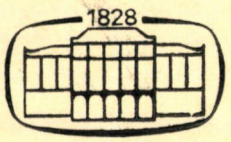


Kémiai Közlemények

49 kötet 1-2

Főszerkesztő
Beck Mihály

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1978

KEKOAS 49(1–2) 1–154 (1978)

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

49. KÖTET 1—2. SZÁM

Főszerkesztő:
BECK MIHÁLY

Szerkesztő:
CSÁKVÁRI BÉLA

A szerkesztő bizottság tagjai:
HOLLÓ JÁNOS, LENGYEL BÉLA, PUNGOR ERNŐ,
SCHAY GÉZA, SZABÓ ZOLTÁN, SZÁNTAY CSABA,
TÜDŐS FERENC, VAJTA LÁSZLÓ, VAS KÁROLY

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, nemzetközi rendezvényekről szóló beszámolók, könyvbírálatok stb. kerülnek közlésre.

A kéziratokat a 48. kötet 277—278. oldalán közölt Tájékoztató szerint elkészítve, valamint 5—15 soros magyar és angol nyelvű összefoglalással ellátva CSÁKVÁRI BÉLA, Budapest VIII., Múzeum körút 6—8. címre (postai küldemény esetén: 1445 Bp. 8. pf. 323) 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" Külkereskedelmi Vállalat (1389 Budapest I., Fő utca 32. — Pénzforgalmi jelzőszám: 218—10990) útján eszközölhetők.

Kémiai Közlemények 49. kötet 1978 p. 1–20

AZ ELEKTROKÉMIAI MÓDSZEREK SZEREPE AZ ANALITIKAI KÉMIÁBAN*

PUNGOR ERNŐ

az MTA rendes tagja

(BME Általános és Analitikai Kémiai Tanszék, Budapest)

Érkezett: 1977. január 2-án

Bevezetés

Az analitikai kémia jellegénél fogva mindazon fizikai és kémiai összefüggéseket igyekszik felhasználni feladatai megoldásához, melyek az anyag összetételével valamilyen függvényszerű kapcsolatot mutatnak. Ezek az összefüggések mennyiségi elemzési célokat szolgálnak elsősorban, de ugyanakkor ezek fellépte az összetétel minőségi analitikai kérdéseire is választ ad. A vizsgálandó mintákban levő komponens koncentrációjára a következő típusú átviteli függvény ad információt

$$I = f(c_x, \Sigma C_N, T, p \ldots), \tag{1}$$

ahol az I jelszint a vizsgálandó minta extenzív és intenzív paramétereinek függvénye, és ezeken belül valamilyen egyértelmű függvény-kapcsolatban van a c_x koncentrációval. A feldolgozandó jelet minden esetben a vizsgálandó anyag és valamilyen reagens kölcsönhatása hozza létre, ahogyan ez Malissa megfogalmazása alapján általánosságban elfogadást nyert. Reagensként a kémiaiakon kívül, számos más is alkalmazható, mint pl.:

- különböző energiájú fotonok,
- az anyag átalakítását biztosító nukleonok,
- elektromos energia, mellyel az adott anyagok egyes komponenseit redukáljuk vagy oxidáljuk,
- hőenergia stb.

Természetesen a legegyszerűbb eljárásnak az tűnik, ha a kapott jelszint információtartalmát feldolgozzuk, és így közvetlen koncentráció-mérésre használjuk fel.

Az esetek túlnyomó többségében azonban, mint az az 1. egyenlet alapján is látható, a mátrix-hatás jelentősen befolyásolja a mért jelet, és így a közvetlen

* 1976. október 5-én tartott székfoglaló előadás.

jelszint-feldolgozása alapján kapott eredményt az elkerülhetetlen sztochasztikus hibák mellett szisztematikus hibák is befolyásolhatják.

A közvetlen szelektív meghatározások lehetőségének korlátozott volta indokolttá teszi a szelektív kémia reagensek alkalmazását és így a közvetett eljárás kidolgozását. Ez esetben az (1) egyenlet által leírt jelszintet a titrimetria feltételeinek megfelelően kémia reakció segítségével befolyásoljuk addig, míg a kémiai reagens és a vizsgált anyag adott komponense — melynek koncentrációját keressük — ekvivalenciába nem jut egymással. Az ekvivalenciapontig adagolt kémiai reagens mennyiségéből számítjuk a keresett koncentrációt. Ez a közvetett módszer számos esetben alkalmazható akkor is, ha az (1) egyenletben definiált függvényre a c_x értékén kívül a rendszer komponensei nagymértékű és körülményesen meghatározható hatást gyakorolnak.

Az (1) egyenlet szerinti koncentráció jel feldolgozható jellé való átalakítása — a fentiekből is kitűnik — komplikált feladat. A koncentráció jelátalakítókat általában a vizsgált komponensen kívül a többi komponens és egyéb paraméterek hatása éri, és így a jel általában kisebb-nagyobb mátrixhatással terhelt. Az ideális koncentráció jelátalakító az volna, amely mátrixhatást nem mutat. Ilyen ideális koncentráció jelátalakítót megközelítő eset azonban nagyon kevés van.

Az analitikai kémia jelenlegi szakaszában a vizsgálandó anyag és az általános értelemben vett reagens kölcsönhatásáról szelektív információt adó mérőérzékelők központi helyet foglalnak el. Jelen előadás keretében azonban a koncentráció jelátalakítók széles köréből az elektrokémiai jelátalakítókról kívánok beszélni, külön hangsúlyt adva ezek kutatásával kapcsolatos saját vizsgálatainknak. Ennek keretében az ionszelektív és voltammetriás elektródokat, és ezek áramló rendszerekben történő alkalmazását mutatom be.

Új potenciometriás mérőérzékelők

A hidrogén-ion érzékeny üvegelektródhoz hasonló, különböző egyéb ionok szelektív mérésére alkalmas elektródok kidolgozására irányuló kutatások a 60-as évek során hoztak jelentős eredményeket. Az ezt követő egy évtizedes periódus alatt az ionszelektív elektródok számos új típusa jelent meg, új lendületet adva a potenciometriás kutatásoknak.

Kutatócsoportom már igen korán — az 50-es évek végén — bekapcsolódott az ionszelektív elektród tématerület kutatásába, és munkánk során számos elektródot dolgoztunk ki.

A jelenleg ismert potenciometriás mérőérzékelőket véleményünk szerint működési mechanizmusuk alapján célszerű csoportosítani (1—4. táblázatok). A táblázatok tartalmazzák az ún. alapelektródok mellett az érzékenyített

1. táblázat

A. Alapelektródok

A.1. Elektroncsere-egyensúly alapján működő elektródok

A.1.1. Elsőfajú elektródok
A.1.2. Másodfajú elektródok
A.1.3. Harmadfajú elektródok
A.1.4. Redoxi-egyensúly alapján működő elektródok

2. táblázat

Ionszelektív elektródok

A. Alap ionszelektív elektródok

A.1. Elektroncsere-egyensúly alapján működő elektródok
A.2. Csapadékcsere-egyensúly alapján működő elektródok
A.3. Ioncsere-egyensúly alapján működő elektródok
A.4. Komplexképződési reakción alapuló elektródok

B. Érzékenyített ionszelektív elektródok

B.1. Inaktív bevonattal érzékenyített elektródok
B.2. Aktív bevonattal érzékenyített elektródok

3. táblázat

A.2. Csapadékcsere-egyensúly alapján működő elektródok

A.2.1. Heterogén felépítésű elektródok
A.2.2. Homogén felépítésű elektródok

A.3. Ioncsere-egyensúly alapján működő elektródok

A.3.1. Üvegelektródok
A.3.2. Szerves ioncserélő alapú elektródok

A.4. Komplexképződési reakción alapuló elektródok

A.4.1. Semleges komplexképző alapú elektródok
A.4.2. Ionos komplexképző alapú elektródok

4. táblázat

B. Érzékenyített ionszelektív elektródok

B.1. Inaktív bevonattal érzékenyített elektródok (Gázelektródok)
B.1.1. Gáz-permeábilis membránnal készített gázelektródok
B.1.2. Légréses gázelektródok

B.2. Aktív bevonattal érzékenyített elektródok (Enzimelektródok)
B.2.1. Enzimaktivitást mérő elektródok
B.2.2. Szubsztrát aktivitást mérő elektródok

potenciometriás érzékelőket is, melyek az alap-érzékelők módosításával készülnek és semleges molekulák mérésére szolgálnak.

A 70-es évek elején egyre több kutatóiskola jutott arra a felismerésre, hogy az ionszelektív elektródfajták számát csak szisztematikus, a működési mechanizmus megismerését célzó kutatómunka alapján lehet növelni. A működési mechanizmusra vonatkozóan azonban a kezdeti klasszikus termodinamikai szemlélet alapján — az egyensúlyok vizsgálata alapján — nem lehetett előremutató információt kapni. Az elektródok elektrokémiai sajátságainak helyesebb leírásához szükség van az elektródfolyamatok kinetikájának a megismerésére és felhasználására. Így EISENMAN [1, 2], majd SIMON [3] az elektród membrán-fázison belüli transzportfolyamatok segítségével továbbfejlesztette a fázishatár egyensúlyokra épülő — NIKOLSKY [4] által bevezetett — elektródpotenciált leíró egyenletet, módosítva a szelektivitási tényező értelmezését. E szerint a szelektivitási tényező két tényező szorzataként írható fel, amelyek közül az egyik egy adott csere-reakció egyensúlyi állandója, míg a másik az egyensúlyi reakcióban résztvevő ionok membránfázison belüli mozgékonyságának a függvénye:

$$K_{ik}^{\mathrm{Pot}} = K_{ik}\, f(u_i, u_k)\,, \tag{2}$$

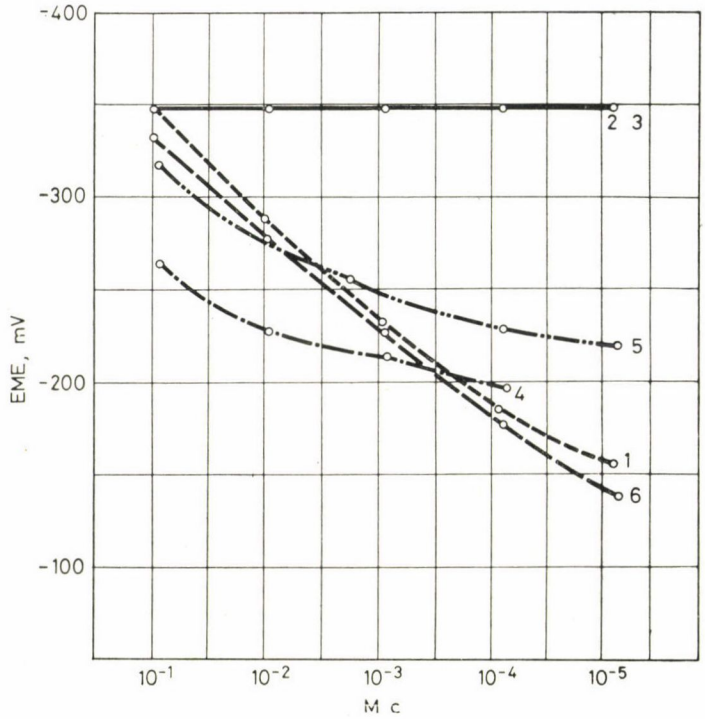
ahol K_{ik}^{Pot} a szelektivitási tényező,
K_{ik} a csere-reakció egyensúlyi állandója,
u_i és u_k a mérendő, és a k-adik zavaró ion mozgékonysága a membránfázisban.

Kezdeti elméleti vizsgálataink során [5, 6] sikerült egy, a csapadék alapú ionszelektív elektródok működését leíró egyenletet levezetni. Az egyenletben szereplő szelektivitási állandó az oldhatósági szorzatok alapján elméletileg számítható [7—10], amelyet a kísérleti eredmények minden szempontból alátámasztottak. A levezetett összefüggés nagy hatást gyakorolt az ionszelektív elektródok elméletének a fejlődésére és megfelel a jelenlegi kutatási eredményeknek. Ezt az összefüggést SIMON [11] később levezetett egyenletében azon határesetnek tekintette, amelynél a membránfázison belüli transzportfolyamatokat kifejező tényező egységnyi.

Az ionszelektív elektródok működési mechanizmusának általános megértése érdekében számos új típusú kísérletet végeztünk, ill. megvizsgáltuk az egyes mérési módszereket abból a szempontból, hogy milyen, a működési mechanizmusra vonatkozó, információ szolgáltatására alkalmasak.

Csapadékalapú elektródokkal végzett vizsgálataink során azzal a munkahipotézissel éltünk, hogy az elektródpotenciál kialakulása szempontjából a felületi specifikus adszorpció, a felületi rétegbeli kristályok továbbépülése, ill. leoldódása alapvető jelentőségű.

Az ezüst-jodid csapadékalapú jodid-ion szelektív elektródot 1 n káliumjodid oldatban áztatva [12, 13] azt találtuk, hogy az elektród jodid-funkciója megszűnik, ami az ezüst jodo-komplex képződésének és a felületi ezüst-jodid kristályréteg átkristályosodásának következménye. Az újonnan kialakult hexagonális felépítésű ezüst-jodid réteg ugyanis feltehetően már nem hoz létre specifikus jodid-adszorpciót, tehát az elektródfunkció megszűnik. Ha ezt a felületi fedőréteget leoldjuk, az elektródfunkció helyreáll (1. ábra).



1. ábra. Az elektródfunkció változása AgI csapadékalapú elektród I^- válasza esetén 1 m KI, ill. 0,1 m KCl-dal történő kezelés hatására: 1. kezeletlen elektród; 2. 1 m KI-dal kezelt elektród; 3—6. 0,1 m KCl-dal 1, 2, 3, 5 óráig kezelt elektród

A specifikus felületi adszorpció meghatározó jellege mellett szólnak azok a kísérletek is, amelyet a réz-szulfid alapú réz ion-szelektív elektródokkal végeztünk oxidatív körülmények között. Az elektródfunkció megszűnése ilyen körülmények között az oxidáció következtében létrejövő felületi réteg specifikus adszorpciót gátló hatásával magyarázható. A felületi réteg leoldása ez esetben is az elektródfunkció helyreállását eredményezi.

A potenciál-megszabó folyamat részlépéseinek felderítése érdekében végeztük az elektródok válaszidejének meghatározásával kapcsolatos kísér-

leteinket — elsőként az ionszelektív elektródok kutatásával foglalkozók között [14]. E vizsgálatok során gyors koncentráció-ugrás jel hatására létrejövő elektródpotenciál—idő függvényeket tanulmányoztunk [15]. Megállapítottuk, hogy a csapadékalapú elektródok válaszideje néhányszor 10 ms, függetlenül attól, hogy hordozófázissal vagy anélkül készülnek. Amennyiben az elektród felületén a diffúziós réteg vastagságát valamilyen módon — pl. szilikongumival való bevonással — növeljük, a válaszidő kb. egy nagyságrenddel nagyobb, és a válaszgörbe jellege megváltozik. Ebben az esetben a SIMON és munkatársai [16] által a carrier-típusú elektródokra levezetett egyenletek alkalmazhatók.

A vizsgálatok során kapott eredmények alapján megállapítható, hogy a válaszgörbék elemzése a csapadékalapú ionszelektív elektródok esetén kevés kinetikai információt szolgáltat, mivel legtöbbször a vizsgált komponens elektródfelületre történő diffúziója lassúbb, mint a tulajdonképpeni potenciálmegszabó folyamat. Válaszidő-vizsgálataink értékelését az is bonyolítja, hogy abban az esetben, ha az elektród felülete lényegesen nagyobb, mint a koncentráció-ugrásjelet létrehozó oldatáram sugara (a felületen), a felületen kialakuló potenciált átlagértékeknek kell tekintenünk (az átlag-potenciálérték kialakulását statikus körülmények között végzett multielektródos kísérleteink is bizonyítják).

A válaszgörbék kezdeti iránytangenseinek eltérő volta — amint ez az 5. táblázatból is kitűnik — egy adott elektród anyagának két komponensére nézve (pl. AgI alapú elektród I^- ill. Ag^+ válasza esetén) feltehetően a felületi reakciók sebességének különbözőségéből adódik.

A fentiek alapján megállapítható, hogy a potenciál-megszabó részfolyamatra vonatkozóan csak mikroelektródokkal felvett válaszgörbék kezdeti iránytangensei alapján vonhatunk le következtetéseket.

5. táblázat

A válaszidőgörbék kezdeti meredekség értékei

Elektródtípus	I^- oldatban [mV/ms]		Ag^+ oldatban [mV/ms]	
	Hőmérséklet		Hőmérséklet	
	25 °C	65 °C	25 °C	65 °C
Ag (fém)			5,0	
Ag_2S			3,8	
$AgI + Ag_2S$	3,4	5,6	4,3	
AgI	2,5	7,5	3,0	7,8
AgI (SR)	3,0	5,9	4,3	9,8

A folyamatban levő elektronmikroszondás és SIMS vizsgálatokból további információkat várunk a felületi specifikus adszorpció természetére vonatkozóan.

Más vezető kutatóiskolák eredményeit figyelemmel kísérve megállapítható, hogy azok kísérleti eredményei saját eredményeinkkel összhangban azt az elképzelésünket támasztják alá, hogy minden elektródfajta esetében az elektród felülete és az oldat között játszódik le az a folyamat, mely a határfázis elektromos töltéséhez szelektív elektródfunkciót adódóan járul hozzá a tértöltés kialakításával, míg a fázison belüli transzportnak a szerepe elektródfajtánként különböző.

Voltammetriás mérőérzékelők

Az ion-szelektív elektródok középpontba kerülése által a potenciometria területén az elmúlt néhány évtizedben bekövetkezett robbanásszerű fejlődés ellenére is jelenleg az elektroanalitika legszélesebb körben alkalmazott és vizsgált módszerének a voltammetriát tekinthetjük.

A szélesebb értelemben vett voltammetria — az elektrokémiai kutatással sokszor átfedésbe kerülő — igen sokirányú fejlődésen ment keresztül. A váltóáramú mérési technikák, a felületi jelenségek vizsgálatán alapuló módszerek, a relaxációs technikák bevezetése mellett analitikai szempontból e területen is a jól reprodukálható eredményeket szolgáltató új szenzorok — nevezetesen az állandó felületű, elsősorban szilárd elektródok — kifejlesztése bír kiemelkedő jelentőséggel.

A különféle analitikai feladatok megoldására alkalmas szenzorok kialakítására irányuló kutatásokba bekapcsolódva, spektráltiszta grafit megfelelő inert mátrixba ágyazásával sikerült egy kedvező mechanikai és jó elektrokémiai sajátságokkal (kis ellenállás, kis maradékáram, széles polarizálhatósági tartomány) rendelkező új voltammetriás elektródfajtát kifejlesztenünk [18, 19]. Az elektród számos analitikai feladat megoldásában igen hasznos eszköznek bizonyult [20, 21].

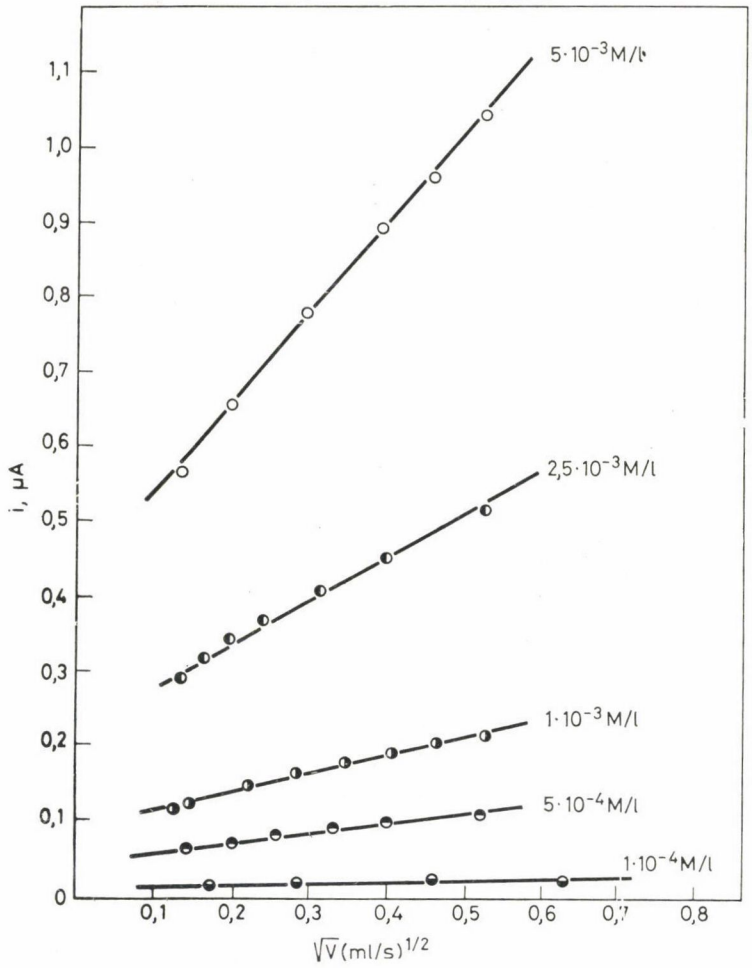
Potenciometriás és voltammetriás szenzorok átfolyó mérőcellákban

A modern analitikai gyakorlat problémáinak korszerű megoldása igen sok esetben áramló oldatokban végzett mérésekkel kapcsolatos. Gondoljunk az on-line automatikus üzemellenőrzésre, a kevés mechanikát tartalmazó elemző automaták működtetésére stb. Ezen felismerés alapján közel egy évtizede kapcsolódtunk be abba a nemzetközi kutatómunkába, mely az említett érzékelők áramló oldatokban mutatott sajátságainak vizsgálatára, illetve az alkalmazhatóság felderítésére irányul.

Természetes, hogy a kétféle méréstechnika sajátságainak megfelelően a kétféle szenzor áramló oldatokban mutatott viselkedése lényegesen eltérő, és alkalmazásuk eltérő problémákat vet fel. Kutatásaink során az esetlegesen fellépő zavaró jelenségek vizsgálata alapján különböző típusú, ion-szelektív elektródot tartalmazó mérőcellákat fejlesztettünk ki [22].

A mérőcellák elektrokémiai és méréstechnikai vizsgálata alapján megállapítható volt, hogy csapadékalapú ion-szelektív elektródokat alkalmazva áramló oldatokban egyrészt az alsó mérési határ terjeszthető ki, másrészt a zajszint csökken.

