módszer nagy konverzióknál mért adatok kiértékelésére 401

Kiss László: A fémoldódás lépcsős mechanizmusáról II. A mechanizmus vizsgálata forgó, gyűrűs korongelektróddal 425

Uskert Andor: Új típusú szintézis-lehetőségek bioaktív fluor-organikus vegyületek előállítására 457

Az Osztály hírei 473

Beszámolók

Macskásy Hugó: A makromolekulájú anyagok tudományának és iparának fejlődése... 477

Földiák Gábor, Lengyel Tamás: Az MTA Izotóp Intézete kutatási tevékenysége..... 507

Kucseráné Pápay Mária, Hrabéczyné Páll Andrea és Küttel Dezső: „A Környezetvédelem Analitikája" tudományos ülésszak 523

Könyvbírálatok

Nyilasy János: R. E. Dickerson, H. B. Gray, G. P. Haight: Chemical Principles..... 527

Nyilasy János: J. D. Lassila, G. M. Barrow, M. E. Kenney, R. L. Litle, W. E. Thompson: Programed Reviews of Chemical Principles..... 527

Megjelent 1976. XII. 17-én

Index: 26.497