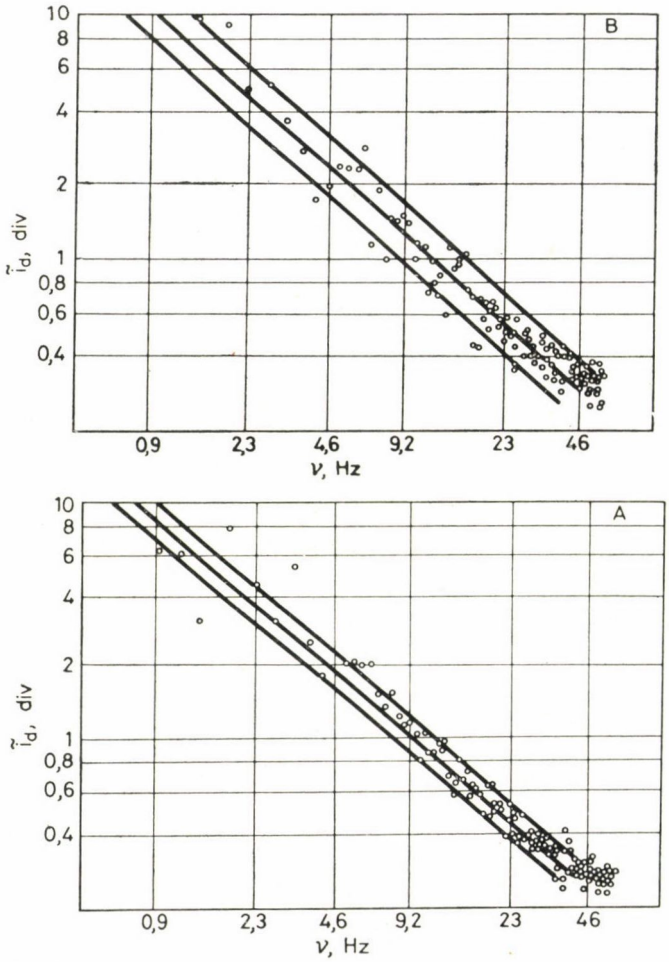
Abból adódóan, hogy a voltammetriás jel kialakításában leggyakrabban az anyagtranszport folyamat játssza a fő szerepet, a voltammetriás szenzorok



2. ábra. Az állandó potenciálon mért áramerősség—áramlási sebesség összefüggése különböző koncentrációjú oldatok esetén (lamináris áramlási viszonyok között)

áramló oldatokban történő alkalmazása a gyakorlati problémákon túlmenően elméleti kérdéseket is felvet.

Lamináris áramlást biztosító átfolyó mérőcellában a konstans potenciálon mért áramerősség (határáram) és az áramló oldat koncentrációja, valamint áramlási sebessége közötti függvénykapcsolatot különböző hidrodinamikai feltételek mellett vizsgáltuk [23]. Sikerült olyan egyszerű felépítésű jól definiált hidrodinamikai feltételekkel jellemezhető átfolyó mérőcellát kialakítani, melyben az áramlás irányával párhuzamosan elhelyezett síkfelületű indikátorelektródon konstans potenciálon mérhető áram és az áramlási sebesség között különböző koncentrációk esetén a 2. ábrán látható, elméleti megfontolásokkal összhangban levő összefüggés érvényes.



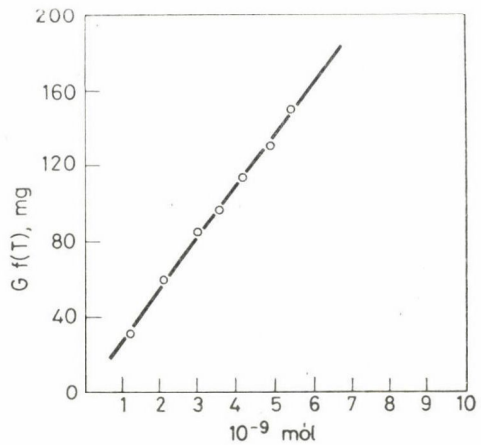
3. ábra. A turbulencia frekvenciájának és amplitúdójának összefüggése és a 95%-os megbízhatóság által meghatározott burkológörbék: A. középső elektród esetén; B. periferiális elektród esetén

Két szempont indokolta azon kísérleteink elvégzését, melyeket turbulens áramlási feltételeket biztosító voltammetriás mérőcellákkal végeztünk. Egyrészt a turbulencia következtében létrejövő anyagtranszport-növekedés érzékenyebb detektálást biztosít, másrészt az egyéb szempontokból kívánatos nagy áramlási sebességek tartományában nehezen biztosítható turbulenciamentes áramlás.

A turbulens áramlás viszonyai közötti anyagtranszportot leíró összefüggések a lamináris tartományra érvényeseknél kevésbé ismertek, annál lényegesen bonyolultabbak.

A turbulens hidrodinamikai viszonyokat biztosító mérőcellában nyert, konstans potenciálon mért áram—idő görbéket matematikai (Fourier) analízisnek vetve alá, értékes információkat nyertünk a turbulens anyagátadás természetére vonatkozóan [24, 25]. Így pl. a 3. ábráról (lásd 9. oldal) látható, hogy a turbulens áramlási tartományban megjelenő áramfluktuáció frekvenciája és amplitúdója jól definiált függvénykapcsolatban van egymással.

A 4. ábra a turbulens áramlást előnyösen alkalmazó mérőcella teljesítőképességéről ad információt.



4. ábra. Guanin-injektálással nyert kalibrációs görbéje

Új potenciometriás és voltammetriás mérőeljárások

A továbbiakban új analitikai módszerek kidolgozásával kapcsolatos munkánkról kívánok rövid áttekintést adni, ennek kapcsán is az előzőekhez kapcsolódva elsősorban az áramló oldatok analízisével kapcsolatos vizsgálatainkról és eredményeinkről.

Az előzőekben bemutatott, általunk kialakított potenciometriás és voltammetriás mérőcellák felhasználásával különböző analitikai feladatok megoldására olyan mérőeljárásokat dolgoztunk ki, melyek a mérőcellák előnyös tulajdonságaira épülnek.

Ezek közül a cianid-ionszelektív elektródot tartalmazó mérőcella áramló ipari szennyvizek cianid-tartalmának folyamatos nyomonkövetésére bizonyult alkalmasnak.

A szilikongumi alapú grafitelektródot tartalmazó mérőcellák kromatográfiás detektorként is alkalmazásra kerültek [26].

A szilárd gyógyszerkészítmények fontos jellemzője a hatóanyagkioldódás sebessége, ennek vizsgálatára az átfolyó cellába épített szilikongumi alapú grafitelektródot és a voltammetriás mérési technikát találtuk különösen alkalmasnak [27].

Ugyancsak gyakorlati probléma felmerülése kapcsán végeztük el azt a kísérletsorozatot, melynek során a csak gázok számára átjárható membrán segítségével történő szelektív mintavétel és a voltammetriás méréstechnika együttes alkalmazhatóságát vizsgáltuk, utat nyitva ezzel különböző gázok koncentrációjának monitorálására [28].

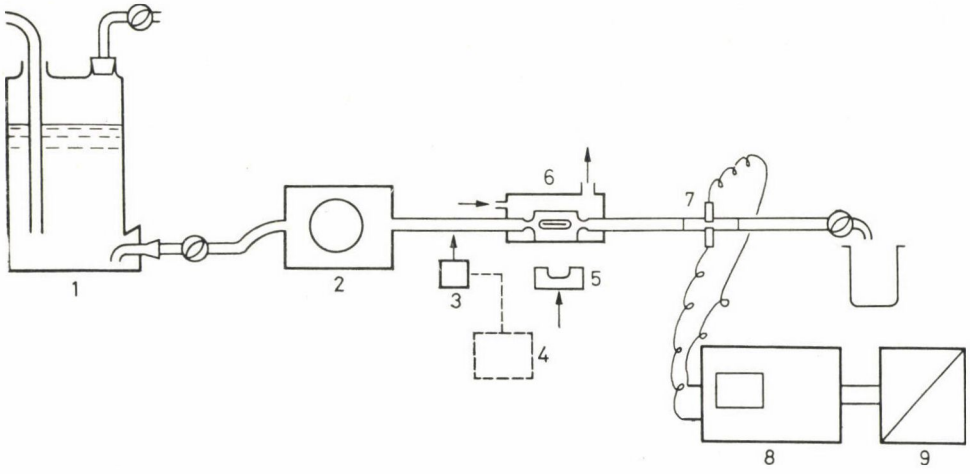
Új, jól automatizálható mérési technikákkal gyarapítottuk a potenciometriás és voltammetriás mérési módszerek körét. Felhasználva a kialakított detektorcellák kis időállandóját, azaz tranziens koncentrációjelek torzításmentes követésére való alkalmazhatóságát, dinamikus jel értékelésén alapuló módszert dolgoztunk ki [29].

A kidolgozott és részletesen vizsgált ún. injektációs méréstechnika alkalmazása során a meghatározás alapját képező dinamikus jelet úgy hozzuk létre, hogy egy állandó sebességgel áramló oldatba individuális kis anyagmennyiségeket juttatunk a detektor előtti csőszakaszon. A reprodukálhatóság biztosítása érdekében a bejuttatott oldat és az az áramló folyadék elkeveredését szolgáló keverőcellát alkalmazunk (5. ábra).

A leírt mérőrendszerben kialakuló koncentrációviszonyok elméleti vizsgálata során sikerült a valóságot jól megközelítő modell alapján a koncentrációprofilt leíró egyenleteket megadni [29].

A voltammetriás, ill. potenciometriás koncentrációjel transzformációs egyenlet segítségével egy injektált anyagmennyiség hatására létrejövő elméletileg várható változást leíró válasz-egyenleteket nyerjük. Az egyenletek érvényességi feltételeit és tartományát kísérletileg vizsgáltuk.

A kapott eredmények alapján az injektációs technika széleskörű analitikai alkalmazhatóságának lehetősége tárult fel [30, 31]. A detektálási módszertől függetlenül az injektációs méréstechnika számos olyan előnyös tulajdonsággal rendelkezik, mely alapján sorozatelemző készülékek, szakaszos üzemű analizátorok kialakítására nyílik lehetőség. Ezenkívül az elméleti vizsgálatok rámutattak, hogy az alkalmazott detektor sajátságaiból adódóan

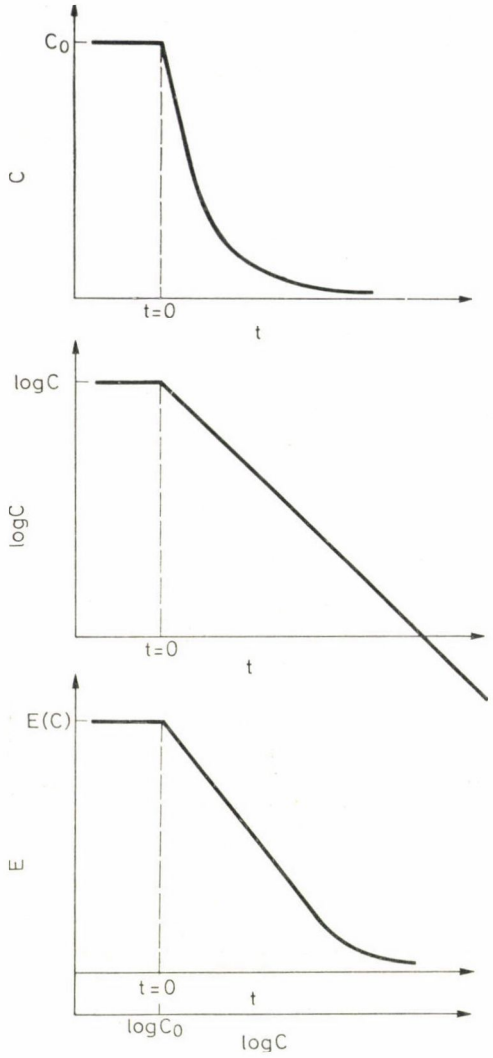


5. ábra. Az injektálásos méréstechnika blokkdiagramja: 1. oldat-tartály; 2. pumpa; 3. injektáló hely; 4. mintatartó; 5. mágneses keverő; 6. keverőcella 7. mérőcella; 8. mérőerősítő 9. regisztráló

különbségek léphetnek fel az alkalmazást illetően. Így a potenciometriás detektorok esetében az áramló oldat koncentrációjának meghatározására alkalmas standard addíciós injektációs technika kidolgozására is lehetőség van. A standard addíciós méréstechnika esetében az eredmények direkt kiértékelését lehetővé tevő számítástechnikai módszer is kidolgozásra és alkalmazásra került. Különböző feladatok megoldásában sikeresen alkalmaztuk az injektációs méréstechnikát — ezekről több közleményünk ad számot — itt csak azt kívánjuk megjegyezni, hogy minden olyan analitikai feladat megoldható az injektációs méréstechnika segítségével, mely kapcsolatba hozható az alkalmazott detektorral detektálható komponens koncentrációjának egyértelmű változásával.

Az áramló oldatokban uralkodó koncentrációprofil elméleti vizsgálata során a folyadék útjába helyezett elsőrendű tároló hatását tanulmányozva, a potenciometria területén előnyösen hasznosítható összefüggésekhez jutottunk. Az elsőrendű tárolóból állandó sebességgel áramló kimosó oldat hatására kialakuló koncentrációprofil potenciometriás detektorral követve lineáris jel—idő függvénnyé transzformálódik [32] (6. ábra). Ennek alapján lehetőség kínálkozott arra, hogy az ideális elsőrendű tárolóban uralkodó viszonyokat jól megközelítő berendezés kialakításával leegyszerűsítsük a potenciometriás mérőérzékelők kalibrálásával, szelektivitásának meghatározásával kapcsolatos méréseket.

Mint korábban már említettük, kvantitatív analitikai szemszögből nézve azok a mechanizált elemzők tekinthetők korszerűnek, melyek átfolyó analitikai csatornát alkalmaznak, ennek megfelelően nagyszámú minta gyors

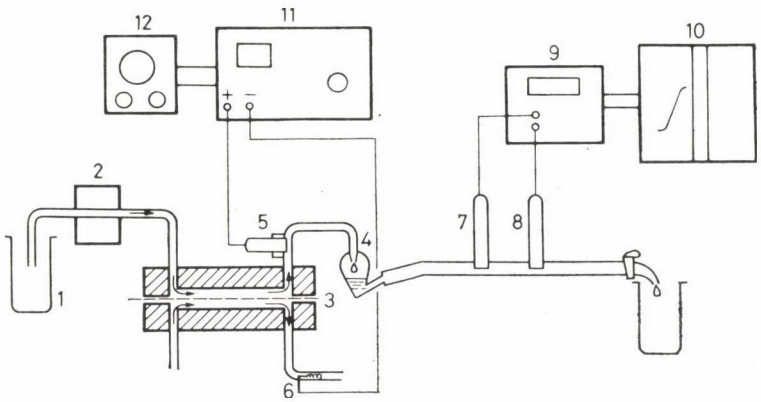


6. ábra. Tároló kiürülési görbéi: a. koncentráció-idő; b. lg koncentráció-idő (elméleti görbe); c. Elektródpotenciál-idő (kísérleti görbe)

sorozatelemzését teszik lehetővé. A jelenleg ismert elemzők vagy stacionárius állapotban kialakuló direkt jelszint követésén, vagy az ismertetett injektációs technika alkalmazásakor dinamikus direkt jelkövetés alapján működnek. Az analitikában jól ismert okok (mátrixhatás stb.) következtében azonban a direkt jeltranszformáció alapján végzett koncentrációmeghatározás számos bizonytalansággal rendelkezik. Ennek kiküszöbölése az előnyös tulajdonságok megtartásával úgy látszott lehetségesnek, hogy az áramló oldatokban végzett mérést a rendszerint nagyobb pontosságot biztosító titrálásos technikával

kapcsoljuk össze. A feladat megoldásával eddig csak néhányan foglalkoztak [33, 34], a gyakorlatban kevéssé használható megoldásokat találva.

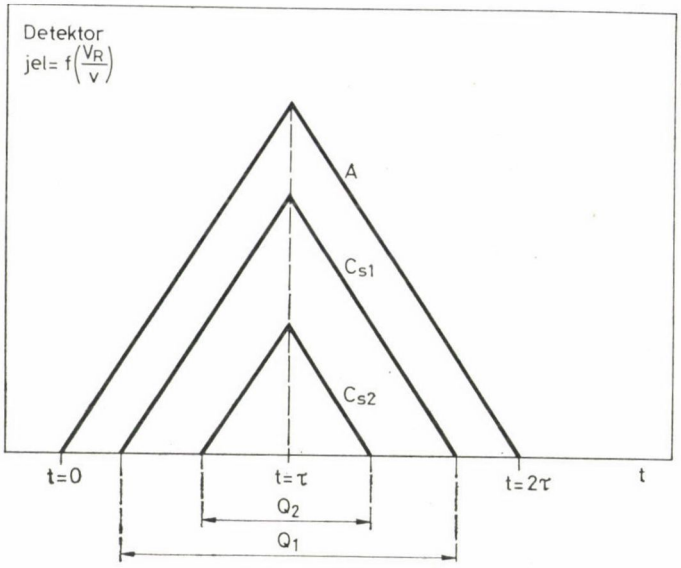
A folyamatosan növekvő reagens adagolásánál az ekvivalenciapont egyértelműen kimutatható. Nehézség van azonban a titrálás indulási pontjának meghatározásánál, hiszen akármilyen módon juttatjuk is be a reagenst, a mérőcellában történő érzékelés mindenképpen késéssel következik be. A probléma vizsgálata során nyilvánvalóvá vált, hogy csak a megfelelő program szerinti reagensadagolásra alkalmas módszer, ill. berendezés kialakítása után juthatunk eredményhez. A programozott reagensadagolás megvalósítására coulometriás és volumetriás módszert találtunk [35]. Detektáláshoz az előzőekben leírt detektorcellákat alkalmaztuk (7. ábra).



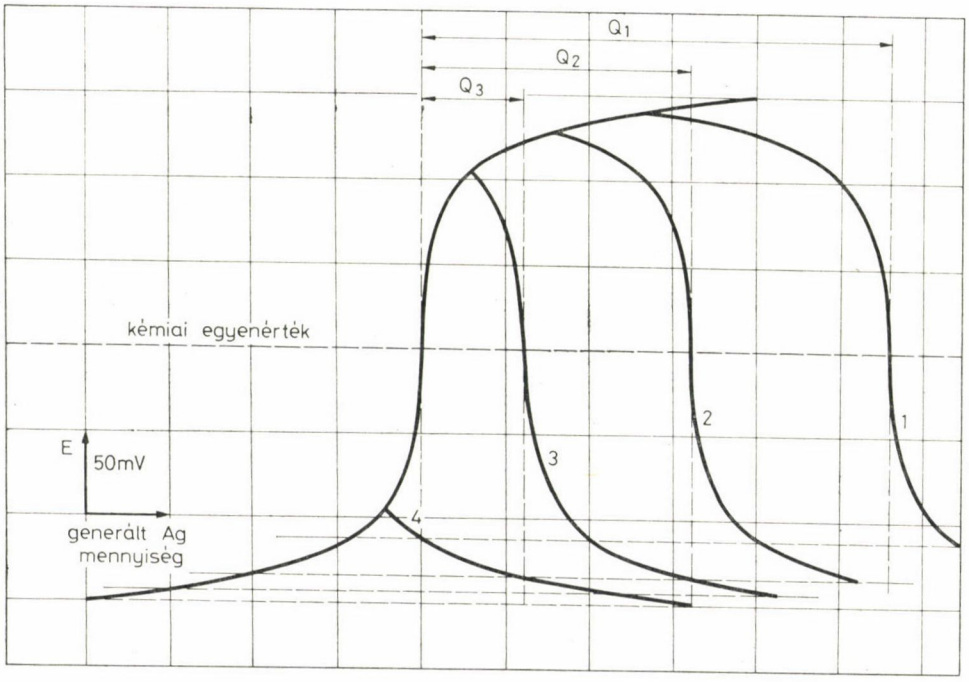
7. *ábra.* Programozott titrálás megvalósítására alkalmas berendezés vázlata: 1. oldat-tartály; 2. pumpa; 3. membrán; 4. elektromos megszakító és keverő egység; 5. generátorelektród; 6. generátor-ellenelektród; 7. mérőelektród; 8. viszonyító elektród; 9. mérőerősítő; 10. regisztráló; 11. áram-, ill. feszültség-generátor; 12. program-vezérlő egység

A pontos kiértékelhetőség szempontjait figyelembe véve úgy találtuk, hogy igen előnyös, ha a reagensadagolás sebesség—idő program függvényképe egy egyenlőszárú háromszög. Ebben az esetben a regisztrátum két egymáshoz illeszkedő tükörképi részből áll. A két részgörbe tulajdonképpen az áramló oldatban növekvő, ill. csökkenő reagensadagolás mellett felvett titrálási görbe. Két speciális esetet kiragadva két, elméletileg kapott titrálási görbetípust mutat be a 8. ábra és 9. ábra. Az egyik esetben a logaritmikus jeltranszformációjú detektor (pl. potenciometriás), a másik esetben lineáris sajátságú detektor (pl. voltammetria) alkalmazásakor várható titrálási görbéket mutatunk be. Egy-egy gyakorlati esetben potenciometriás, ill. voltammetriás detektorral nyert megfelelő görbéket a 10. és 11. ábra mutatja be.

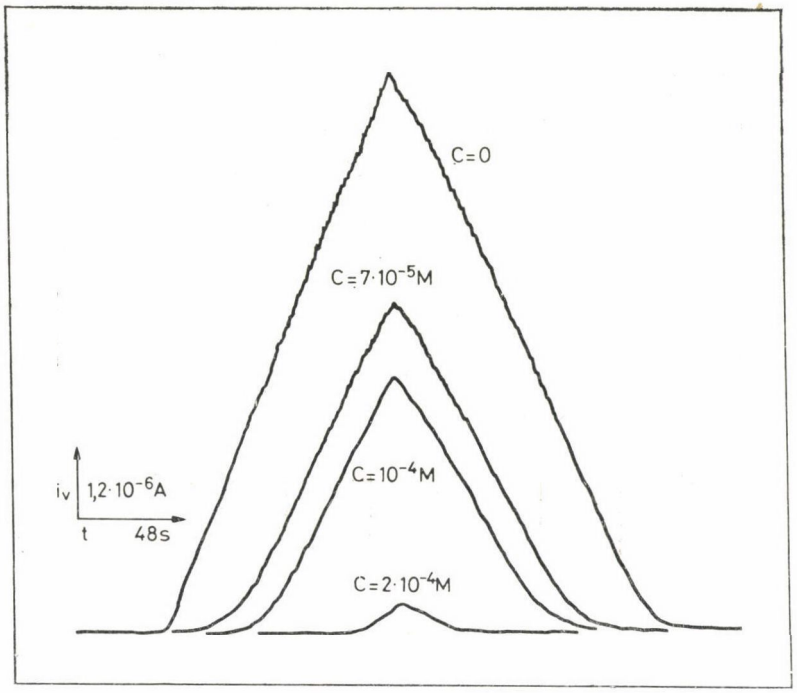
A gyakorlattal jól alátámasztott elméleti megfontolások során úgy találtuk, hogy a megbízhatóan meghatározható ekvivalenciapontok megjelenése



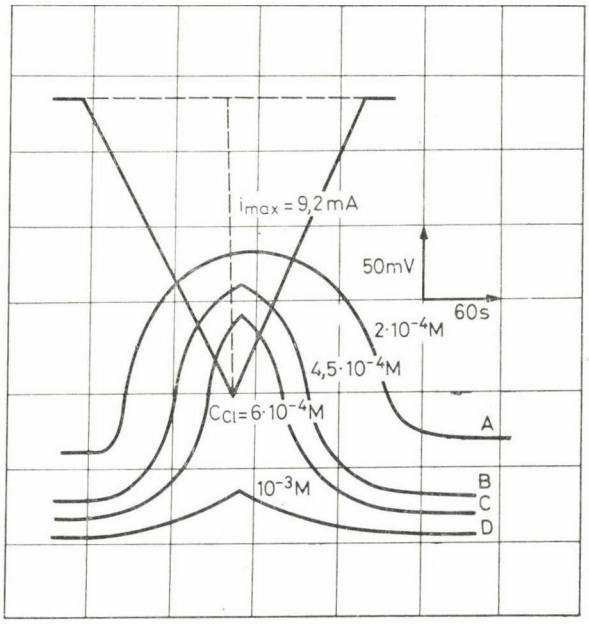
8. ábra. A programozott titrálás elméletileg várható görbéi potenciometriás detektor alkalmazása esetén



9. ábra. A programozott titrálás elméletileg várható görbéi voltammetriás detektor alkalmazása esetén



10. ábra. Fenolmeghatározás titrálási görbéi háromszögprogram szerint adagolt brómmal történő titrálás esetén



11. ábra. Kloridmeghatározás titrálási görbéi háromszögprogram szerint adagolt ezüsttel történő titrálás esetén

között eltelt idő (Q) az áramló oldat koncentrációjával (c) — természetesen áramlási sebességével (v) is — jól definiált függvénykapcsolatban van:

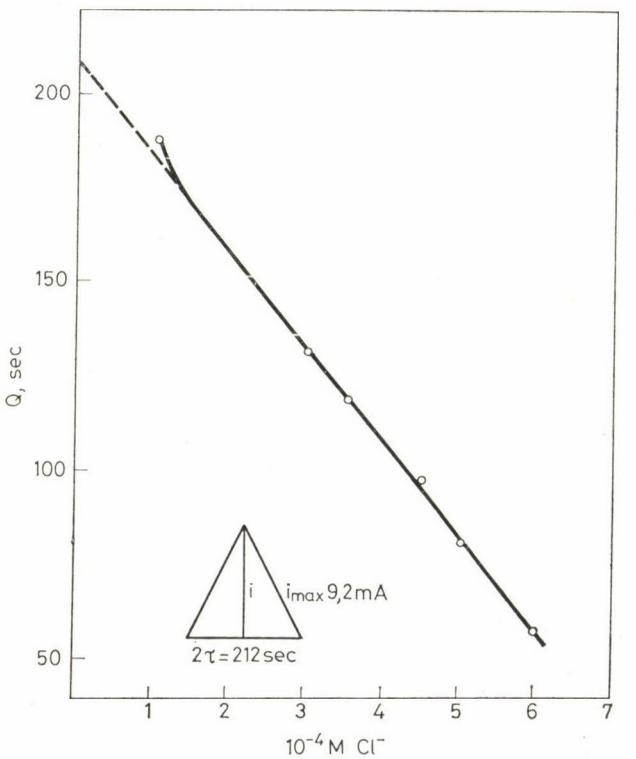
$$Q = 2\tau - 2\frac{c \cdot v}{a \cdot n},$$

ahol 2τ a teljes program időtartama,
a sztöchiometrikus konstans,
n az alkalmazott reagensadagolású programra jellemző konstans.

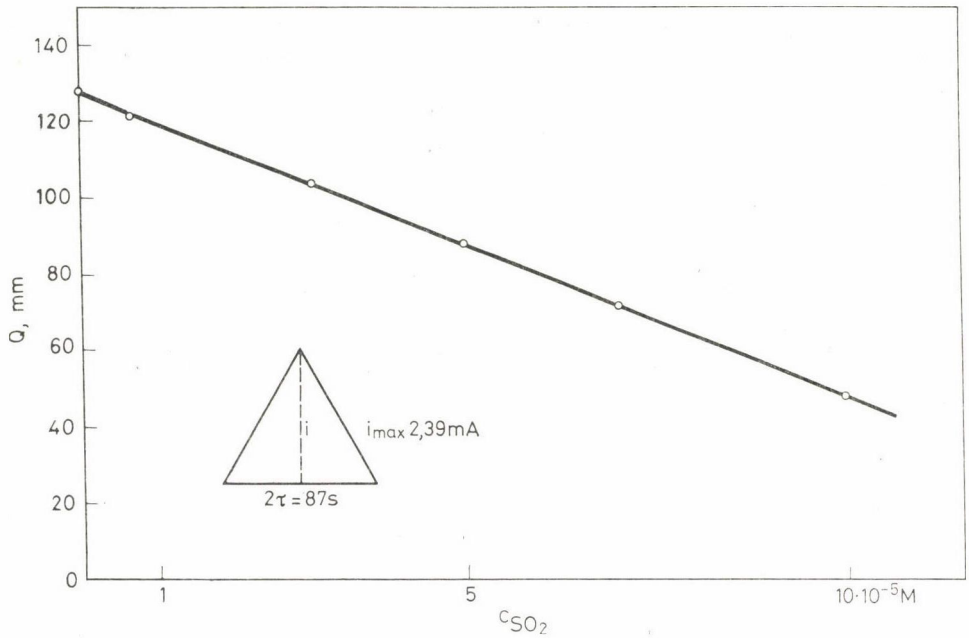
Az áramló mintaoldat koncentrációjának meghatározása — számítás mellett — kalibrációs görbe segítségével egyszerűen elvégezhető (12. és 13. ábra).

A módszer különleges pontossága onnan adódik, hogy az értékelés alapját kémiai egyenérték képezi, így az analízis eredménye a detektor tulajdonságainak megváltozásából, ill. a mátrixhatásból származó hibákat nem tartalmazza.

Az elmondottakból kitűnik, hogy az átfolyó analíziscsatornát alkalmazó mechanizált sorozatelemzőkkel végzett analízisek megbízhatóságát és pontos-



12. ábra. Háromszögprogram szerint adagolt ezüst-reagenssel történő titráláskor nyert klorid kalibrációs görbe



13. ábra. Kén-dioxid programozott titrálással nyert kalibrációs görbéje
Titrálószer: bróm

ságát jelentősen megnövelhetjük, ha a készülék működését a munkánk során kidolgozott, háromszögprogram szerinti reagensadagolású titrálásos technikára alapozzuk.

Az analitika fejlődésének további kilátásai

Az előbbiekben még az elektroanalízis területéről is csak néhány példát ragadva ki mutattam rá azokra a főbb fejlődési irányokra, amelyek jelentősen befolyásolják az analitikai kémia fejlődését. Nem tértem ki az oszcillometriás, dielektrometriás terület által adott lehetőségekre, és előadásom címéből következően nem foglalkoztam az analitika egyéb területeivel. Az analitikai kémia egészét tekintve, általánosságban vetődik fel az a kérdés, hogy várhatóan milyen irányban fejlődik az analitikai kémia a következő, és távlati időszakokban. Ez az előregondolkodás azért is fontos, mert hazánk analitikai múltjából a jelen nemzedékre az a kötelesség hárul, hogy nemzetközileg elismert korábbi eredményeinket újakkal növeljük és a magyar analitikai kémia helyét a világ tudományában megőrizzük.

A közeljövő fejlődését mindjobban az automatizálás jellemzi az analitikai kémiában is. Ebből a szempontból elsőrendű követelmény, hogy jó

tulajdonságokkal rendelkező mérőérzékelők, megbízható, gyors módszerek álljanak az analitikusok rendelkezésére. Párhuzamos, különböző módszerekkel végzett mérések esetén lehetővé válik, hogy nem szelektív érzékelők, ill. módszerek által szolgáltatott jelhalmazból, a számítógépek nyújtotta lehetőségek felhasználásával összetett rendszerek mennyiségi összetételét megbízhatóan meghatározzuk.

Az analitikai laboratóriumok arculatát a fentieknek megfelelően — véleményem szerint — a fejlődés két irányba alakítja. Egyrészt a minőségellenőrző laboratóriumok feladatát ellátó analizátor-rendszerek a gyors visszacsatolás biztosítására egyre inkább beépülnek az üzemi technológiákba (on-line rendszerek kialakítása).

Másfelől a laboratóriumok nagyszámú minta elemzésére, az elemzések adatainak tárolására, feldolgozására, az eredmények kezelésére alkalmas laboratóriumokká fejlődnek.

A különböző módszerek kombinált alkalmazása a minőségi elemzésben szintén jelentős fejlődés elé néz, mivel az adatbankokban tárolt és a kísérletileg nyert információk gépi úton történő gyors feldolgozásával a vizsgált rendszer komponenseinek egyszerű és gyors identifikálása válik lehetővé.

Mindezek a fejlődési irányok az analitikai kémia eddigi fejlesztési munkálatai mellé kényszerítően vetik fel a méréstechnikai rendszerek elméletének kidolgozását, amely az analitikai kémia további fejlődésének alapja lesz.

E helyen is köszönetet kívánok mondani mindazon munkatársaimnak, akikkel együtt dolgoztunk a jelen anyagban vázolt tématerületen. A tudományos alkotómunkánál vannak előzmények, amelyek nélkül nem lehet a kérdésben előrelépni és ezért az ionszelektív elektródokkal kapcsolatban a téma kezdetén velem dolgozott munkatársaimnak is szeretném köszönetemet tolmácsolni, így Hollós Jenőné Rokosinyi Erzsébetnek, majd Tóth Klárának, Havas Jenőnek, Madarász Gézának, akik az elektród továbbfejlesztésében működtek nagymértékben közre.

Külön köszönetet szeretnék mondani azoknak, akik az előadásomban említett témakörökben a legújabb időkben dolgoztak velem együtt; Tóth Klárának, Nagy Gézának, Fehér Zsófiának, valamint Váradi Mária, Lindner Ernő, Horvai György és Gratzl Miklós munkatársaimnak.

Összefoglalás

A székfoglaló előadás ismerteti a szerző és a munkatársai újabb eredményeit a kémiai analízis elektrokémiai módszereinek fejlesztésében.

Summary

The inaugural lecture gives a review over the last results of the author and coworkers in the field of the electrochemical methods in the chemical analysis.

IRODALOM

1. EISENMAN, G.: Biophys **7**, 259 (1962).
2. EISENMAN, G.: Advances in Anal. Chem. and Instr. 4. kötet, Interscience New York 1965. 213. o.
3. SIMON, W., MORF, W. E., MEIER, P. CH.: "Structure and Bonding" 16. kötet, J. D. Dunitz Ed., Springer Verlag, Berlin 1973.
4. NIKOLSKY, B. P.: Acta Physikochim URSS **7**, 597 (1937).
5. PUNGOR, E.: Anal. Chem. **39**, 28A (1967).
6. PUNGOR, E., TÓTH, K.: Anal. Chim. Acta **47**, 291 (1969).
7. PUHONY, Z., TÓTH, K., PUNGOR, E.: Magy. Kém. Folyóirat **76**, 206 (1970).
8. PUNGOR, E., TÓTH, K.: Analyst **95**, 1132 (1970).
9. PUNGOR, E.: Zh. Anal. Khim. **25**, 1182 (1970).
10. PUNGOR, E., TÓTH, K.: Hung. Sci. Instr. **18**, 1 (1970).
11. WUHRMANN, H. R., MORF, W. E., SIMON, W.: Helv. Chim. Acta **56**, 1011 (1973).
12. SORRENTIANO, M. H., RECHNITZ, G. A.: Anal. Chem. **46**, 943 (1974).
13. MALISSA, H., GRASSERBAUER, M., PUNGOR, E., TÓTH, K., PÁPAY, M. K., PÓLOS, L.: Anal. Chim. Acta **80**, 223 (1975).
14. TÓTH, K., GAVALLÉR, I., PUNGOR, E.: Anal. Chim. Acta **57**, 131 (1971).
15. LINDNER, E., TÓTH, K., PUNGOR, E.: Anal. Chem. **48**, 1071 (1976).
16. MORF, W. E., LINDNER, E., SIMON, W.: Anal. Chem. **47**, 1596 (1975).
17. ADAMS, R. N.: Electrochemistry at Solid Electrodes Marcel Dekker, Inc. New York, 1969.
18. PUNGOR, E., SZEPESVÁRY, É., HAVAS, J.: Anal. Letters **1**, 213 (1968).
19. PUNGOR, E., SZEPESVÁRY, É.: Anal. Chim. Acta **43**, 289 (1968).
20. PUNGOR, E., SZEPESVÁRY, É., SZEPESVÁRY, P.: Talanta **17**, 334 (1970).
21. PUNGOR, E., FEHÉR, ZS., NAGY, G.: Acta Chim. (Budapest) **70**, 207 (1971).
22. FEHÉR, ZS., NAGY, G., TÓTH, K., PUNGOR, E.: Analyst, **99**, 699 (1974).
23. PUNGOR, E., FEHÉR, ZS., NAGY, G.: Anal. Chim. Acta **51**, 417 (1970).
24. VÁRADI, M., PUNGOR, E.: Anal. Chim. Acta **80**, 31 (1975).
25. VÁRADI, M., GRATZ, M., PUNGOR, E.: Anal. Chim. Acta **83**, 1 (1976).
26. VÁRADI, M., FEHÉR, ZS., PUNGOR, E.: J. Chrom. **90**, 259 (1974).
27. PUNGOR, E., FEHÉR, ZS., NAGY, G.: Pure and Appl. Chem. **44**, 595 (1975).
28. NAGY, G., FEHÉR, ZS., PUNGOR, E.: Hung. Sci. Instr. **34**, 1 (1975).
29. NAGY, G., FEHÉR, ZS., PUNGOR, E.: Anal. Chim. Acta **52**, 47 (1970).
30. FEHÉR, ZS., PUNGOR, E.: Anal. Chim. Acta **71**, 425 (1974).
31. TÓTH, K., NAGY, G., FEHÉR, ZS., PUNGOR, E.: Z. Anal. Chem. in print.
32. HORVAI, G., TÓTH, K., PUNGOR, E.: Anal. Chim. Acta **82**, 45 (1976).
33. EICHLER, D. L.: "Technicon Symposium 1969" Vol. 1. Mediac Inc., New York, N. Y. 1970. 51. o.
34. FLEET, B., HO, A. Y. W.: Anal. Chem. **46**, 9 (1974).
35. NAGY, G., TÓTH, K., PUNGOR, E.: Anal. Chem. **47**, 1460 (1975).

Kémiai Közlemények 49, kötet 1978 p. 21—39

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉSEK

MAGÁTALAKULÁSOK KÉMIAI KÖVETKEZMÉNYEINEK VIZSGÁLATA MÖSSBAUER-SPEKTROSZKÓPIÁVAL

NAGY G. ÁGNES

a kémiai tudományok kandidátusa

(MTA Központi Fizikai Kutató Intézet, Budapest)

Érkezett: 1976. január 10-én

Bevezetés

Az atomfizika, magkémia, űrkutatás, asztronómia stb. tudományágak utóbbi időkben történő fejlődése következtében olyan rendszerek törvényeinek megismerése vált szükségessé, amelyeknek statisztikus viselkedését nem a Maxwell—Boltzmann-eloszlás jellemzi. Földünk felső légrétegeiben a kozmikus sugárzás, a szoláris szél hatására képződnek ilyen, a klasszikustól eltérő, anomális rendszerek, amelyekben az egyik komponens energiája több nagyságrenddel felülmúlja környezete átlagenergiáját. E nagy energiájú részecskék — az úgynevezett gyors- vagy forróatomok — laboratóriumi körülmények között is keletkeznek, például magátalakulásokban; magreakciók, radioaktív bomlások vagy atommagok fúziója során. Az anomális rendszerekről ez ideig nyert ismereteink nagy részét a magreakciókkal, radioaktív bomlásokkal kapcsolatos kutatások szolgáltatták.

A nagy energiájú részecskék kezdeti és végső állapotáról, stabilizálódási folyamatairól legnagyobb részt a gázhalmazállapotú rendszerek vizsgálata adott részletes felvilágosítást. A kondenzált, illetve szilárd fázisban képződő forróatom sorsa — a vizsgálatok nagy száma ellenére — kevésbé tisztázódott. Hosszú időn keresztül ugyanis a szilárd rendszerek kutatásaira többnyire olyan radiokémiai módszereket alkalmaztak, amelyeknél elsődleges és elkerülhetetlen lépés volt a minta oldása. Ez a művelet megváltoztathatta a stabilizálódott termékek kémiai állapotát, nem tette lehetővé az esetleges intermedierek kimutatását, továbbá a kristályszerkezeti tényezők figyelembevételét. Oldásnál az intermedier, átmeneti termékek ellenőrizhetetlen kémiai reakciókba léphetnek az oldószerrel, vagy a mátrix molekuláival, és az ezek után kapott eredmények természetesen már nem a megismerni kívánt állapotot tükrözik.

Az utóbbi években a szilárd mátrixokban történő magátalakulások hatásának vizsgálatára igen eredményes módszernek bizonyult a Mössbauer-spektroszkópia. Ez a módszer lehetővé teszi a vizsgálandó atomok meg-

figyelését a minta oldása, vagyis az esetleges intermedierek, illetve környezetük megzavarása nélkül, azaz módot ad az „in situ" analízisre. A módszer felvilágosítást nyújt a származékmag kémiai állapotán kívül közvetlen környezetéről, a kristályrácsban elfoglalt helyéről képződése után 10^{-9}—10^{-6} másodperccel, így lehetővé teszi az egész rövid életű termékek megfigyelését is.

E kedvező tulajdonságok mellett a Mössbauer-spektroszkópia hátránya az, hogy csakis olyan nagy energiájú részecskék, esetünkben olyan nukleogenetikus magok vizsgálatára alkalmas, amelyek ugyanakkor Mössbauer-atomok is. Ez csökkenti a vizsgálható magátalakulások, illetve magok számát. A módszer alkalmazhatósági területén nyújtott információk azonban már eddig is alapvető ismereteket szolgáltattak a szilárd vegyületekben történő magátalakulások hatásáról mind kémiai, mind kristályszerkezeti szempontból. A következőkben ezekről az újabb, alapvető ismeretekről kívánunk röviden beszámolni, külön fejezetben tárgyalva a radioaktív bomlások és a magreakciók kémiai következményeit.

Radioaktív bomlások következményei szilárd rendszerekben

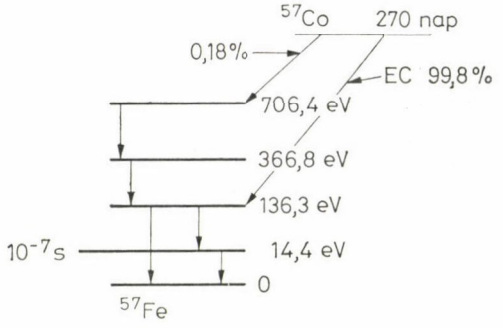
A radiokémia korai éveiben 1939-ben SEGRE és munkatársai [1], majd HAMILL és YOUNG [2] a ^{80m}Br izotóppal jelzett metilbromid vizsgálatakor azt észlelték, hogy a $^{80m}\mathrm{Br} \xrightarrow{IT} {}^{80}\mathrm{Br}$ izomerátmenetet elszenvedő bróm kiszakad az eredeti molekulából a metilbromidból és ionos állapotba kerül. A jelenséget hordozómentes, illetve nagy fajlagos aktivitású radioaktív készítmények előállítására használták fel. A későbbi kutatások azt is felfedték, hogy a radioaktív bomlást — elektronbefogást, izomerátmenetet, β-bomlást stb. — az elektronhéjszerkezet átrendeződése, az úgynevezett Auger-jelenség követi. Az Auger-jelenség következményeként pedig pozitívan sokszorosan töltött ionok jönnek létre [3—5]. A $^{131m}\mathrm{Xe} \xrightarrow{IT} {}^{131}\mathrm{Xe}$ izomerátmenetet követő átrendeződés például, huszonegy elektronhiánnyal bíró Xe^{21+} ionokat is eredményezett. A folyamatot természetesen elektronok és röntgenkvantumok kibocsátása is kíséri [6]. Érdekes következménnyel jár, ha a radioaktív bomlás egy molekulába ágyazott atomban megy végbe. Ekkor ugyanis az elektronkilépés következtében a bomlást elszenvedő atom környezetében kompenzálatlan pozitív töltések keletkeznek, amelyek erős vonzó hatást gyakorolnak a molekula többi elektronjára, és az atom elektronszerkezetének átrendeződését a molekula teljes elektronszerkezetének átrendeződése követi. Az elektronhiány miatt kialakult pozitív centrumok taszítása olyan erős lehet, hogy a molekulát „szétveti". Ezt a jelenséget nevezik Coulomb-robbanásnak, vagy Coulomb-fregmentációnak [7]. E folyamattal kapcsolatos alapvető vizsgálatokat gáz- és cseppfolyós halmazállapotú anomális rendszerekkel végezték [3—9]. Szilárd rendszerekben azonban a fregmentumok és a molekulák visel-

kedését újabb paraméterek is befolyásolják, így például a rácserők, a rácspontok távolsága, a rekombináció nagyobb valószínűsége stb.

Az utóbbi években az emissziós Mössbauer-technika* kifejlesztése tette lehetővé, hogy a radioaktív bomlások hatását szilárd mátrixokban is közvetlenül megfigyelhessük. A legtöbb eredmény eddig az elektronbefogással (EC) bomló $^{57}Co \xrightarrow{EC} {}^{57m}Fe$, valamint a $^{119m}Sn \xrightarrow{IT} {}^{119}Sn$ izomerátmenetben képződött ónizotópról gyűlt össze, így ezek alapján kísérelhetjük meg az adatok szisztematikus áttekintését.

Az elektronbefogás következményei szilárd kobaltvegyületekben

Az $^{57}Co \xrightarrow{EC} {}^{57m}Fe$ átmenet mind sugárzási, mind az anya- és leányelem kémiai tulajdonságai miatt kitűnő modell szilárd, anomális rendszerek vizsgálatára. Az ^{57}Co 99,8%-kal elektronbefogással bomlik ^{57m}Fe maggá (1. ábra).



1. ábra. Az ^{57}Co izotóp bomlási sémája

A leányelem egyike a leggyakrabban vizsgált Mössbauer-magoknak. Mind a kobalt, mind a vas alkalmas ionos, valamint kovalens kötések létrehozására. Mindkét elem nagyszámú pozitív, két-, illetve három vegyértékű szervetlen, illetve szerves vegyületet képes létrehozni. Szerves vegyületeik között különböző koordinációs számú és különböző ligandumú származékaik ismeretesek. Mindezen kívül mindkét elem, de különösen a vas — mint ismeretes — biológiailag nagy fontosságú komplex vegyületeket képez. E modellpár segítségével tehát az is lehetővé válik, hogy az elektronbefogás, illetve a leányelem mole-

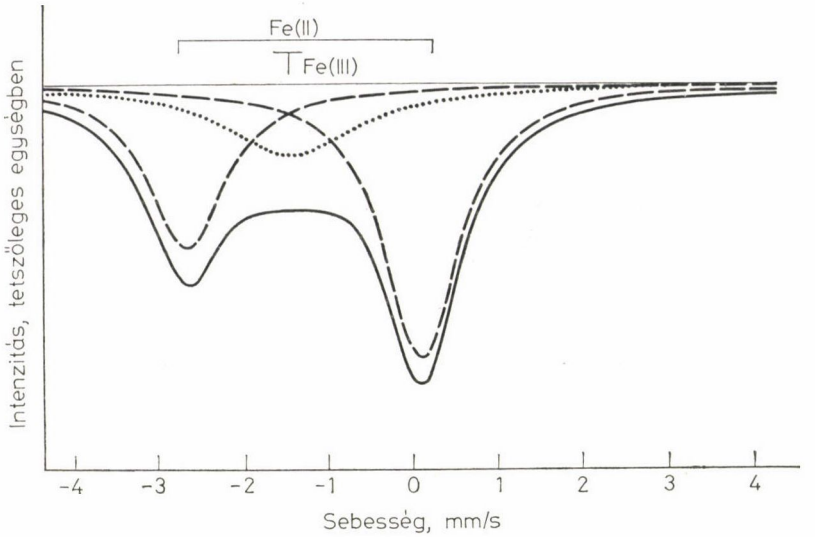
* Az emissziós Mössbauer-spektroszkópia abban különbözik a „klasszikus" abszorpciós módszertől [10—14], hogy itt a vizsgálat tárgya nem a sugárzást elnyelő abszorbens, hanem a sugárzást kibocsátó forrás. A vizsgálandó vegyületet, amely a radioaktív izotópot molekulakomponensként tartalmazza, sugárforrásként helyezzük a készülékbe. Az abszorbens rendszerint ^{57}Fe izotópban dúsított vasvegyület, például $K_4[Fe(CN)_6]$. Az emissziós Mössbauer-spektrum pedig az abszorpciós spektrum tükörképe a $v = 0$ sebességre vonatkoztatva.

kulán belüli kölcsönhatásait tanulmányozzuk változatos felépítésű molekulák esetén.

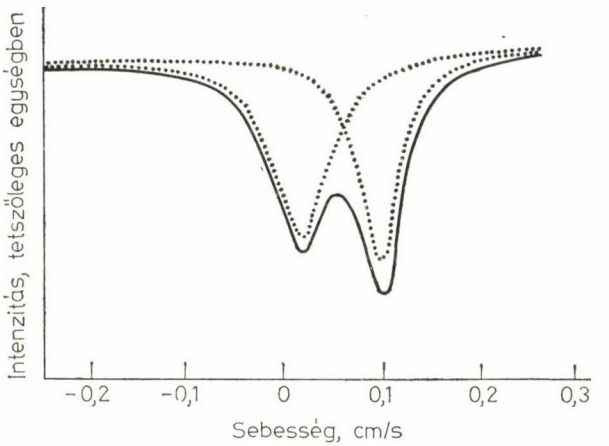
A Mössbauer-mérésre, mint az ismeretes, a 14,4 keV-es nívóról emittált sugárzást használják, amit már a leányelem, a ^{57m}Fe bocsát ki. A héjelektron-befogást követő Auger-kaszkád közelítőleg 10^{-15} s alatt lefut [7], és az ezt követő töltésátrendeződés, valamint az $^{57m}Fe^{n+}$ relaxációja a 14,4 keV-es Mössbauer-nívó élettartamához viszonyítva rövid idő alatt játszódik le. A 14,4 keV-es átmenet, vagyis a Mössbauer-nívóról emittált sugárzás így arról világosít fel, hogy az ^{57m}Fe milyen kémiai és kristályszerkezeti formában került az elektronbefogás következtében. Fémekben, illetve elektromosan jól vezető mátrixokban a származékmag a megfigyelések szerint mindig „normál" töltésállapotban van, ami azt jelenti, hogy különleges, a mátrix többi atomjától, illetve az anyaelemtől eltérő helyzetű, vagy vegyértékállapotú származékmagot nem találtak [15]. Szigetelőkben, vagy az elektromosan rosszul vezető anyagokban azonban a leányelem és közvetlen környezete jelentős változást szenved.

NATH és munkatársai többfajta, ^{57}Co izotóppal jelzett vegyületet készítettek, amelyekben változott a Co kötési típusa, valamint a koordinációs száma; az így elkészített vegyületek emissziós Mössbauer (EM)-spektruma képezte vizsgálatuk tárgyát [16—18]. NATH elképzelése az volt, hogy ha az elektronbefogással képződött és az Auger-folyamatot elszenvedett ^{57m}Fe megőrzi anyaelemének, az ^{57}Co-nak kémiai, illetve kristályszerkezeti helyzetét, akkor a Mössbauer-spektrumnak a kiindulási vegyülettel analóg Fe-molekula Mössbauer-paramétereit kell mutatni, ha ilyen analóg vegyület létezik. Vizsgálataikat, többek között, a következő vegyületekkel végezték el: ^{57}Co(III)-EDTA, biszindenil-^{57}Co(III)-nitrát, ^{57}Co(II)-ftalocianin, valamint $^{57}Co(dipir)_3(ClO_4)_3$. A szerkezeti képleteket és EM-spektrumaikat a 2—9. ábrák mutatják. A felsorolt vegyületek Fe-analogonjai léteznek, és mind az eredeti, mind az analóg vegyületek Mössbauer-paraméterei ismeretesek.

A 2. ábrán feltüntetett jelzett Co(III)-EDTA spektrumán Fe(II)ionokra jellemző kvadrupólus-felhasadás (QS = 2,82 mm/s), valamint Fe(III)ionokra jellemző izomer eltolódású csúcs (I = —1,5 mm/s) figyelhető meg. A QS és IS értékét nem energia-dimenzióban, hanem közvetlenül a spektrumból leolvasható mm/s, azaz sebességdimenzióban adják meg, a spektrumot fémvas, vagy vas-oxid spektrumával kalibrálják. Az Fe(III)-EDTA vegyületre jellemző abszorpciós csúcsok —1 mm/s, illetve 0 mm/s-nál lennének [19, 20], mivel ilyen paraméterek a 2. ábrán látható spektrumban nem jelentkeztek, NATH és munkatársai arra a következtetésre jutottak, hogy az ^{57m}Fe képződése folyamán az anyamolekulából kiszakad és ionos formában stabilizálódik; vagyis, hogy az ^{57}Co-EDTA molekula az Auger-folyamat következtében széttöredezik. A 4. ábrán látható a biszindenil-^{57}Co(III)-nitrát EM-spektruma. A spektrum Mössbauer-jellemzői nem felelnek meg sem a biszindenil-Fe(II)-

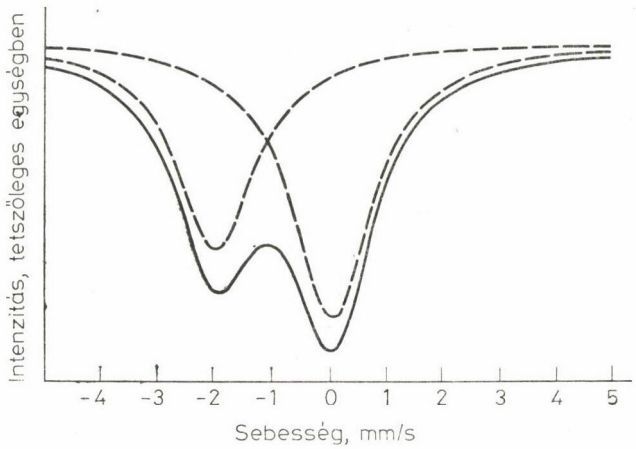


2. ábra. Az ^{57}Co(III)-EDTA emissziós Mössbauer-spektruma (kihúzott görbe). Két külső csúcs nagyspinű Fe(II)ionok kvadrupólus-felhasadása. A középső csúcs Fe(III)ionra jellemző

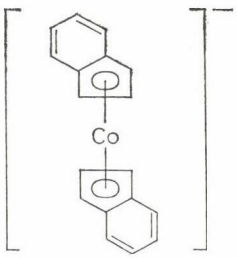


3. ábra. Az Fe(III)-EDTA abszorpciós Mössbauer-spektruma

vegyületnek, amelynek —1,82 mm/s-nál és 0,72 mm/s-nál volna abszorpció maximuma [21], sem az instabil [biszindenil-Fe(IIII)]$^+$ ionnak, amelyiknek a [biszciklopentadienil-Fe(III)]$^+$ kationnal való analógia alapján egyszeres abszorpciós vonala lenne —0,35 mm/s-nál [22]. A 4. ábra Mössbauer-spektruma — feltevés szerint — a $(C_9H_7Fe)^+$ gyökhöz rendelhető, amelyik a szendvicsvegyület egyik gyűrűjének felszakadásából származik. Itt tehát részleges fregmentálódásra lehet következtetni [lásd 5. ábrán a biszindenil-Co(III)-nitrát szerkezeti képletét].

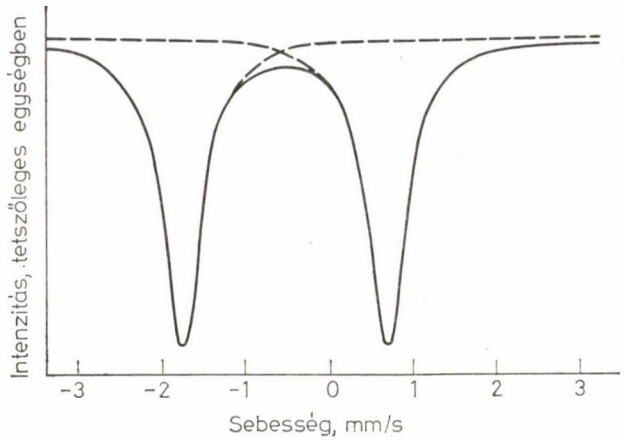


4. ábra. Biszindenil-^{57}Co(III)-nitrát emissziós Mössbauer-spektruma

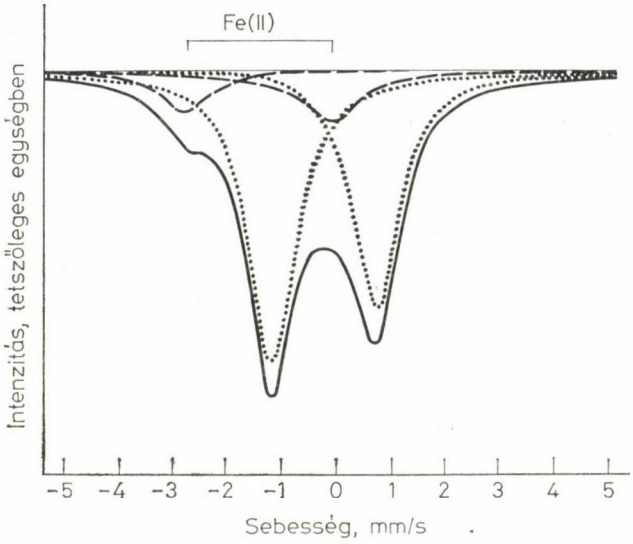


5. ábra. [Biszindenil-^{57}Co(III)]$^{-}$ szerkezeti képlete

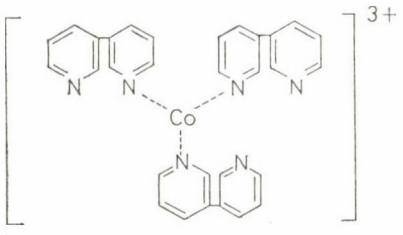
Az előbbiekkel ellentétben az ^{57}Co(II)-ftalocianin és az ^{57}Co(dipir)$_3$(ClO$_4$)$_3$ EM-spektruma (6. és 7. ábra) azt jelezte, hogy az eredeti szerkezet teljes, illetve közel teljes épségben megmaradt, vagyis az ^{57m}Fe megőrizte ^{57}Co anyaelemének molekulán belüli helyzetét. Hasonlóan érintetlen molekulákra utalt a B_{12} vitamin — itt nem közölt — EM-spektruma is. A 8. és 9. ábrán feltüntetett szerkezeti képletekből látható, hogy ezeknél a vegyületeknél a fémkomponens nagy és többszörösen konjugált kötésű rendszerhez kapcsolódik. NATH és munkatársai az eredményeket úgy magyarázták, hogy az Auger-folyamat következtében pozitívan többszörösen töltött ^{57m}Fe^{n+} elektronokat vesz át az erősen konjugált kötésű, nagy formátumú gyűrűrendszertől, és a pozitív töltés mintegy eloszlik a kiterjedt molekula periferikus részeire, sőt mi több, a szomszédos molekulákra is. A molekula nagyságának és a töltés gyors terjedésének — molekulán belül és molekulák között — köszönhető, hogy ezeknél a bonyolult molekuláknál a sokcentrumú Coulomb-taszítás nem elégséges a molekula széttöréséhez. NATH és munkatársai az intermolekuláris energiaátadás bizonyítására e vegyületeket inert mátrixba — polietilén-



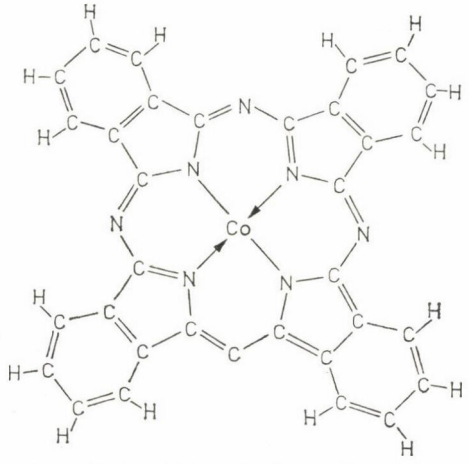
6. ábra. Az ^{57}Co(II)-ftalocianin emissziós Mössbauer-spektruma



7. ábra. A trisz-dipiridil-^{57}Co(III)-perklorát emissziós Mössbauer-spektruma (kihúzott görbe). A pontozott görbe az anyamolekulával megegyező szerkezetű, vagyis triszdipiridil-Fe(III)-perklorátra jellemző, a szaggatott görbe Fe(II)ionokra utal

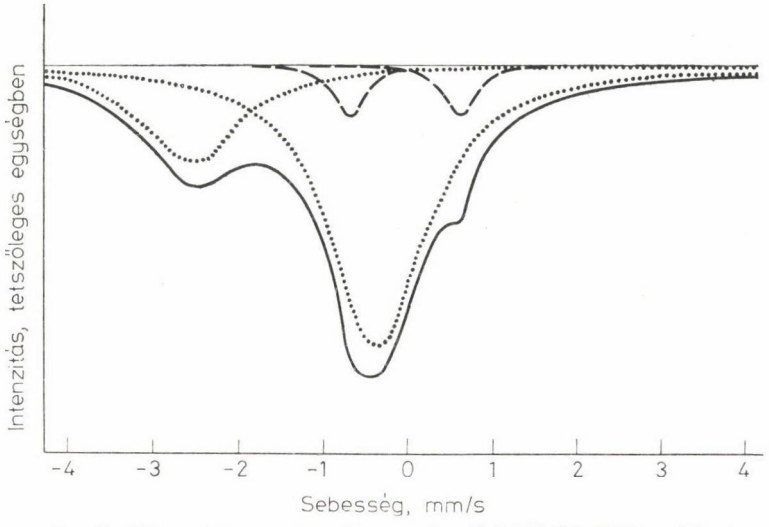


8. ábra. A Co(III)-(dipiridil)$_3^{3+}$



9. ábra. A Co(II)-ftalocianin szerkezeti képlete

oxidba — diszpergálták, megszakítva a molekulák közötti kapcsolatot. A polietilén-oxidban szétoszlatott $^{57}Co(III)(dipir)_3(ClO_4)_3$ EM-spektrumából látható, hogy az $Fe(III)(dipir)_3(ClO_4)_3$-ra jellemző kvadrupól-dublett lényegesen csökkent, míg az ionos Fe(II) illetve az Fe(III)-ra jellemző abszorpciós csúcsok jelentős mértékben növekedtek (10. ábra). Azáltal, hogy a molekulák közötti kapcsolatot, a kristályszerkezetet a polietilén-oxidba történő diszpergálással megtörték, megakadályozták az intermolekuláris energiaátadást, aminek következtében a molekulák nagyobb hányadából szakadt ki az ^{57m}Fe,



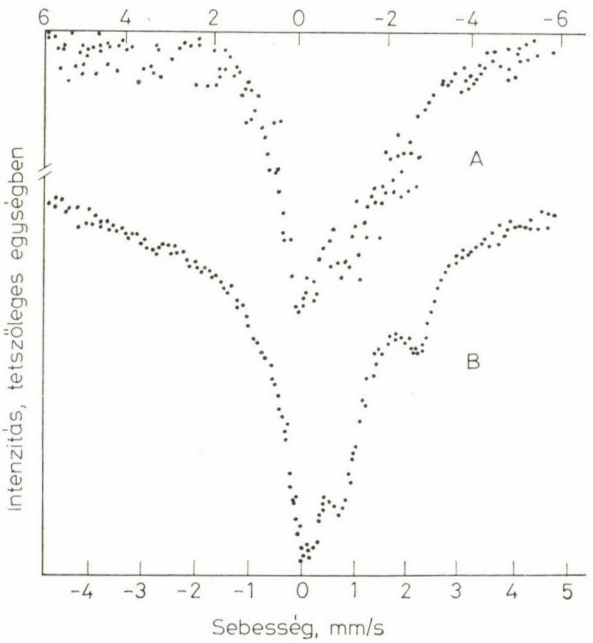
10. ábra. A polietilén-oxidban szétoszlatott trisz-dipiridil-$^{57}Co(III)$-perklorát emissziós Mössbauer-spektruma

és így az EM-spektrumban ionos állapotú — tehát $^{57}Fe(II)$ és $^{57}Fe(III)$ — vas nagyobb mennyisége található.

A fenti szemlélet alapján várható az, hogy a leányelem stabilizálódott formáit nemcsak az intermolekuláris energiaátadás gátlásával lehet befolyásolni, hanem az által is, hogy elektronakceptort adagolunk a rendszerhez. KULIKOV és munkatársai az $^{57}CoSO_4$ bomlását vizsgálták kénsav, mint elektronakceptor jelenlétében lefagyasztott oldatokban, és azt találták, hogy a leányelem Fe(III)ion mennyisége 10%-ról közel 50%-ra növekedett az akceptor koncentrációjának növekedtével [23].

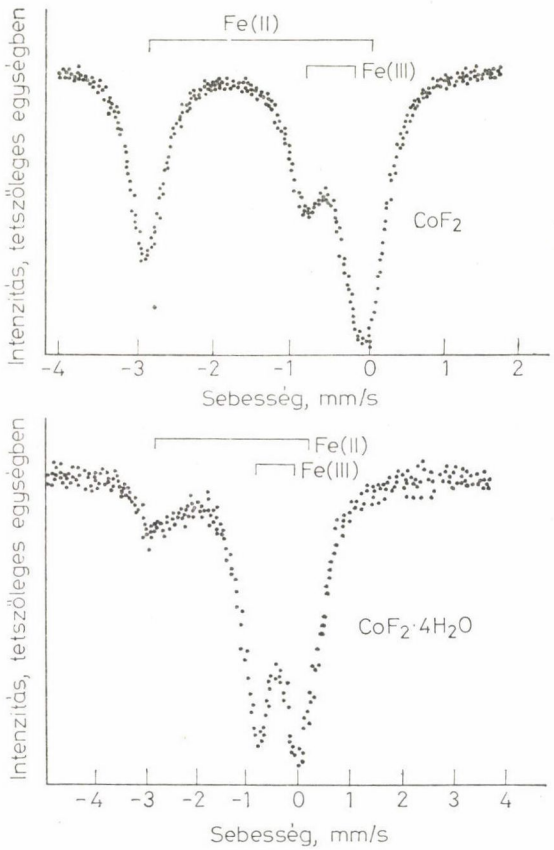
A fent ismeretett jelenségek Coulomb-robbanással történő magyarázata nagyon tetszetős. Van azonban néhány vonása a folyamatnak, amely e magyarázattal nincs összhangban; ilyen például, hogy

— e Co-komplexekben a leányelem, az ^{57m}Fe egy része mint redukált, az anyaelemnél kisebb vegyértékállapotú Fe(II)ion stabilizálódik (2. és 11. ábra);
— nagyfokú hasonlóságot találtak az ^{57}Co-vegyületek emissziós Mössbauer-spektruma és az analóg felépítésű vasvegyületek γ-, vagy elektronbesugárzás után mért abszorpciós Mössbauer-spektruma között (11. ábra) [24, 25].



11. ábra. Az $^{57}Co(III)$-acetilacetonát emissziós Mössbauer-spektruma (A). A két külső csúcs Fe(II)-, a középső Fe(III)-ionokra jellemző. Az Fe(III)-acetilacetonát abszorpciós Mössbauer-spektruma elektronbesugárzás után (B)

— A kristályvizes ^{57}Co-vegyületek, például az $^{57}CoF_2 \cdot 4H_2O$ emissziós spektrumában az ^{57}Fe(III)ionok mennyisége növekedett a kristályvíz nélküli ^{57}Co-vegyületekhez — $^{57}CoF_2$ — képest (12. ábra) [26].



12. ábra. Az $^{57}CoF_2$ és $^{57}CoF_2 \cdot 4H_2O$ emissziós Mössbauer-spektruma

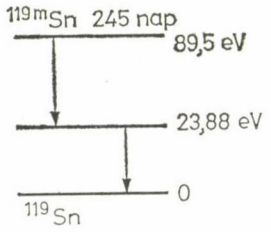
FRIEDT és DANON szerint a gázfázisú rendszereket jól értelmező Coulomb-fragmentáció szilárd rendszerekre nem nyújt kielégítő magyarázatot [27]. Véleményük szerint az anyaelemtől eltérő vegyértékállapotú leányelem létrejöttét az alább vázolt autoradiolízises modell jobban szemlélteti. E magyarázat szerint, a domináns szerepet itt az Auger-kaszkádban kibocsátott röntgen- és elektronsugárzás játssza. E sugárzás a radioaktív mag közvetlen környezetét besugározza, és olyan oxidáló, illetve redukáló gyököket hoz létre, amelyek döntően befolyásolják a leányelem vegyértékállapotát. Ezért növekedett a kristályvizet is tartalmazó Co-vegyületekben a vízből képződő — főként oxidáló — gyökök hatására az ^{57}Fe(III)ionok aránya a kristályvizet nem tartalmazó kobaltszármazékokhoz képest (lásd a 12. ábrát).

Az autoradiolízises mechanizmust bizonyítja FRIEDT, BAGGIO-SAITOVICH és DANON azon megfigyelése is, hogy a külső γ- és elektronbesugárzott vasvegyületek abszorpciós Mössbauer-spektruma közel megegyezik az ^{57}Co analóg vegyületek emissziós Mössbauer-spektrumával (11. ábra) [24]. Az erősen sugárellenálló nagy és konjugált kötésű gyűrűs rendszereknél — mint például a B_{12} vitaminnál — az ^{57}Fe az ^{57}Co-tal azonos töltésállapotban és helyzetben stabilizálódik, mivel itt a molekulák nagy sugárstabilitása miatt nem képződnek oxidáló vagy redukáló gyökök a molekula alkatrészeiből.

SANO és OHNUMA vizsgálatai amellett, hogy megerősítették az autoradiolízises szemléletet, a folyamat finomabb részleteit is feltárták [28]. Vizsgálataikat olyan ^{57}Co-vegyületekkel végezték, amelyekben az oxalát komponens a radioaktív kobaltizotóptól távol, a második koordinációs szférában foglal helyet, például $[^{57}Co(NH_3)_6]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$; $[^{57}Co(C_2H_4)_3]_2(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$ és összehasonlításként $[^{57}Co(NH_3)_6](NO_3)_3$-ot, valamint $K_3{}^{57}Co(C_2O_4)_3$-ot használtak. Az EM-spektrumok azt mutatták, hogy a leányelem redukált formájának mennyisége akkor is növekedett — viszonyítva az $[^{57}Co(NH_3)_6](NO_3)_3$ bomlásánál észlelt Fe(II) mennyiségéhez —, ha az oxalát komponens a második koordinációs szférában volt. Az autoradiolízis tehát a második koordinációs szférát is érinti.

A ^{119m}Sn izomerátmenetének következményei szilárd ónvegyületekben

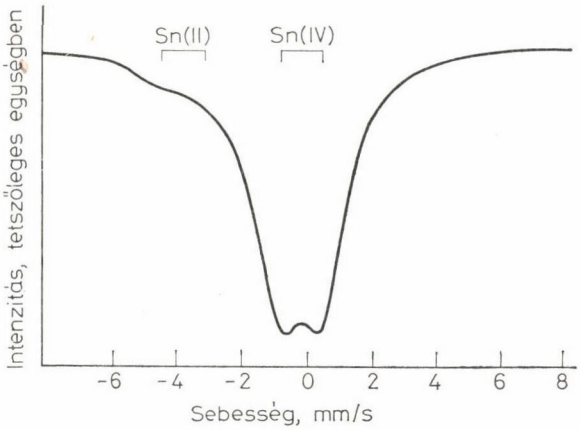
Különleges érdeklődésre tarthatnak igényt a ^{119m}Sn-atommal jelzett vegyületek. A ^{119m}Sn-mag kétlépcsős kaszkádban bomlik stabil ^{119}Sn-é (13. ábra). Az izotóp a 89 keV-es metastabil állapotból 245 nap felezési idővel kerül



13. ábra. A ^{119m}Sn izotóp bomlási sémája

a 23,8 keV-es Mössbauer-nívóra. A 65 keV-es izomerátmenet konverziós koefficiense $\alpha > 6000$ [29], ami egyben az Auger-kaszkád létrejöttének nagy valószínűségét is jelzi. A modell módot ad arra is, hogy Mössbauer-technikával egymás mellett észleljük az Sn két, illetve négy vegyértékű ionjait; szokványos kémiai módszerekkel, ugyanis a keletkezett Sn(II)-, illetve Sn(IV)ionok a gyors lefutású $Sn(II) \rightleftharpoons Sn(IV) + 2e$ reakció miatt nem választhatók el.

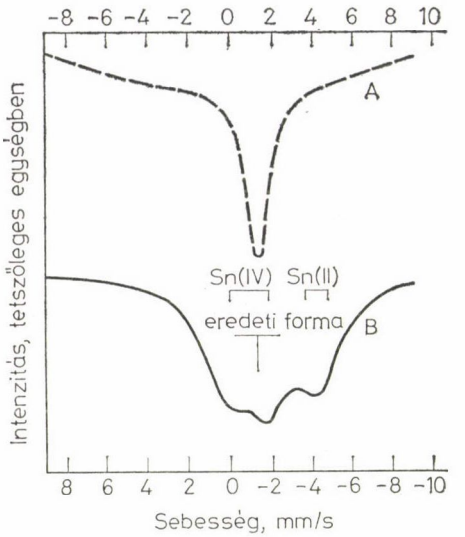
LLABADOR, valamint SANCHEZ és munkatársai különböző ónvegyületeket vizsgáltak [30, 31]. A vegyületek kiválasztásánál különös gondot fordítottak az ónmolekulából származtatható gyökök oxidáló sajátosságaira. A szervetlen $^{119m}SnSO_4$, $^{119m}Sn(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ önszármazékokon kívül kutatásaikat kiterjesztették az ón szerves vegyületeire, mint pl. az $SnEt_4$; $SnBu_2Cl_2$ és az $SnBu_2SO_4$. (Et-vel jelöltük az etil-, Bu-val a butilgyököt.) Megállapították, hogy ha a ^{119m}Sn olyan molekula alkatrészeként szenvedi el az Auger-folyamatot, amelynek komponenseiből oxidáló gyökök képződhetnek, mint például a $^{119m}Sn(ClO_4)_2 \cdot H_2O$ molekulában, akkor a származék mag nagyobb mennyisége kerül magasabb vegyértékállapotba. Perklorátanion mellett a ^{119}Sn(IV) ^{119}Sn(II) arány 9/1, vagyis a ^{119}Sn 90%-a Sn(IV) állapotban stabilizálódott (14. ábra). Ha az izomerátmenet Bu_4Sn molekulákban történt, akkor a szerves



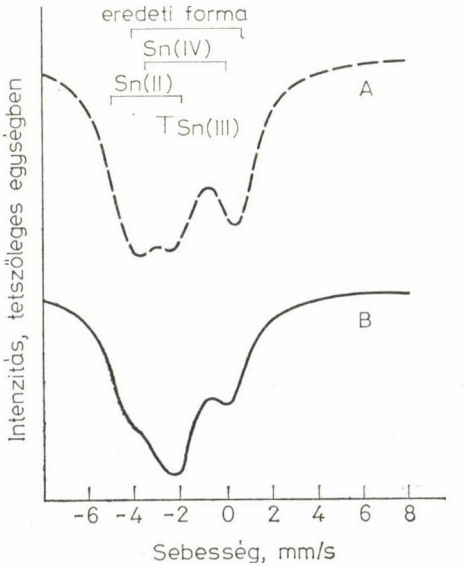
14. ábra. A $^{119m}Sn(ClO_4)_2 \cdot 3\ H_2O$ emissziós Mössbauer-spektruma

molekula szétesett és 60%-ban Sn(IV) és 40%-ban Sn(II)ionok képződtek (15. ábra). A Bu_2SnCl_2 spektrumának analízise arra mutatott, hogy a ^{119}Sn 10%-a maradt az eredeti molekulában, 25%-ban Sn(IV)ionok, míg 65%-ban Sn(II)ionok keletkeztek. A $BuSnSO_4$ spektrumában Sn(IV), Sn(II)ionok mellett az Sn(III) instabil ionfajta is megjelent (16. ábra). Az Sn(III) mennyisége növekedett, amikor a mátrix hőmérsékletét csökkentették, a kémiailag instabil fajtákra jellemző módon (16. ábra, B görbe).

LLABADOR és munkatársai megfigyeléseiket az autoradiolízises szemlélettel értelmezték. A ^{119}Sn redukált formában, vagyis Sn(II) állapotban történő stabilizálódása tehát az autoradiolízis következtében létrejött redukáló gyököknek köszönhető. Az új, ionos Sn(IV) megjelenése a vegyületek emissziós spektrumában a molekula butilkomponensének nagy sugárérzékenységét jelzi. A Bu_2SnSO_4-ben jelentkező instabil Sn(III) fajta az autoradiolízis következtében képződő oxidáló és redukáló tulajdonságú gyökök közötti versengésre utal.



15. ábra. Az $Sn(C_4H_9)_4$ abszorpciós Mössbauer-spektruma (A) és a $^{119m}Sn(C_4H_9)_4$ emissziós Mössbauer-spektruma (B)



16. ábra. A $(C_4H_9)_2$ $^{119m}SnSO_4$ emissziós Mössbauer-spektruma 77 K (A) és 16 K hőmérsékleten (B)

Az autoradiolízises szemlélet érvényének bizonyítására FRIEDT és munkatársai külső γ-forrással és elektronnyalábbal sugározták be az előbbiekben felsorolt és ^{119m}Sn izotóppal nem jelzett vegyületeket, mintegy kívülről előidézve az Auger-elektronok és röntgensugárzás hatásához esetlegesen hasonló károsodást. A besugárzott vegyületeket abszorpciós Mössbauer-technikával vizsgálták, ^{119m}Sn($BaSnO_3$) forrással. Az így kapott Mössbauer-spektrumok izomereltolódásának és kvadrupólus-felhasadásának értékei megegyeztek az előbbi emissziós spektrumok megfelelő értékeivel.

A fentiek folyamán bemutatott autoradiolízises modellről összefoglalóan azt mondhatjuk: a radioaktív bomlásokat — elektronbefogást, izomerátmenetet, β-bomlásokat stb. — Auger-jelenség, vagyis a héjelektronszerkezet átrendeződése követi nagy valószínűséggel. Ez kis energiájú, kb. 10—100 eV-os elektronok és röntgensugárzás kibocsátásával jár. Az emittált elektronok és röntgensugarak energiájukat — kis LET (Linear Energy Transfer) értékük miatt — a származékmag körül viszonylag kis térfogatban elveszítik. E térfogatban levő molekulák, ligandumok ionokra és szabad gyökökre esnek szét. A nascens vasion, ónion, vagyis a származékmag olyan környezetben találja magát, mint a szabad elektronokat is magába foglaló reaktív egyedek gyűrűje. A nagy pozitív töltésű ion gyorsan redukálódik és végső formáját a körülötte levő oxidáló és redukáló tulajdonságú gyökök határozzák meg. Ez, az úgynevezett autoradiolízis jelentős nagyságú dózisokat kell, hogy jelentsen, mivel a γ-sugárzással és elektronnyalábbal történő besugárzások, vagyis az összehasonlító kísérletek, az autoradiolízishez hasonló eredményeket csak intenzív külső dózissal szolgáltattak.

Magreakciók kémiai következményei szilárd mátrixban

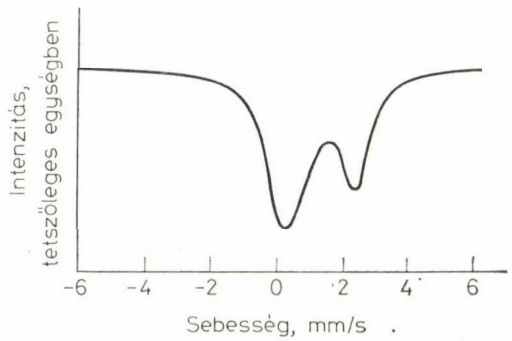
A magreakciókban képződött gyors- vagy forróatomoknak különlegesen nagy kinetikus energiájuk van. Ezt az energiát a magreakciókban kibocsátott részecskék által történő visszalökődés szolgáltatja. Az (n, γ) magreakció esetén például, az atommagba befogódott neutron kötési energiája emittálódik — ez néhány MeV-es sugárzást jelent — és viszonylag nagy visszalökési energiát ad az emittáló atommagnak. A visszalökési energia nagyságrendekkel felülmúlhatja a kémiai kötések energiaértékeit, illetve az adott kristályszerkezet rácsenergiáját [32—34].

A forróatom tehát nagy valószínűséggel elhagyja az eredeti molekulában, illetve a kristályrácsban addig elfoglalt helyét, de ahhoz, hogy ismét nyugalomba jusson, hogy stabilizálódjon, el kell vesztenie nagy kinetikus energiáját. Gázhalmazállapotú és cseppfolyós rendszerekben az energiavesztés módjával és a stabilizálódási folyamattal kapcsolatban eddig már sok eredmény született [35—39]. Ezekből az eredményekből azonban a szilárd rendszerekre nem lehet

következtetni. A szilárd mátrixban — a nagy sűrűség és geometriai rendezettség miatt — különleges, egyedi kölcsönhatások is előfordulnak, így például az energiavesztés módját befolyásolja a képződött atom visszalökésének iránya, vagyis a kristályrács szögeihez való viszonya. Ha a visszalökés iránya párhuzamos a rácssíkokkal, akkor a visszalöködött atom meglepően nagy távolságokra kerülhet keletkezési pontjától [40]. Előfordulhat például ütközési helyettesítés, statikus felhalmozódás, lyukképződés stb. A szilárd mátrixnak átadott energia elég nagy ahhoz is, hogy a forróatom fékeződését néhány ezer mátrix-atomra kiterjedő lokális olvadás kísérje. Ezek a megolvadt tűnyomok rövid idő alatt befagynak és megőrzik az érintett atomoknak az adott pillanatban meglevő rendezetlen állapotát. A tűk közötti távolság kicsi és rövidesen ezek a tűk az úgynevezett forró zónában összegződnek [41].

A forróatomok átlagos visszalökési energiája (E_R) magreakció-típusonként ugyanazon atom esetében nagyságrendekkel különbözhet egymástól. A (d, p) magreakciónál az E_R általában néhány száz keV, míg neutronbefogásnál, például (n, γ) reakciónál 1 keV-nél kevesebb.

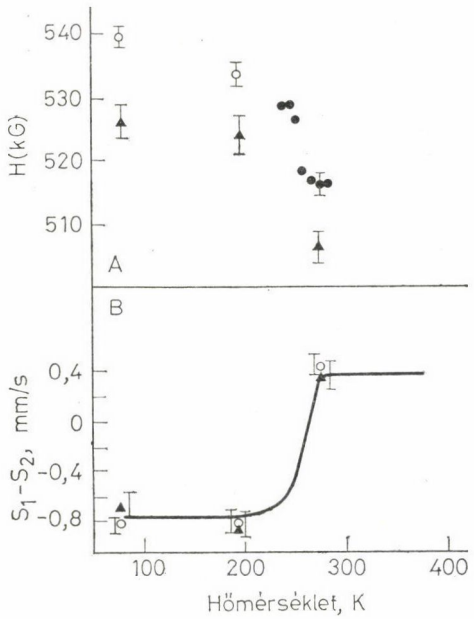
A forróatomok stabilizációs jelenségeinek vizsgálatánál külön előnye ha a vizsgált mag különböző magreakciók terméke lehet, így például az ^{57m}F. Mössbauer-magot elő lehet állítani mind (n, γ), mind (d, p) magreakcióval. BERGER és munkatársai az ^{56}Fe(n, γ)^{57m}Fe magreakcióban képződő ^{57m}Fe-t vizsgálták oly módon, hogy célanyagként különböző vasvegyületeket alkalmaztak: fémvasat, Fe_2O_3-ot és $FeSO_4 \cdot 7H_2O$-t [42]. Vizsgálataikban a neutronbesugárzással egyidőben mérték a minta Mössbauer-emissziós spektrumát. Erre azért volt szükség, mert az ^{57m}Fe Mössbauer-nívója csak 10^{-7} s élettartamú (1. ábra). A besugárzott kristályvizes vas-szulfát EM-spektrumát a 17. ábrán tüntettük fel. A spektrum aszimmetriája arra utal, hogy itt az eredeti $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ szimmetrikus kvadrupólus-felhasadású vonalára egy másik spektrum szuperponálódott. Az anyamolekulában maradt ^{57m}Fe 3,195 mm/s kvadrupólus-felhasadású spektrumára szuperponálódott új abszorpciós vonalnak 0,6 mm/sizomereltolódása van. Ez az érték a háromértékű vasionra jellemző.



17. ábra. Az $^{57m}FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$ emissziós Mössbauer-spektruma

A spektrumanalízisból az Fe(II) Fe(III) aránya 0,6/0,4. A fémvas Mössbauer-paraméterei változatlanok maradtak a besugárzás után, ami azt jelezte, hogy az ^{57m}Fe normál rácspozíciókban stabilizálódott. Az $^{57m}Fe_2O_3$ EM-spektrumánál azt találták, hogy a mágneses felhasadásból származó szélső abszorpciós csúcsok távolsága 4%-kal csökkent a normál $^{57}Fe_2O_3$ spektrumához viszonyítva, de nem változott meg, sem az izomereltolódás, sem a kvadrupól felhasadás értéke. A spektrum tehát összenyomódott, vagyis a belső mágneses tér csökkent. A változatlan IS és QS értékek azt mutatják, hogy a vas elektronkonfigurációja változatlan maradt az (n, γ) magreakció után, valamint a visszalökés közvetlen környezetében nem történt komoly rácstorzulás. A legvalószínűbb az, hogy a belső mágneses tér csökkenését vakanciák képződése okozta. Ezek a vakanciák a visszalökés helyétől számítva néhány kristálytani rétegre terjedhetnek ki.

CHRISTIANSEN és munkatársai az ^{56}Fe(d, p)^{57}Fe magreakcióval képződött néhány száz keV-es visszalökési energiájú forró ^{57m}Fe-t vizsgálták [43]. Neutronbefogásnál az ^{57m}Fe visszalökési energiája $\sim$500 eV. Célanyagként kristályos Fe_2O_3-ot használtak és a besugárzással egyidőben mérték a Mössbauer-spektrumot. Az EM-spektrumot a Morin-hőmérséklet 255 K alatt vették fel. A Morin-hőmérséklet alatt a vasatom spinje paralel, felette pedig merőleges az [111] kristálytani tengelyre. A spinváltozás befolyásolja mind a kvadrupólus-felhasadás értékét, mind pedig a mágneses hiperfinom kölcsönhatást (18. ábra).



18. ábra. Az α-Fe_2O_3 mágneses terének és kvadrupólus-felhasadási értékének (külső vonalaknál) hőmérsékletfüggése

A két Mössbauer-paraméter változásából tehát következtetni lehet a kristály esetleges helyi hőmérséklet változására, vagyis az ^{57}Fe környezetének, a forró zónának hőmérsékletére. A 18. ábrán feltüntetett $(s_1 - s_2)$:

$$(s_1 - s_2) = -1/2\, eqeQ\,(3\cos^2\Theta - 1)\,,$$

ahol $(s_1 - s_2)$ a hiperfinom spektrum külső vonalainak negatív és pozitív abszolút értékének sebességkülönbsége az adott hőmérsékleten, eQ az ^{57m}FE kvadrupólus-momentuma, eq az elektromos térgradiens, Θ pedig az [111] kristálytani tengely és a vasionok spinirányа által bezárt szög.

Christiansenék mérései — Berger és munkatársai eredményéhez hasonlóan — azt mutatták, hogy a spektrum összenyomódott, vagyis csökkent a belső mágneses tér. A 195 K kísérleti hőmérsékleten kapott kvadrupólus-felhasadás értéke azonban a Morin-hőmérséklet alatti kvadrupólus-felhasadási értékkel volt azonos. Ebből Christiansen és munkatársai azt a következtetést vonták le, hogy a forró zónában a felmelegedés a 60 K fokot nem haladhatja meg, minthogy a Morin-hőmérséklet és az adott kísérlet hőmérsékletének különbsége 60 K. Ellenkező esetben a kvadrupólus-felhasadás értéke a Morin-hőmérséklet feletti értékkel lett volna azonos.

Mint az előbbiekben ismertettük Berger és munkatársai ezekhez az eredményekhez hasonló jellegű változásokat észleltek az (n, γ) magreakcióval képződött ^{57m}Fe-nál. Az a tény, hogy a neutronbefogásnál, valamint a (d, p) magreakcióban a visszalökési energiák nagyságrendekkel különböznek egymástól, hatásuk viszont azonos, az Erginsoy- és Dederichs-féle modellt erősíti, amely szerint a forróatom végső, stabilizálódott formáját kezdeti E_R energiájának nagysága nem befolyásolja [44, 45]. A forróatom végső formáját „életének" utolsó szakaszában a már lecsökkent kinetikus energiáknál történő helyettesítési ütközések határozzák meg.

A $^{118}Sn(n, \gamma)\,^{119m}Sn$ magreakció kémiai következményeinek tanulmányozásánál az a kedvező eset áll fenn, hogy nem szükséges a magreakcióval egyidőben felvenni a Mössbauer-spektrumot. A 13. ábrán látható ^{119}Sn bomlási sémája mutatja, hogy ez az izotóp 245 napos felezési idővel kerül a Mössbauer-nívóra, így a Mössbauer-méréseket a neutronaktiválástól elkülönítve lehet végezni. Hannaford és Wignall a $Mg_2{}^{118}SnO_4$ célanyagon vizsgálták az (n, γ) reakció hatását [46]. Az EM-spektrumban az Sn(IV)ionokra, vagyis a Mg_2SnO_4-re jellemző paraméterek mellett Sn(II)ionokra utaló izomer-eltolódást észleltek. A Sn(IV) redukcióját illetően különböző feltevésekkel lehet élni: elsőként azzal, hogy a redukció a magreakció eredménye, másik, hogy a reaktor viszonylag magas γ-háttere, vagy a gyors neutronokkal történő ütközés következménye végül, hogy a $^{119m}Sn \xrightarrow{IT} {}^{119}Sn$ izomerátmenet Auger-kaszkád okozta elektron-átrendeződés következménye. Hannaford és Wignall a következő módon bizonyította azt, hogy az Sn(II)ionok megjelenése a besugárzott magnézium-sztannátban a magreakció következménye: a besugárzott

magnézium-sztannátot $Mg_2{}^{119m}SnO_4[{}^{119m}Sn(II)]$ 600 °C-on hőkezelte. A hőkezelt mintában az Sn(II)ionforma véglegesen eltűnt. (A szilárd fázisú ioncserére vonatkozóan lásd [47]). Ha az Sn(II)ion az izomerátmenet eredménye lett volna, akkor a hőkezelés után e redukált ónion ismét megjelenik a mintában. A háttérkárosodással kapcsolatos feltevések kizárásaa céljából csak ^{119}Sn izotópot tartalmazó magnézium-sztannátot sugároztak be reaktorban. A ^{119}Sn-atomok magreakcióban nem vesznek részt csak elszenvedik a magas hátteret, illetve a gyors neutronokkal való ütközést. Besugárzás után felvették a minta abszorpciós Mössbauer-spektrumát és Sn(II)-re utaló paramétereket nem találtak. Következésként az Sn(II) nem származhatott a háttérkárosodásból. A fentiek alapján tehát a $^{119m}Sn(II)$ megjelenése a magreakció hatásának tulajdonítható. E vizsgálattal kapcsolatban érdemes ismét emlékezni arra, hogy a radioaktív bomlás, illetve a héjelektronszerkezet átalakulásának hatását milyen nagymértékben befolyásolja a bomlást szenvedő atomot közvetlen kémiai környezete. A $^{119m}Sn \xrightarrow{IT} {}^{119}Sn$ izomerátmenet nem változtatja meg a ^{119}Sn eredeti kémiai állapotát, ha a kiindulási molekula magnézium-sztannát.

Az előbbi fejezetekben ismertetett példákból látható, hogy mind a radioaktív bomlások, mind a magreakciók szilárd rendszerekben is jelentős változásokat okoznak. A változások igen széles körűek: megváltozhat a nukleogenetikus mag elektronszerkezete, az anyamolekula felépítése, a kémiai kötések jellege, a nukleogenetikus mag kristályrács-helyzete, új, eddig nem ismert elektronszerkezetű ionfajták képződhetnek stb. E példák azt is bemutatták, hogy a Mössbauer-spektroszkópia e tudományág nagyon értékes vizsgálati módszere, amely részletes felvilágosítást tud adni a magreakcióban képződött magok fizikai-kémiai állapotáról szilárd rendszerekben. Ezek az információk — amelyeket eddig ismert más módszerrel aligha lehetne nyerni — lehetővé teszik a szilárd rendszerekben történő magátalakulások hatásainak jobb megértését.

Összefoglalás

A közlemény olyan Mössbauer-tanulmányokat ismertet, amelyeket a szilárd mátrixokban lezajló magátalakulások — radiaktív bomlások, magreakciók — hatásának vizsgálata terén végeztek. A radioaktív izotópot tartalmazó szerves és szervetlen vegyületek emissziós Mössbauer-spektruma információkat ad a radioaktív bomlás fizikai és kémiai következményeiről, vagyis molekula töredékek-, rácshibák képződéséről, oxidációról, redukcióról stb. A magreakcióból származó izotópok képződésükkor rendszerint nagy kinetikus energiával visszalökődnek; a Mössbauer-spektroszkópia lehetővé teszi a visszalökődés következményeinek megismerését. A tárgyalt vizsgálatok alapján megállapítható, hogy a Mössbauer-spektroszkópia a szilárd mátrixok szelektív in situ analízisének egyedülálló, hasznos módszere.

Summary

Mössbauer-studies on chemical effects of nuclear transformations — nuclear decays, nuclear reactions — in solids are reviewed. In cases of organic and inorganic compounds containing radioactive nuclei, information on the physical and chemical consequences of nuclear decays (oxidation, reduction, nuclear disruptions, production of vacancies, etc.) can be obtained

from Mössbauer emission spectra. Nuclides formed in nuclear reactions usually aquire a high kinetic energy from the recoil and the Mössbauer spectroscopy is suitable for the clarification of the peculiarities due to recoil phenomena. It was concluded that the Mössbauer spectroscopy is a uniquelly useful tool of the selective in situ diagnosis avoiding perturbations caused by chemical analysis in solids.

IRODALOM

1. Segre, E., Halford, R. S., Seaborg, G. T.: Physik. Rev. **55,** 321 (1939).
2. Hamill, W. H., Young, J. A.: J. Chem. Phys. **17,** 215 (1949).
3. Snell, A. H., Pleasonton, F.: Phys. Rev. **107,** 740 (1957).
4. Carlson, T. A., White, R. M.: J. Chem. Phys. **44,** 4510 (1966).
5. Nagy, G. Á.: Az Auger-jelenség kémiai következményei és alkalmazása. A kémia újabb eredményei (**34,** Akadémiai Kiadó Budapest 1976.)
6. Pleasonton, F., Snell, A. H.: Proc. Roy. Soc. London **A241,** 141 (1957).
7. Wexler, S., Anderson, G. R.: J. Chem. Phys. **33,** 850 (1960).
8. Nyeszmejanov, An. N., Filátov, E. Sz., Mansfeld, A.: Radiochim. **3,** 610 (1961).
9. Stöcklin, G.: Chemie Heisser Atome, Verlag Chemie, 1969.
10. Keszthelyi, L.: Magyar Fiz. Folyóirat **9,** 289 (1961).
11. Dézsi, I.: Kandidátusi disszertáció, Budapest, 1967.
12. Burger, K.- Modern koordinációs kémiai vizsgáló módszerek, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1967.
13. Vértes, A.: Doktori disszertáció, Budapest, 1973.
14. Vértes, A.: A kémia újabb eredményei 28. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1975.
15. Qaim, S. M., Black, P. J., Evans, M. J.: J. Phys. Chem. **2,** 1388 (1968).
16. Nath, A., Harpold, M., Klein, M. P., Küning, W.: Chem. Phys. Lett. **2,** 471 (1968).
17. Nath, A., Klein, M. P., Küning, W., Lichtenstein, D.: Mössbauer Eff. Meth. **5,** 163 (1969).
18. Nath, A., Klein, M. P., Küning, W., Lichtenstein, D.: Rad. Eff. **2,** 211 (1970).
19. Epstein, L. M.: J. Chem. Phys. **36,** 1675 (1962).
20. Spijkerman, J. J., Hall, L. H., Lambert, J. L.: J. Amer. Chem. Soc. **90,** 2039 (1968).
21. Herber, R. H., King, R. B., Wertheim, G. K.: Inorg. Chem. **3,** 101 (1964).
22. Wertheim, G. K., Herber, R. H.: J. Chem. Phys. **38,** 2106 (1963).
23. Kulikov, L. A., Bugaenko, L. T., Perfiliev, Yu. D., Babeskin, A. M., Vestnik, M. G. U.: Kémia **3,** 347 (1972).
24. Friedt, J. H., Baggio-Saitovich, E., Danon, J.: Chem. Phys. Lett. **7,** 603 (1970).
25. Wertheim, G. K., Buchanan, D. N. E.: Chem. Phys. Lett. **3,** 87 (1969).
26. Friedt, J. M., Adloff, J. P.: C. R. Acad. Sci. Paris **264C,** 1356 (1967); ua. **268C,** 1342 (1969).
27. Friedt, J. M., Danon, J.: Radiochim. Acta **17,** 173 (1972).
28. Sanò, H., Ohnuma, T.: Chem. Phys. Lett. **26,** 348 (1974).
29. Herger, R. S., Seltzer, E. C.: Nuclear Data **A4,** 74 (1968).
30. Llabador, Y., Friedt, J. M.: J. Inorg. Nucl. Chem. **35,** 2351 (1973).
31. Sanchez, J. P., Llabador, Y., Friedt, J. M.: J. Inorg. Nucl. Chem. **35,** 3557 (1973).
32. Nyeszmejanov, An. N., Filatov, E. Sz.: Radiochim. **3,** 614 (1961).
33. Maddock, A. G.: Mössbauer Spectr. in the Study of Chem. Eff. of Nucl. Reaction in Solids, MTP Intern. Rev. Science, Inorg. Chem. Series I. **8,** 213 (1972).
34. Torrens, I. M., Chadderton, L. T.: Phys. Rev. **159,** 674 (1967).
35. Islamova, K., Nguem Guin Mai., Ponnean, C., Zajceva, N. G.: VII. Intern. Hot Atom Chem. Symp. NSzK, Jülich, 1973.
36. Vasáros, L.: Kandidátusi disszertáció, Budapest, 1974.
37. Berei, K.: Kandidátusi disszertáció, Budapest, 1970.
38. Wolfgang, R.: Accounts Chem. Res. **2,** 248 (1969).
39. Hillman, M., Nagy (Csató), G. Á., Weiss, A. J.: Radiochim. Acta **19,** 9 (1973).
40. Harbottle, G.: Nuclear Transformations in Solids (megjelenés alatt).
41. Adloff, J. P.: Mössbauer Spectroscopy and its Applications, IAEA Vienna, 1972.
42. Berger, W. G., Fink, J., Obenshain, F. E.: Phys. Lett. **25,** 466 (1967).
43. Christiansen, J., Mahnke, H. E., Morfeld, U., Recknagel, E., Riegel, D., Witthuhn, W.: Z. Physik **261,** 13 (1973).
44. Erginsoy, C., Vineyard, G. H., Engler, A.: Phys. Rew. **133A,** 595 (1964).
45. Dedericks, P. H., Lehmann, C., Wegener, H.: Phys. State Sol. **8,** 213 (1965).
46. Hannaford, P., Wignall, J. W. G.: Phys. Stat. Sol. **35,** 809 (1969).
47. Koncic, V., Vlatkovic, M.: Croat. Chem. Acta. **35** 305 (1963).

Kémiai Közlemények 48. kötet 1977 p. 41—74

A MÖSSBAUER-SPEKTROMETRIAI FÁZISANALÍZIS ÉS ALKALMAZÁSA A KORRÓZIÓ-KUTATÁSBAN

WERNER MEISEL

(Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für physikalische Chemie, DDR-1199 Berlin)

Érkezett: 1976. március 26-án

A Mössbauer-spektrometria mint analitikai módszer

Alig néhány évvel a Mössbauer-effektus felfedezése után kifejlődött egy széles alkalmazási körrel bíró analitikai módszer, a Mössbauer-spektrometria. Azóta a természettudományos kutatás csaknem valamennyi területén, különösen a fizikai kémiában és a szilárdtestfizikában alkalmazásra került ez a módszer. Természetesen az „analitikai módszer" kifejezést itt korszerű értelemben használjuk, azaz egy, a mikroszerkezet, a kémiai kötések, mágneses és elektromos kölcsönhatások, dinamikai effektusok analízisére alkalmas módszert értünk rajta. Ezekbe a kérdésekbe itt nem megyünk bele. Mégis, a legutóbbi évek fejlődése megmutatta, hogy a Mössbauer-spektrometria (= MSP) a szó klasszikus értelmében is, mint analitikai módszer fontos szerepet játszhat. Ezért itt az MSP-t olyan módszernek tekintjük, amellyel egy többé-kevésbé ismeretlen anyag komponenseinek fajtájáról és koncentrációjáról információt nyerhetünk.

A Mössbauer-effektusnak és alkalmazásainak alapkérdéseit itt nem tárgyalhatjuk közelebbről. Beható leírások találhatók például [1—4]-ben. A fázisanalitikai alkalmazások szempontjából fontos tény, hogy a Mössbauer-spektrumban a vizsgált atom töltésállapota, a környezet elektromos hatása és mágneses jelenségek tükröződnek vissza. Mössbauer-spektrumon értjük a sugárzás intenzitását a sugárzás energiájának függvényében ábrázolva (az energiát a v Doppler-sebesség egységeiben mérjük). A Mössbauer-effektus következtében rezonanciavonalak lépnek fel a spektrumban.

A vizsgálandó kérdéskör szempontjából a spektrum következő paraméterei érdekesek:

A) A δ izomér eltolódás: Ha a mag helyén az elektronsűrűség a mintában és a forrásban különböző, akkor a rezonanciavonal v = 0-hoz képest e különbséggel arányosan eltolódik. Így ezt az „izomér eltolódást" a minta-anyag kémiai kötésének fajtája határozza meg.

B) A ΔQ kvadrupól felhasadás: Elektromos térgradiens fellépése a mag helyén a Mössbauer-vonalnak egy ezzel arányos felhasadásához vezet.

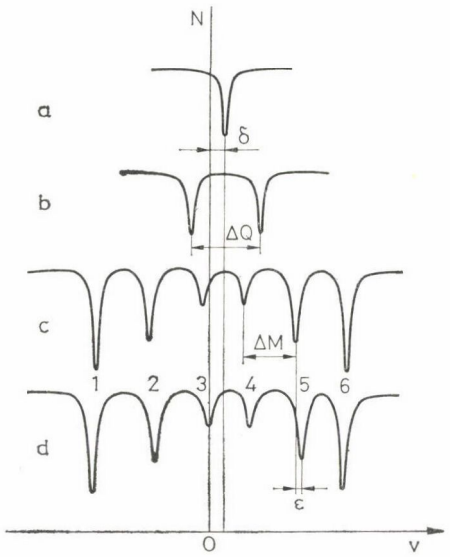
Ezt a ΔQ felhasadást tehát a minta kémiai és kristályszerkezete határozza meg.

C) A ΔM mágneses felhasadás: Egy H mágneses tér a mag helyén a Mössbauer-vonalnak egy ezzel arányos felhasadásához vezet (mag-Zeeman-effektus).

Amennyiben két (vagy több) anyag vagy módosulat a δ, ΔQ vagy ΔM paraméterek közül akár csak egyben is eléggé különbözik, pusztán a Mössbauer-spektrum alapján kijelentések tehetők az egyes komponensek keverési arányáról. Ez a Mössbauer-spektrometriai (= MSP) fázisanalízis kiindulópontja.

Az összes Mössbauer-elem közül az Fe az, amely a mérések számára legkényelmesebben hozzáférhető. Ezért kézenfekvő, hogy éppen ezt az elemet válasszuk ki az MSP fázisanalízis számára példaként. Ebben lényeges szempont az Fe műszaki fontossága. Tekintettel egyrészt a módszer kényelmes alkalmazhatóságára, másrészt a korrózió kérdéskörének népgazdasági fontosságához képest még meglehetősen ki nem kutatott területére, javasoljuk az MSP alkalmazását, különösen analitikai módszerként a korróziókutatásban.

Az MSP fázisanalízis következőkben tárgyalandó módszere természetesen nemcsak ebben a speciális esetben alkalmazható, hanem más vegyületcsoportokra is, és elvben a kb. 40 ismert „Mössbauer-elem" mindegyikére, így például — ugyanúgy, mint az Fe-nél — Sn-vegyületekre is. Fe és Sn esetében a kvadrupól felhasadás 2, a mágneses felhasadás 6 vonalra vezet. Az Fe esetében egyszerű anyagokra adódó felhasadási képeket mutatja az 1. ábra. Vonal-



1. ábra. Különféle kölcsönhatások befolyása az ^{57}Fe Mössbauer-spektrumra

felhasadásoknál a δ izomér eltolódás a felhasadási kép szimmetriatengelyét határozza meg. Egyidejű mágneses és kvadrupól kölcsönhatás a szekszetett külső két vonalának a belső négy vonalhoz viszonyított 2ε eltolódására vezet (1d. ábra). Ebben az esetben a továbbiakban mindig a

$$\Delta Q = 4\varepsilon = \Delta_{12} - \Delta_{56} \qquad (1)$$

mennyiséggel dolgozunk.

Mágnesesen rendezett (azaz ferro-, antiferro- vagy ferrimágneses) minták esetében az 1d. ábra szerinti jellegzetes felhasadás csak akkor lép fel, ha a térfluktuációk a τ átlagos élettartamhoz ($\approx 10^{-7}$ s) képest lassúak. A tér irányának nagyon gyors fluktuációi esetén H időátlagban nulla, és az 1a. vagy 1b. ábra szerinti spektrumok adódnak. A belső mágneses tér irányának fluktuációi nagyon kis részecskék esetében lépnek fel, amelyekre a mágneses anizotrópiaenergia (amely a részecske térfogatával arányos) a kT hőmérsékleti energia közelébe kerül. Az egyes részecskék mágnesezettségének iránya ilyenkor spontán különböző irányokba ugrik; ezt a jelenséget szuperparamágnességnek nevezzük. A szuperparamágneses (= SPM) viselkedésbe való átmenethez tartozó kritikus részecskeméret a legtöbb oxidszerű vasvegyület esetében szobahőmérsékleten 100 és 200 Å között van. Alacsony hőmérsékleteken természetesen a fluktuációk befagynak, és ismét egy hat-vonalas spektrum adódik. Ily módon a Mössbauer-spektrumokból diszperz rendszerek részecskeméretére is kijelentések tehetők.

A Mössbauer-spektrometriai analízis sajátosságai

Az MSP-analízist már ismert módszerekkel összehasonlítva az MSP következő sajátosságaira kell rámutatni:

A) Az MSP roncsolásmentesen dolgozik, azaz általában a mérés során a minta nem változik meg.

— Transzmissziós mérések céljára a mintát vékony lemezke vagy vékony porréteg alakjára kell hozni. Ennyiben a módszer nem teljesen roncsolásmentes, azonban ez a változat kényelmes méréseket tesz lehetővé viszonylag rövid idők alatt.

— Szórási geometria használata esetén teljesen roncsolásmentes mérés valósítható meg. Ebben az esetben hosszabb mérési idők szükségesek, és a kvantitatív kiértékelés során figyelembe kell venni a vonalintenzitásoknak a behatolási mélységtől való függését. Ez e mérési változat különösen hatékonyan alkalmazható felületi rétegek (például korróziós termékek, adszorbeált anyagok) vizsgálatára. A vizsgált

rétegmélység változtatható a másodlagos röntgensugárzás vagy a konverziós elektronok detektálása által a szórt Mössbauer-gamma-sugárzás helyett.

B) Az MSP rendkívül szelektíven dolgozik: A spektrumban kizárólag akkor várhatunk rezonanciavonalat, ha a minta ugyanolyan fajta atomokat tartalmaz, mint amilyenek a sugárforrásban alkalmazásra kerültek. Idegen komponensek hozzákeverése nem befolyásolhatja az eredményt, legfeljebb a jel/zaj viszonyt csökkenti. Ebből adódik pl. az a lehetőség, hogy korróziós rétegeket festékréteg alatt (alározsdásodás) roncsolásmentesen vizsgáljunk. Másrészt az a tény, hogy valamilyen rezonanciavonal egyáltalán fellép a Mössbauer-spektrumban, biztonsággal mutatja az illető elem jelenlétét a mintában. A szelektivitás természetesen azt is jelenti, hogy a gyakorlati MSP-analízis számára csak kevés elem jön szóba, amelyek kényelmes mérést tesznek lehetővé, így pl. az Fe és az Sn.

C) A módszer szerkezetérzékeny. A vonalhelyek, az intenzitásviszonyok és a vonalalakok helyi terektől és dinamikai hatásoktól függenek. Ezért ezek a paraméterek jellemzők különböző anyagok megkülönböztetése szempontjából. Ezáltal különbség tehető egy keverékben a különböző vegyületek (és egy vegyületben a különböző kötések) között, másrészről azonban megkülönböztethetők egy vegyület különböző módosulatai is.

D) Mössbauer-spektrumok csak szilárd állapotban mérhetők. E korlátozásnak bizonyos gyengítését jelenti nem szilárd minták lefagyasztásának lehetősége.

E) Az MSP igazi mikroszkopikus módszer, azaz egyes individuumok (magok) állapotát méri egy sokaságé helyett. Interferenciahatások az MSP-ben rendkívül alárendelt szerepet játszanak. Így nem áll fenn az az eset (mint pl. a röntgen- vagy a neutrondiffrakciónál), hogy kis részecskék vagy amorf tartományok nem vesznek részt a mérésben.

A korróziós termékek

Rozsda

A „rozsda" fogalma sem fizikai, sem kémiai szempontból nem takar egységes anyagot. A rozsda a vas különféle röntgenamorf és kristályos oxihidroxidjainak, oxidjainak és sóinak heterogén keveréke. Korróziós termékekként az α-, β-, γ és δ-FeOOH, α- és γ-Fe_2O_3, Fe_3O_4 továbbá bizonyos meghatározott feltételek teljesülése esetén az $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ és $FePO_4$ jönnek szóba.

Az Fe korróziós termékeinek esetében a röntgenkristályos fázisok összege kb. 20 és 75% között van. Hogy a röntgendiffrakciós módszerekkel már ki nem mutatható részek esetében igazi amorf fázisokról vagy csak erősen hibás

kristályokról van-e szó, egyedül a röntgendiffrakció segítségével nem dönthető el.

Az elmúlt években sikeresen alkalmazták a Mössbauer-spektrometriát a vas korróziós termékeinek roncsolásmentes fázisanalízisére. Az MSP alkalmazása által az egyes röntgenkristályos rozsdakomponensek lényegesen részletesebb detektálása mellett a röntgenamorf részek és fázisanalitikailag kimutathatók lettek.

A következőkben röviden jellemezzük az egyes rozsdakomponenseket a Mössbauer-spektrumban. A spektrumparamétereket az 1. táblázatban állítottuk össze.

α-FeOOH (goethit)

Antiferromágnesesen (AFM) rendezett. A szobahőmérsékleten mért Mössbauer-spektrumokat legalább egy vonal-szeksztett jellemzi. Különféle méréseknél két szuperponálódó szeksztettet is találtak T = 300 K-en. Ez úgy magyarázható, hogy a tiszta α-FeOOH-nak, amelynek víztartalma pontosan sztöchiometrikus, a spektrumban csak egy egyszerű vonal-szeksztett felel meg. Ha azonban egy kevés víztöbblet lép fel, akkor a spektrumban két szuperponálódó szeksztett mutatható ki [5]. A tapasztalat azt mutatta, hogy az utóbbi eset a legtöbb légköri rozsdára fennáll. Az α-FeOOH 200 Å-nél kisebb részecskeméret esetén szuperparamágneses viselkedést mutat (vonal-dublett 300 K-en).

β-FeOOH (akaganeit)

A szobahőmérsékleten felvett Mössbauer-spektrum egy nem teljesen felbontott vonal-dublettet ad. A Néel-hőmérséklet (T_N = 290 K) alatt az antiferromágneses rend 6 vonalra való felhasadásra vezet.

γ-FeOOH (epidokrokit)

A γ-FeOOH éppúgy, mint a β-FeOOH szobahőmérsékleten paramágneses viselkedést mutat. Csak T_N = 73 K alatt viselkedik AFM-en. Ezért 80 K-en éppúgy, mint szobahőmérsékleten vonal-dublett mérhető.

δ-FeOOH

A β-FeOOH mellett úgy tűnik, hogy még egy negyedik, metastabil módosulat is létezik, a δ-FeOOH. [6]-ban a légköri rozsdásodás mechanizmusának vizsgálata során a röntgenamorf részt ultrafinom δ-FeOOH-részecskékhez rendelték. Ez a feltevés lényegében infravörös-spektroszkópiai eredményekre támaszkodik Mössbauer-spektroszkópiailag ezt a módosulatot különböző szerzők vizsgálták. Meg kell jegyeznünk, hogy az adatok egy egyértelmű

hozzárendelés szempontjából nem teljesek és részben egymásnak ellentmondók. Ez mindenekelőtt a szobahőmérsékleten megadott eredményekre vonatkozik. Legrészletesebbeknek tűnnek DÉZSI I. [7] vizsgálatai és H. KUBSCH [8] adatai. A ferrimágneses tulajdonságnak megfelelően két mágneses alrácsot tudtak kimutatni. E szerzőkkel ellentétben az összes többi szerző 300 K-en vagy nem talált szignifikáns spektrumot, vagy nem talált mágneses kölcsönhatást. Ennek egy lehetséges magyarázata a rendkívül kis δ-FeOOH részecskék szuperparamágneses viselkedése. Másrészről kézenfekvő a gyanú, hogy a „δ-FeOOH" esetén a rozsdában nem egy önálló módosulatról van szó, hanem más, erősen hibás oxidokról, különösen mivel mindig erősen diszperznek mutatkozik.

α-Fe_2O_3 (hematit)

Az α-Fe_2O_3 a legstabilabb Fe-oxidfázis. A 263—961 K tartományban gyengén ferromágneses (AFM kihajló spinekkel), 263 K alatt tisztán antiferromágneses. 263 K-en spin-átfordulás (Morin-átmenet) megy végbe. A kvadrupól kölcsönhatás (a külső vonaltávolságok különbsége, $\Delta Q = \Delta_{12} - \Delta_{56}$) megváltozása 80 K-en 300 K-hez viszonyítva kb. —2 faktorral a Morin-átmenet következménye. ΔQ-nak ez a megváltozása rendkívül jellemző az α-Fe_2O_3-ra és kényelmes és egyértelmű azonosításra használható fel. Ennek az átmenetnek a fellépte a részecskeméregtől is függ. Szélesebb részecskeméret-eloszlásnál mindkét szekszteti egymás mellett is felléphet. 135 Å alatti részecskék esetén szuperparamágneses viselkedés figyelhető meg.

γ-Fe_2O_3 (maghemit)

Az Fe_3O_4 lassú oxidációja, az α-Fe_2O_3 gyenge redukciója vagy a γ-FeOOH víztelenítése során keletkezik. A γ-Fe_2O_3 ferrimágneses és köbösen kristályosodik, mint oxigén ionok legszorosabb elrendeződése, amelyek között az Fe^{3+} ionok véletlenszerűen oszlanak el az oktaéderes és a tetraéderes helyeken. Az irodalomban általában egyszerű vonal-szekszteti találtak és fogadtak el. Az Fe-ionoknak a kétféle rácshelyen való eloszlása csak vonalkiszélesedésben nyilvánul meg. Számítógépes kiértékeléssel az eredő spektrumot két szekszettre lehetett felbontani. A két rész-szekszteti méréstechnikai felbontása azonban a viszonylag kis különbségek miatt nem sikerül. A γ-Fe_2O_3 esetében szuperparamágneses viselkedést csak kb. 50—75 Å körüli részecskeméretek esetében lehetett megállapítani.

Fe_3O_4 (magnetit)

Az Fe_3O_4 ferrimágneses. A Mössbauer-spektrum két, egymásra szuperponált szekszettből áll, amelyek közül az egyik szobahőmérsékleten jelentős

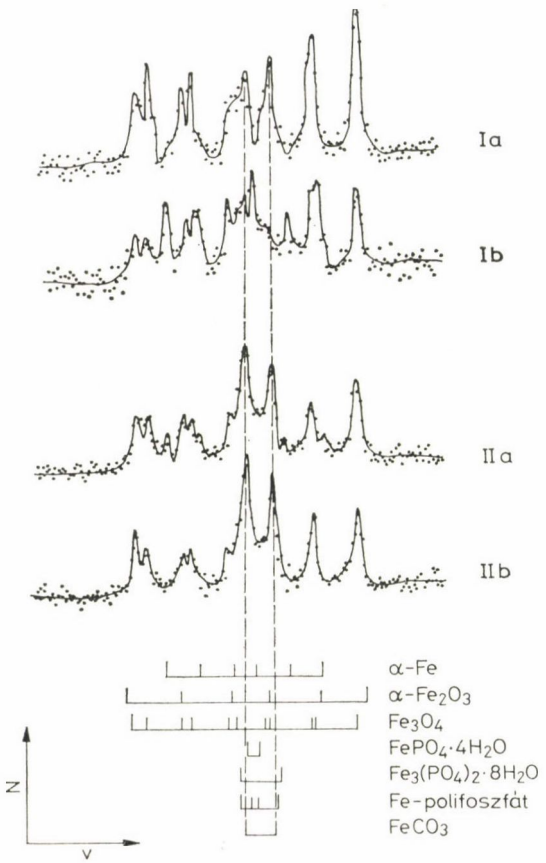
vonalkiszélesedést mutat. Kb. 100—120 Å alatti részecskeméretek esetén szuperparamágneses viselkedés figyelhető meg (300 K-en).

Fázisazonosítás

Az 1. táblázat azt mutatja, hogy a korróziós termékek különböző fázisai Mössbauer-spektrumukban jellegzetesen különböznek. Ezért lehetséges ezeket a fázisokat az „ujjlenyomat"-elv szerint a Mössbauer-spektrum alapján azonosítani.

Azonosítás standard-spektrumokkal

Mindenekelőtt el lehet úgy járni, hogy a vonalhelyeket standard-spektrumokkal hasonlítjuk össze. Egy példát, amelyet később részletesebben megmagyarázunk, az ^{57}Fe esetére mutat a 2. ábra. Felül vannak felrajzolva a mért



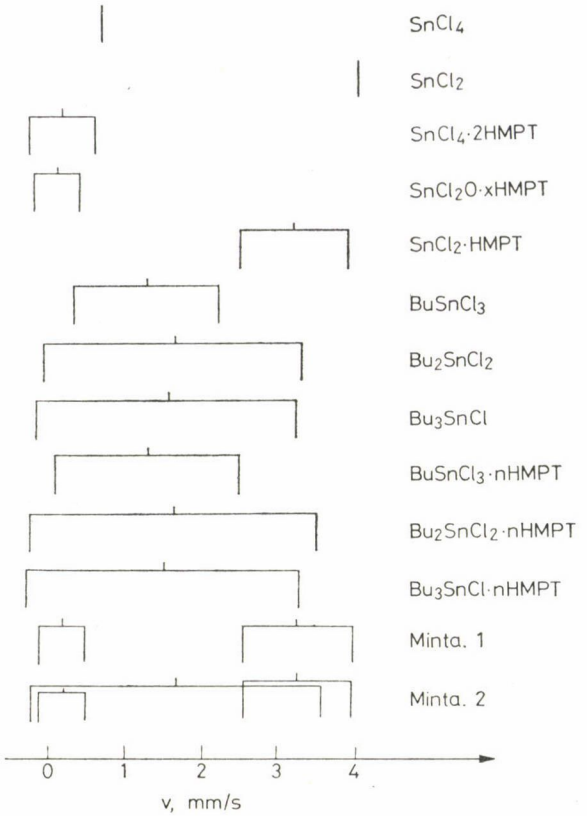
2. ábra. Egy melegvíz-fűtőrendszer korrodeált csöveinek szórási spektrumai

1. táblázat

Standard-spektrumok paramétereinek összeállítása
(δ a fém-vashoz viszonyítva, ΔQ ≙ teljes vonaltávolság dubletteknél, ΔQ ≙ $\Delta_{12} - \Delta_{56}$ szekszteteknél

Anyag	T K	δ mm/s	ΔQ mm/s	H kOe
α-Fe	80	0,02	0,00	340
	300	0,00	0,00	330
α-FeOOH	80	0,54	0,50	503
	300	0,40	0,55	380
A	300	0,39	0,50	346
B	300	0,40	0,54	288
β-FeOOH	80	0,47	0,12	476
	300	0,39	0,65	0
γ-FeOOH	80	0,48	0,62	0
	300	0,38	0,57	0
δ-FeOOH	(300)	(0,38)	(0,64)	(0)
A	80	0,52	0,40	518
B	80	0,48	0,52	502
A	300	0,37	−0,36	442
B	300	0,37	0,48	382
α-Fe_2O_3	80	0,46	−0,82	542
	300	0,38	0,39	518
γ-Fe_2O_3	80	0,44	0,02	526
	300	0,33	0,03	501
Fe_3O_4 A	80	0,42	−0,18	510
B	80	0,94	−0,76	480
A	300	0,27	−0,11	493
B	300	0,68	0,15	461
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	80	1,39	3,60	0
	300	1,30	3,20	0
$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	80	1,34	3,10	0
	300	1,25	2,97	0
$FePO_4$	300	0,42	0,66	0
$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	300	1,25	2,80	0
$FeCO_3$	300	1,21	1,81	0

spektrumok, lent vázlatosan az összehasonlítandó standard-spektrumok. Hogy ugyanilyen módon más Mössbauer-magok esetében is el lehet járni, mutatja a 3. ábra a ^{119}Sn esetére. Itt két mintát vizsgáltunk, amelyek HMPT (hexametilfoszfortriamid) és butilklorid $SnCl_4$-gyel, ill. $SnCl_2$-vel való reakciója által jöttek létre. Az összes elgondolható reakciótermékek Mössbauer-spektrumait



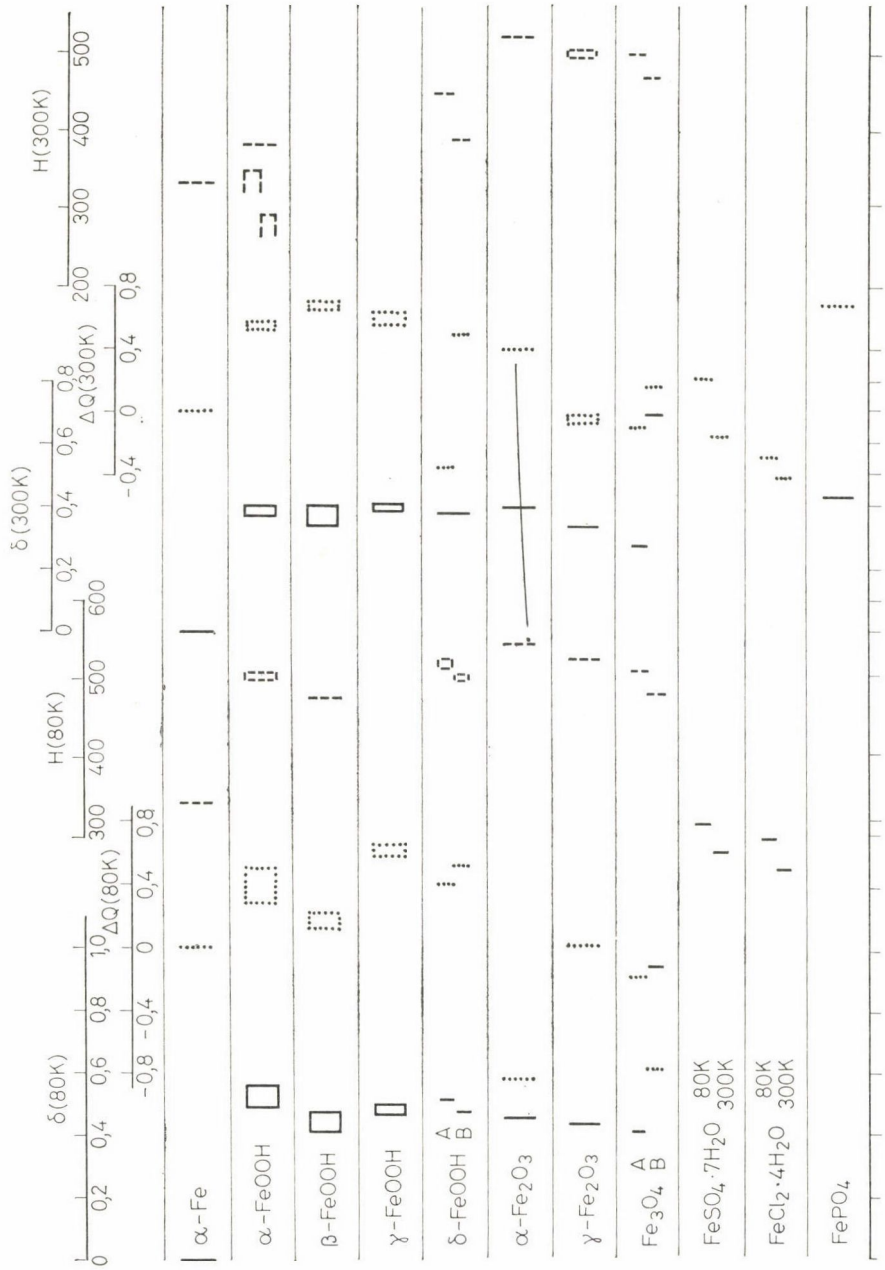
3. ábra. Két vizsgált reakciótermék és a hozzájuk tartozó standard-spektrumok vonaldiagramjai

vonaldiagramokkal tüntettük fel. Az összehasonlítás azt mutatja, hogy az 1. minta $SnCl_2O \cdot xHMPT$-ből és $SnCl_2 \cdot HMPT$-ből áll, és hogy a 2. minta még ezen felül $Bu_2SnCl_2 . nHMPT$-t tartalmaz.

Azonosítás standard-paraméterekkel

Sok szempontból lényegesen kedvezőbbnek bizonyult a standard-spektrumok helyett a δ, ΔQ és H spektrum-paramétereknek az azonosításra való alkalmazása. Ez pl. a következő előnyökkel jár:

— a szuperparamágneses viselkedés jobb figyelembevétele,
— a különböző δ-értékek jobb kihasználása,
— több spektrum egyidejű figyelembevétele,
— több mintahőmérséklet egyidejű figyelembevétele,
— számítógépek előnyösebb felhasználása,



4. ábra. A standard-spektrum-paraméterek sémája

— léptékfüggetlenség,
— zavaró mennyiségek kisebb befolyása.

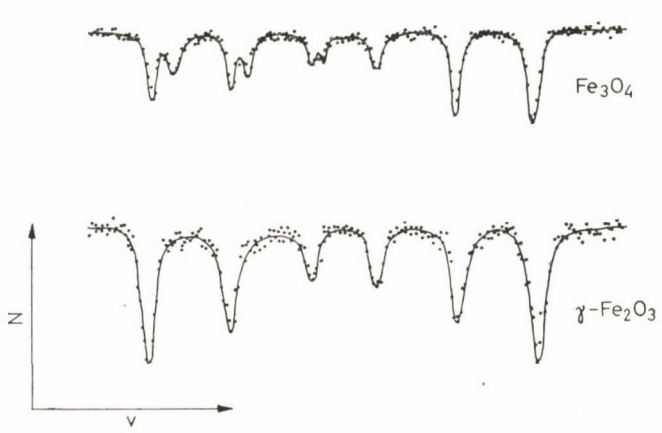
A gyakorlatban igen hasznosnak bizonyult az 1. táblázat helyett a 4. ábrán látható sémának sablonként történő felhasználása a fázisazonosításra. Itt egy pillantással egyidejűleg áttekinthető mindkét mérési hőmérséklet, különböző rácshelyek részspektrumai és a továbbiakban tárgyalandó sajátosságok. A mért mintaspektrumok paraméterei ugyanilyen módon pauszpapírra rajzolhatók, és a sablonon addig tologathatók, míg az optimális egybeesés fel nem lép.

Néhány rozsdafázis azonosításának sajátosságai

Alacsony hőmérsékleteken történő mérések akkor szükségesek, ha egyedül a szobahőmérsékleten felvett spektrumokból az azonosítás nem lehetséges. Ilyen módon pl. lehetővé válik a β- és a γ-FeOOH megkülönböztetése vagy szuperparamágneses (azaz rendkívül diszperz) mintakomponensek felismerése.

Erős rácskárosodás vagy kisebb részecskeméretek esetén H értékei csökkenhetnek. Ez lényegében csak 300 K-re vonatkozik. H-nak a standard érték fölé való növekedését azonban csak egy másik fázis fellépte magyarázhatja.

A szuperparamágneses (SPM) állapotba való átmenet kritikus részecskeátmérője az α-FeOOH esetén magasabb, mint más fázisoknál. Ezért az α-FeOOH gyakran SPM és a Mössbauer-spektrumban a β-FeOOH-tól alig különböztethető meg. Ezt a kérdést behatóan vizsgálja [8]. [8] szerint a β-FeOOH a természetes rozsdában kizárható. Ezért a továbbiakban leírandó példánkban az α- és a γ-FeOOH-t a 80 K-en végzett mérés által különböz-



5. ábra. Fe_3O_4 és γ-Fe_2O_3 standard-spektrumai (T = 300 K)

tetjük meg. Amennyiben mégis jelen lenne β-FeOOH, akkor az az α-FeOOH-részhez ad járulékot.

Az α-FeOOH esetén várható, hogy a durva kristályos rozsdakomponensek is erősen hibásak. Ennek következtében nemcsak egy egyszerű szekszteti várható az α-FeOOH nagy H-értékével, hanem két szekszteti csökkent H-val és kiszélesedett vonalakkal. A 4. ábrán mindkét eset szerepel. A gyakorlat azt mutatja, hogy természetes rozsdák esetén valóban és kizárólagosan a két szekszteti esete valósul meg.

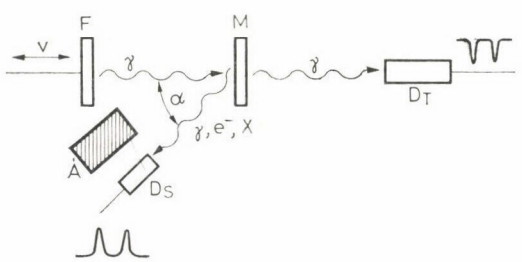
A röntgendiffrakciós módszerekkel ellentétben a Mössbauer-spektrumban a γ-Fe_2O_3 az Fe_3O_4-től jól megkülönböztethető (lásd az 5. ábrát). Az Fe_3O_4 két részspektrumának intenzitásaránya azonban a sztöchiometrikus összetétellel változik. Ennek ellenére lehetséges marad a megkülönböztetés: az Fe_3O_4 esetében a balszélső vonalcsoport két vonalra bomlik fel (vagy legalábbis egy erősen kiszélesedett, lapos vonal formájában jelentkezik), míg a spektrum jobb szélén a vonalak egyetlen, viszonylag keskeny és erősebb csúccsá esnek egybe. Nagy oxigénhiány esetén a γ-Fe_2O_3 folytonosan megy át az Fe_3O_4-be.

Mérési és analizálási elvek

A spektrumfelvétel és a kiértékelési technika szempontjából az MSP fázisanalízis következő elvei különböztethetők meg:

Transzmissziós mérés (T)

Ezt a mérési elrendezést ($\alpha = 180°$, vö. 6. ábra) alkalmazzák leggyakrabban az MSP-ben. Viszonylag rövid mérési időket biztosít, azonban hát-



F - Sugárforrás
v - Q mozgása
M - Minta
D - Detektor
α - Szórási szög
A - Árnyékolás
S - Szórás
T - Transzmisszió

6. ábra. Elvi mérési berendezés transzmissziós és szórási méréseknél

rányai vannak a jel/zaj viszonyban és a mintakészítésben. A mintának keresztülsugározható vastagsággal (legtöbbször 1 mm alatt) és elég nagy átmérőben egyenletes felületi vastagsággal kell rendelkeznie. A Mössbauer-gammasugárzás transzmisszióját mérik. A teljes mintatérfogatról tehetők kijelentések.

Szórási mérés (S)

Ez az elrendezés ($\alpha < 180°$) gyakorlatilag semmiféle mintakészítést nem tesz szükségessé. Elsősorban a felülethez közeli tartományokat mérjük. A detektálás alternatíve a következő módokon mehet végbe:

— az újra kibocsátott γ-sugárzás mérése által (γ). Itt tehát a T-nél szokásos detektorok alkalmazhatók.

— A másodlagos röntgensugárzás mérése által (X). Itt tekintettel kell lenni a csekélyebb effektív behatolási mélységre. A jel/zaj viszonyt javítja a nagy konverziós együttható, rontják azonban a nem-rezonáns gammasugárzás szekunder effektusai.

— A szekunder elektronok mérése által (e^-). Ezek konverziós vagy Auger-elektronok lehetnek. A mintát ebben az esetben egy számlálócső vagy β-spektrométer (vákuum!) belsejében kell elhelyezni. A jel/zaj viszony jó, azonban csak 500 Å-nél kisebb mélységek érhetők el. Energiaszelektív detektálás lehetővé teszi meghatározott mélységi tartományok külön vizsgálatát.

Kvalitatív analízis (kl)

A kvalitatív analízis az „ujjlenyomat"-módszer segítségével az MSP-ben egyszerű módon lehetséges. Ennek az az előfeltétele, hogy a standard-spektrumok egymástól elegendően szignifikánsan különbözzenek. ^{57}Fe-problémák esetén ezért számuk a 20-at nem haladhatja meg. Analitikai problémák esetén tehát a lehetséges komponensek száma korlátozott kell, hogy legyen. Ahogyan már megmutattuk, a korróziós termékeké ilyen eset.

Félkvantitatív analízis (fk)

A vonalintenzitásokból mennyiségi összefüggések vezethetők le. A legegyszerűbb és leggyakrabban alkalmazott módszer a vonalintenzitások relatív különbségeit belső és külső paraméterek függvényében kiértékelni. Kiindulópont az a feltevés, hogy a relatív vonalintenzitások az illető összetevőnek a fáziskeverékben való százalékos koncentrációjával monoton nőnek. Olyan kijelentések kaphatók, mint pl. „több", „kevesebb", „sok", „nagyon sok", „nagyon kevés" stb. Ilyen relatív eredmények sok probléma esetén kielégítők és feleslegessé teszik azt a lényegesen nagyobb ráfordítást, amit egy kvantitatív analízis megkövetel. Egy példa látható a 2. ábrán.

Kvantitatív analízis (kn)

Bár a kvantitatív analízis tarthat számot a legnagyobb érdeklődésre, erre csak egyes kezdeményezések találhatók az MSP-irodalomban. Az f-faktorok következetes figyelembevétele teljesen hiányzik. Ezért ezt a jelen célra ki kellett dolgozni. Az eredményeket a következő fejezetekben állítottuk össze.

Gyakorlati végkövetkeztetések

A fentiek szerint legalább 12 különböző lehetőség van az MSP fázisanalízis végrehajtására. Rutinszerű rozsda-fázisanalízis céljára azonban, mint a tapasztalat mutatja, nem az összes lehetőség alkalmas egyformán jól. Egy ilyen értékelést állítottunk össze a 2. táblázatban. A következőkben vizsgálatainkat a három legfontosabb pontra összepontosítjuk:

I. „T", azaz az analízis összes formái a transzmissziós méréseknél;

II. „Sklγ", „Sfkγ", azaz a kvalitatív és félkvantitatív analízis szórási geometria és γ-detektálás esetén. Ezek a módszerek különösen fontosak valódi roncsolásmentes jellegük és a nagyon kényelmes kísérleti geometria miatt (csaknem tetszőleges alakú munkadarabok roncsolásmentesen vizsgálhatók).

III. „Sknγ", azaz a kvantitatív analízis szórási geometriában, γ-detektálás esetén. Erre ugyanaz érvényes, mint II.-re, de itt eddig csak előkészítő metodikai vizsgálatok folytak. E kérdés elméleti feldolgozás rendkívül bonyolult és kényelmetlen kifejezésekhez vezet. A legjobb módszer kalibrációs görbék (egyszeri) felvétele (lásd a továbbiakban).

Megjegyzés a II. és III.-hoz: A mérések azt mutatták, hogy a mérési idő szempontjából a γ-detektálás a többi lehetőséggel szemben a legelőnyösebb. Ennek során legcélszerűbb $\alpha = 90°$-ot (vö. 6. ábra) és a mintafelülettel 45°-os hajlásszöget választani, mivel itt nagy az effektivitás és az interferenciahatások legkisebb zavaró hatása várható.

Az analízis módszerei

Kvalitatív analízis (kl)

A kl-módszert az előzőekben már kielégítően leírtuk. Ez valamennyi MSP-analíziselv kiindulópontja. Az összes, a továbbiakban bemutatandó alkalmazási példában szerepel részlépésként.

Félkvantitatív analízis (fk)

Az előző fejezetben kielégítően leírtuk. Gyakorlati végrehajtása a 2. ábrán bemutatott példa szerint történik.

2. táblázat

A mérési elvek értékelése

	Tkl	Tfk	Tkn	Skl γ	SklX	Skle$^-$
Mérési idő	++	++	+	+	+	+
Kalibráció	++	++	+	++	++	++
Kiértékelés	++	++	+	++	++	++
300 K	++	++	++	++	++	++
80 K	++	++	++	−	−	−−
Mintakészítés	+	+	+	++	++	−−
Roncsolásmentes	+	+	+	++	++	−
Kísérleti nehézségek	++	++	++	++	++	−−
Rutinszerű igény	+	++	++	++	+	−
Kidolgozott módszer	++	++	+	++	++	++
Homogenitás-függés	++	++	++	+	−	−−
Kijelentések a rétegszerkezetre	−−	−−	−−	+	+	++

	Sfk γ	SfkX	Sfke$^-$	Skn γ	SknX	Skne$^-$
Mérési idő	−	−	−	−	−−	−
Kalibráció	+	+	+	−−	−−	−−
Kiértékelés	++	++	++	−−	−−	−−
300 K	++	++	++	++	++	++
80 K	−	−	−−	−	−	−−
Mintakészítés	++	++	−−	++	++	−−
Roncsolásmentes	++	++	−	++	++	−
Kísérleti nehézségek	++	++	−−	++	++	−−
Rutinszerű igény	++	+	−	++	+	−
Kidolgozott módszer	++	+	+	−	−−	−−
Homogenitás-függés	+	−	−−	+	−	−−
Kijelentések a rétegszerkezetre	+	+	++	+	+	++

++ nagyon előnyös, ill. nagyon jó, ill. nagyon sok
+ előnyös, ill. jó, ill. sok
− nehéz, ill. kevésbé jó, ill. kevesebb
−− nagyon nehéz, ill. rossz, ill. nagyon kevés

Kvantitatív analízis transzmisszióban (Tkn)

Minden kvantitatív MSP fázisanalízis azon a tényen alapul, hogy vékony minták esetén egy Mössbauer-vonal területe a mintában hozzátartozó magok számával arányos. Véges mintavastagság hatását a későbbiekben tárgyaljuk. A vonal területét az

$$A = k \cdot f \cdot n \qquad (2)$$

kifejezés adja meg (n = a magok száma, f = a visszalökődésmentes frakció, „Mössbauer-faktor"). A k tényező elsősorban a rezonancia-abszorpció hatáskeresztmetszetét, a forrás sugárintenzitását, a mérési időt, a detektor felbontóképességét, a hátteret, a térszögkihasználást és a tömegabszorpciós együtthatót tartalmazza. Abszolút kvantitatív analízishez (2) alapján k egzakt meghatározása szükséges, ami rendkívül nagy kísérleti ráfordítást követel meg. Ha azonban csak két részspektrum, i és j relatív intenzitását vizsgáljuk, amelyek egy minta összegspektrumában szerepelnek, akkor

$$\frac{A_i}{A_j} = \frac{f_i n_i}{f_j n_j} , \tag{3}$$

azaz k kiesik, mivel k mindkét részspektrumra egyenlő. Felhasadt spektrum esetén (dublett vagy szekesztett) A_i az összes ehhez tartozó vonal összege:

$$A_i = \sum_m A_{i,m} \tag{4}$$

A_i/A_j (3) alapján történő meghatározásához az

$$f_i/f_i = \varepsilon_j^i \tag{5}$$

ismerete szükséges. Az ε_j^i-k meghatározhatók, ha kalibrációs mintákat mérünk, amelyek az i és j komponenseket ugyanolyan $n_i = n_j$ mag-koncentrációban tartalmazzák. Ekkor

$$\varepsilon_j^i = A_i/A_j . \tag{6}$$

Amennyiben a komponensek száma kettőnél több, akkor az

$$\frac{\varepsilon_m^i}{\varepsilon_k^i} = \varepsilon_m^k \tag{7}$$

összefüggések érvényesek, amelyek több komponensű kalibrációnál használhatók. Két komponens, j és m atomi koncentrációját az

$$\frac{n_j}{n_m} = \frac{A_j \cdot \varepsilon_j^i}{A_m \cdot \varepsilon_m^i} = \frac{A_j}{A_m} \varepsilon_j^m \tag{8}$$

kifejezés adja meg. Az eredménynek $g_i/100$ súlyszázalékban történő megadásához az S_i sztöchiometriai tényező bevezetése szükséges:

$$\sum_i g^i = \sum_i n_i S_i = 1 , \tag{9}$$

ami a

$$g_k = \frac{A_k}{A_j} \varepsilon_k^j S_k \left[\sum_i \frac{A_i}{A_j} \varepsilon_i^j S_i \right]^{-1} \tag{10}$$

kifejezésre vezet, ha az összes ε-értéket csak az egyik, j komponensre vonatkoztatjuk. Egyébként a

$$g_k = \frac{A_k S_k}{\sum_i A_i S_i \varepsilon_i^k} \tag{11}$$

kifejezés adódik. (10) és (11) segítségével tehát meghatározhatók egy keverék azon komponenseinek súlykoncentrációi, amelyek Mössbauer-magokat tartalmaznak, Mössbauer-vonalintenzitásaik arányából.

Egyetlen egy adattól eltekintve ([10]), amely egy közelebbről nem azonosított korróziós termékre vonatkozik, az irodalomban semmiféle adat az ε-értékekre nem szerepel. Az ε-értékeket a korróziós termékekként szóba jövő anyagokra transzmissziós geometriában mértük. Az eredményeket a 3. táblázatban állítottuk össze. (A 4. táblázat az S_i sztöchiometriai tényezőket tar-

3. táblázat

Az ε_m^i relatív Mössbauer-állandók összeállítása különféle, i és m vasvegyületekre (szobahőmérsékleten) 80 K-en

ε_m^i m/i	α-Fe_2O_3	Fe-fólia	γ-Fe_2O_3	α-FeOOH	β-FeOOH
α-Fe_2O_3	1	1,22 ± 0,06	1,15 ± 0,07	1,05 ± 0,15	0,77 ± 0,03
Fe-fólia	0,82 ± 0,04	1	0,94 ± 0,10	0,86 ± 0,16	0,62 ± 0,05
γ-Fe_2O_3	0,87 ± 0,06	1,06 ± 0,12	1	0,92 ± 0,18	0,66 ± 0,06
α-FeOOH	0,95 ± 0,13	1,16 ± 0,22	1,10 ± 0,23	1	0,72 ± 0,12
β-FeOOH	1,33 ± 0,03	1,62 ± 0,09	1,53 ± 0,12	1,40 ± 0,22	1
*)					
γ-FeOOH	1,16 ± 0,03	1,41 ± 0,11	1,34 ± 0,05	1,22 ± 0,20	0,88 ± 0,05
*)					1,25 ± 0,03
Fe_3O_4	1,15 ± 0,05	1,40 ± 0,13	1,33 ± 0,14	1,21 ± 0,22	0,87 ± 0,06
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	1,64 ± 0,04	2,00 ± 0,15	1,90 ± 0,16	1,73 ± 0,28	1,25 ± 0,06
$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	2,43 ± 0,10	2,96 ± 0,27	2,81 ± 0,28	2,56 ± 0,46	1,85 ± 0,13
$FePO_4$	1,41 ± 0,03	1,72 ± 0,13	1,62 ± 0,14	1,48 ± 0,23	1,07 ± 0,05

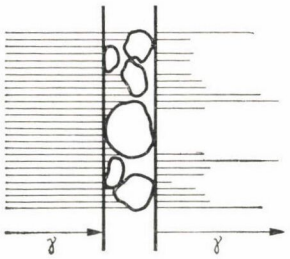
ε_m^i m/i	γ-FeOOH	Fe_3O_4	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	$FePO_4$
α-Fe_2O_3	0,86 ± 0,02	0,87 ± 0,04	0,61 ± 0,02	0,41 ± 0,02	0,71 ± 0,01
Fe-fólia	0,71 ± 0,05	0,71 ± 0,07	0,50 ± 0,04	0,34 ± 0,03	0,58 ± 0,04
γ-Fe_2O_3	0,75 ± 0,03	0,76 ± 0,08	0,53 ± 0,05	0,36 ± 0,04	0,62 ± 0,05
α-FeOOH	0,82 ± 0,14	0,83 ± 0,15	0,58 ± 0,09	0,39 ± 0,07	0,68 ± 0,11
β-FeOOH	1,14 ± 0,05	1,16 ± 0,08	0,81 ± 0,04	0,55 ± 0,04	0,94 ± 0,03
*)	0,80 ± 0,02				
γ-FeOOH	1	1,01 ± 0,07	0,71 ± 0,04	0,48 ± 0,03	0,82 ± 0,04
*)					
Fe_3O_4	0,99 ± 0,07	1	0,70 ± 0,05	0,47 ± 0,04	0,82 ± 0,05
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	1,42 ± 0,07	1,43 ± 0,09	1	0,68 ± 0,04	1,17 ± 0,05
$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	2,10 ± 0,14	2,11 ± 0,17	1,48 ± 0,10	1	1,73 ± 0,11
$FePO_4$	1,21 ± 0,06	1,22 ± 0,07	0,86 ± 0,04	0,58 ± 0,04	1

talmazza.) A méréshez a tiszta anyagokat α-Fe_2O_3-mal mint referenciaanyaggal $n_i/n_j = 1$ vasatom arányban kevertük össze és tablettákká sajtoltuk. Az 1 : 1 keverési arány biztosítja egyúttal a véges abszorbensvastagság intenzitásviszonyokra gyakorolt hatásának csökkentését.

4. táblázat

i	S_i
Fe	1,0000
Fe_2O_3	1,4298
FeOOH	1,5911
Fe_3O_4	1,3820
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	4,9776
$FeCl_2 \cdot 4H_2O$	3,5600
$FePO_4$	2,7005

Az f-faktorok meghatározásához lehetőleg homogén mintákat szokás használni, leginkább egykristályokat vagy fóliákat. Ha az ε-értékek korrózióanalízis céljából történő meghatározása során ugyanígy akarnánk eljárni, akkor teljesen meghamisított eredményeket kapnánk. Ez azon múlik, hogy a rozsda állapota gyökeresen más, és különösen a lokális sűrűség erősen ingadozik. A sűrűség, ill. az illeszkedési sűrűség erős ingadozásainak hatása árnyékeffektust eredményez, ami látszólag erősen módosítja az átlagos vastagságot.



7. *ábra.* Árnyékhatás inhomogen mintáknál (vázlatosan)

Ezt mutatjuk be vázlatosan a 7. ábrán. Ez a hatás legerősebben a fémes vasnál mutatkozik meg. Az 5. táblázat tartalmazza az α-Fe_2O_3-ra vonatkoztatott ε-értékeket, amelyek különböző fajtájú fémes vasra a (6) egyenletből adódnak.

5. táblázat

fémes Fe	$\varepsilon^{\alpha\text{-oxid}}_{\text{fémes Fe}}$
ferrum reductum	2,72
porlasztott vas	13,3
vasfólia	0,82

Látható tehát, hogy a gyakorlati alkalmazás szempontjából rendkívül jelentős, hogy az ε-értékek meghatározására olyan anyagokat alkalmazzunk, amelyek állapota az analizálandó mintáéhoz annyira hasonló, amennyire az csak lehetséges. Korróziós termékek esetén ezt a különféle vasoxid-fázisokra és sókra nedveskémiai eljárással előállított porokkal, a fém-vasra vasfóliák alkalmazásával valósítottuk meg. Utóbbi azon a tényen alapul, hogy a rozsdát tömör fémes munkadarabokon, ill. lemezeken vizsgáljuk, nem pedig korrodeált fémporon.

A leírt kvantitatív módszer kipróbálása céljából néhány ismert összetételű, mesterséges keveréket készítettünk és mértünk meg. Az eredményeket a 6. táblázatban foglaltuk össze, és ezek a módszer jó használhatóságát mutatják.

6. táblázat

A próbaanalízis eredményei

Sorszám	Vonalak száma	Anyag	Bemért súly %	Analizált súly %
1	26	γ-FeOOH	49,2	48,2 ± 5,8
		α-FeOOH	39,6	39,4 ± 7,3
		Fe_3O_4	11,2	12,4 ± 3,2
2	10	γ-FeOOH	88,3	80,1 ± 4,1
		α-Fe_2O_3	5,2	8,3 ± 4,2
		$FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$	6,5	11,8 ± 12,2
3	8	γ-FeOOH	84,8	82,6 ± 1,8
		α-Fe_2O_3	15,2	17,4 ± 1,8
4	22	γ-FeOOH	81,9	76 ± 6
		α-FeOOH	9,3	10 ± 4
		α-Fe_2O_3	6,0	7 ± 1
		$FeSO_4 \cdot 7\ H_2O$	2,8	7 ± 3
5	14	α-Fe_2O_3	19,9	13,0 ± 2,5
		γ-Fe_2O_3	60,3	61,6 ± 5,9
		$FePO_4$	19,8	25,4 ± 4,1

A (2—6) egyenletek csak igen vékony minták esetében érvényesek. A véges mintavastagság figyelembevétele céljából a (2) képlet helyett az

$$A = f \cdot \pi \cdot t \cdot F(t) \tag{12}$$

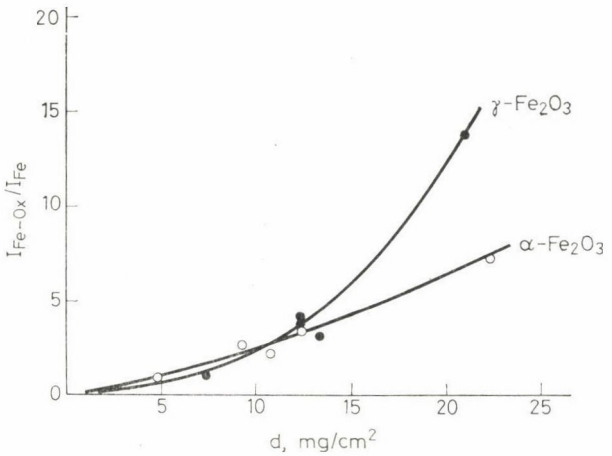
alkalmazandó, ahol $F(t) = [I_0(it/2) + I_1(it/2)] \cdot \exp(-t/2)$, $t = n \cdot \sigma_0 \cdot f$, az effektív vastagság, I-k a Bessel-függvények és σ_0 a rezonancia-hatáskeresztmetszet. Ha a komponensek egy keverékben összemérhető koncentrációban szerepelnek, akkor a vastagságkorrekció csekély szerepet játszik, azonban erő-

sen különböző koncentrációk esetén mégis figyelembe kell venni. Pontosabb tárgyalás [11]-ben található. Ha két komponens, *a* és *b* esetén legfeljebb 5% hibát engedünk meg, akkor az $f_a = f_b = 0{,}71$ feltevéssel a következő maximális felületi sűrűségek adódnak mg/cm² Fe-ben:

$a + b$	$t_a \gg t_b$-re	$t_a \approx t_b$-re
2 szingulett	0,5	∞
2 dublett	1	∞
2 szekesztett	2,5	∞
szekesztett + dublett	1	3,5
dublett + szekesztett	2,5	3,5

Fennáll, hogy $t = 0{,}55 \cdot G \cdot f$, ha G-t mg/cm² Fe-ben (természetes vas) adjuk meg.

A kvantitatív analízis feldolgozásának első lépése Sknγ szórási geometria esetén kalibrációs görbe felvétele egykomponensű rétegre vastag Fe-alapon. α-Fe_2O_3-ra és γ-Fe_2O_3-ra ilyen kalibrációs görbéket mutat a 8. ábra. Itt az oxid/fém arányt ábrázoltuk, ahogyan az a Mössbauer-spektrum vonalintenzitásaiból adódik, az oxid felületi sűrűségének függvényében. Hogy a korróziós rétegeket lehetőleg jól szimuláljuk, a finoman elporított oxidokat cellulózlakk 0,1%-os amilacetátos oldatával pépes masszává kevertük, és egy különlegesen elkészített szóróberendezéssel, amelynek lökete meghatározott módon változtatható volt, 4 mm vastagságú Fe-lemezekre hordtuk fel.



8. ábra. Vastagságkalibráció szórásban

Mérési pontosság, ráfordítás és összehasonlítás más módszerekkel

Mérési pontosság

Az MSP fázisanalízis mérési pontosságára nem adható meg általános érvényű szám. Függ a számlálási statisztikától, ill. mérési időtől, apparatív behatásoktól, a korrekciós tényezők pontosságától, a fáziskoncentrációtól és a különböző mérési elvek esetén különböző tartományokban van. A bemutatott példák mutatják, hogy az analízis hibája a felsorolt módszerekre az 5...30% tartományban van (az illető fázis súlyfrakciójára vonatkoztatva), igen kis koncentrációjú fázisokra ezt még meg is haladja. Javulás még elérhető, ha a korrekciós tényezők pontosabban ismertek lesznek, ami semmilyen elvi nehézséget nem jelent. Az eddig elért pontosság azonban a legtöbb alkalmazás számára kielégítő és más módszerekével is összemérhető.

Ráfordítás és érzékenység

- Az MSP fázisanalízishez szükséges:
  Egy, a kb. −12 mm/s...+12 mm/s tartományban működő, közepes minőségű Mössbauer-spektrométer;
  Egy ^{57}Co sugárforrás (felezési idő 270 nap) $\geqslant$10 mCi aktivitással transzmissziós mérésekhez, $\geqslant$100 mCi aktivitással szórási mérésekhez;
  Pontosabb analízishez hozzáférési lehetőség egy nagy számítógéphez (off-line);
  80 K-en történő mérésekhez egy egyszerű műanyaghab-kriosztát.
- A mintakészítés rendkívül csekély ráfordítást igényel.
- A mérési idő spektrumonként $\geqslant$1 óra a transzmissziós és $\geqslant$8 óra a szórási méréseknél.
- A kiértékelési idő mintánként 0,5—2 óra.
- A γ-detektálással analizálható rétegvastagságok 0,5 és 500 μm között vannak, a röntgen-detektálás esetén ez valamivel alacsonyabb.
- Az e^--detektálással analizálható rétegvastagságok $\leq$500 Å, a mintakészítéssel és a detektorral kapcsolatos ráfordítások azonban jelentősen megemelkednek.
- Anyagigény: transzmissziós mérésekhez 1...500 mg (optimum: 5...15 mg/cm^2), szórási mérésekhez 1...20 cm^2. Speciális esetekben (nem rutinmódszerek) az anyagigény több nagyságrenddel alacsonyabb.

Összehasonlítás más módszerekkel

Nem állítható, hogy az MSP fázisanalízissel versenyképes eljárás nem létezik. Úgy látszik, hogy más módszerek az MSP-t kiegészítik, vagy hogy fordítva, az MSP-t más módszerek kiegészítéseként kell felfognunk. Az, hogy

egy probléma megoldásához milyen módszereket alkalmazunk, gyakorlati esetekben magától a probléma felvetésétől függ, gyakran pedig a rendelkezésre álló műszerektől és tapasztalattól.

A röntgendiffrakciós módszerek azok, amelyek az MSP fázisanalízissel a legtöbb ponton érintkeznek. Az időbeli és kísérleti ráfordítások körülbelül összemérhetők, az eredmények részben azonosak, részben egymást kiegészítik. Néhány különbség, amely nem jelent értékelést, de amelyeket a mindenkori alkalmazási cél szempontjából figyelembe kell venni, a következők:

— A röntgenamorf háttér, amelyet kis részecskék vagy amorf tartományok okoznak, a röntgen-módszereknél elvész. Az MSP-nél is jelentkezik, itt az egész anyagot vizsgáljuk.
— Az MSP-ben csak azok a fázisok jelentkeznek, amelyek Mössbauer-magokat tartalmaznak, a többiek nem szerepelnek a mérésben. A röntgendiffrakció minden kristályos frakcióban bekövetkezik.
— A mintakészítés az MSP-nél nagyon csekély vagy egyáltalán semmilyen ráfordítást nem igényel. Szórásban az MSP teljesen roncsolásmentesen működik, a röntgendiffrakció homogén, különleges alakú mintát igényel, amihez gyakran még referencia-anyagot is hozzá kell keverni.
— Az MSP-hez kisebb anyagmennyiségek szükségesek.
— Az MSP további kémiai és mágnességtani információkat ad, a röntgendiffrakció pedig információkat a kristályszerkezet geometriai viszonyairól.
— Az MSP alapján kijelentések tehetők a rétegszerkezetről.
— Az MSP-vel fedőrétegeken keresztül is lehet mérni (roncsolásmentesen).

Elektrokémiai módszerekkel az MSP-nek kevés érintkezési pontja van, mivel ezek elsősorban a korrózió mikrofolyamatainak vizsgálatára használhatók, amelyek kivételes esetektől eltekintve az MSP számára a csekély anyagmennyiség miatt nem elérhetőek.

A neutrondiffrakció esetében hasonló a helyzet a röntgendiffrakcióhoz, azonban a nagy anyagigény és műszertechnikai ráfordítás miatt rutinmérések számára nem jön szóba.

Az infravörös spektroszkópia a rozsda-fázisanalízis céljaira használhatónak tűnik, legalábbis kiegészítő információk céljából, azonban a metodikai fejlődés e területen még nem haladt előre kellőképpen.

Az elektronmikroszkópia és az elektrondiffrakció rutinszerű analízis számára aligha alkalmasak, azonban információt adnak a részecskeméretről, a morfológiáról és a klaszterképződésről.

Termoanalitikai és gravimetriai eljárások a tulajdonképpeni fázisanalízis számára túlságosan érzéketlenek, viszonylag nem specifikusak és csekély felbontóképességűek. Azokban az esetekben szükségesek, amikor oxidszerű vasvegyületek sztöchiometriai problémáiról és víztartalmukról, valamint fázisátalakulásaikról van szó.

Egy sor egyéb módszer, mint pl. az ESCA bizonyára alkalmas arra, hogy a korróziós folyamat kutatása számára értékes információt adjon, rutinszerű analízisre azonban a szükséges mintakészítés és a mérési feltételek miatt alig, vagy egyáltalán nem felel meg.

Mivel az alkalmazható módszerek részben egymást kiegészítő, részben egymást átfedő kijelentéseket tesznek lehetővé, természetesen komplex alkalmazásuk vezet az optimális kijelentésekhez. Itt, a rozsda-fázisanalízis esetében is érvényes, hogy a különböző módszerekből kapható információk összessége a kijelentéseknek egy magasabb minőségét teszi lehetővé, mint arra az egyes kijelentések egyszerű összege képes. Ezt egy egyszerű példán mutatjuk be: Legyen adott egy rozsdaminta, amely α-FeOOH, β-FeOOH, γ-Fe_2O_3 és Fe_3O_4-et tartalmaz. Az MSP fázisanalízisből kijelentés tehető az

a % (α-FeOOH + β-FeOOH)
b % γ-Fe_2O_3
c % Fe_3O_4-re,

a röntgenanalízisből a

d % α-FeOOH
e % β-FeOOH
f % (γ-Fe_2O_3 + Fe_3O_4)
g % nem azonosítható (amorf)-ra,

és a két mérés kombinációjából az

A % α-FeOOH
B % β-FeOOH
C % γ-Fe_2O_3
D % Fe_3O_4
A + B + C + D = 100%-ra

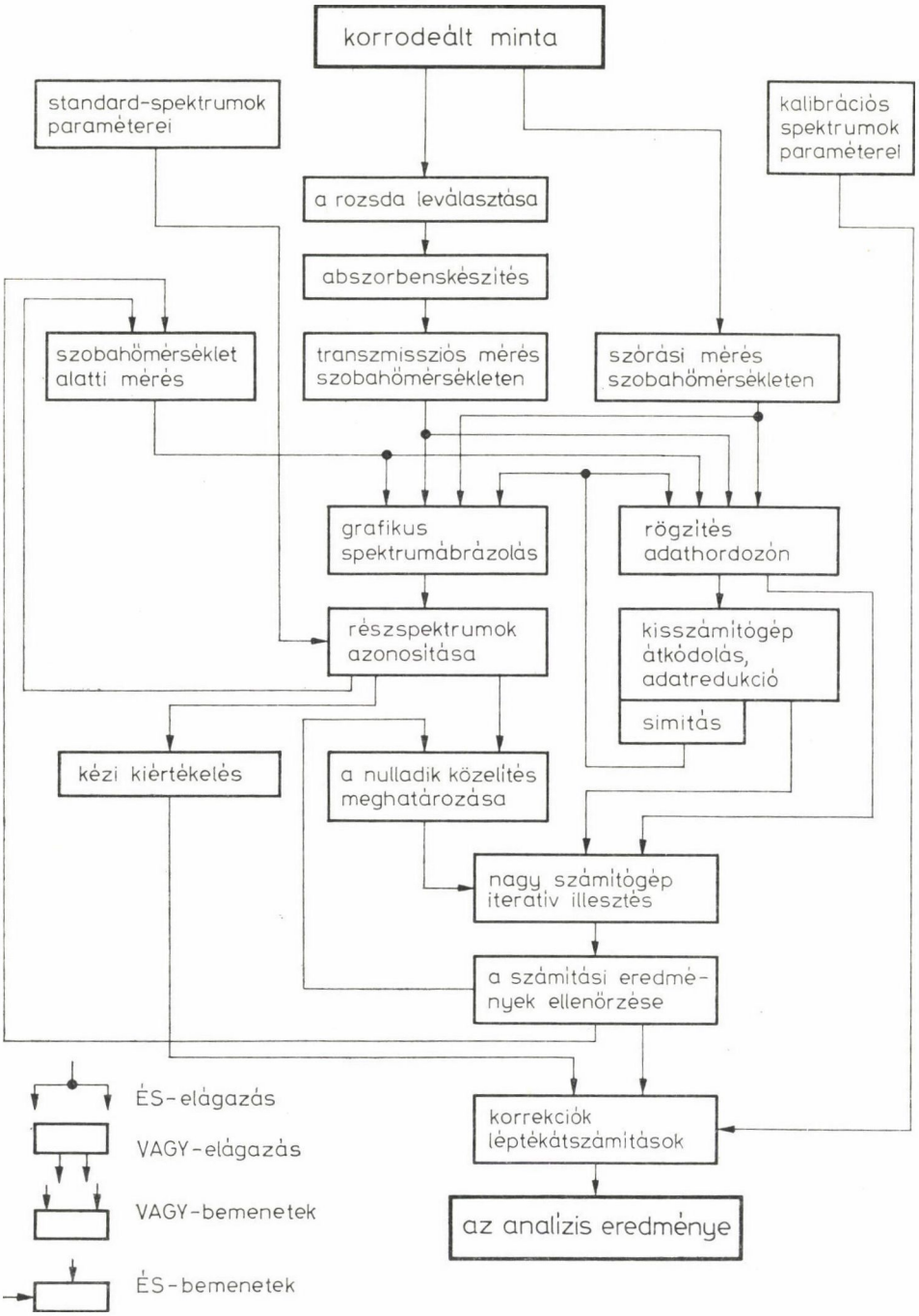
és további információ kapható a részecskenagyságra, valamint ellenőrizhető az analízis eredménye is.

Általános eljárás-séma

Az MSP fázisanalízis folyamatábráját legáltalánosabb alakjában a 9. ábrán mutatjuk be.

A minta fajtájából és a probléma felvetéséből kiindulva először is a mérési elvet kell eldönteni. A mérés ezután grafikus spektrumábrázolást és valamilyen adathordozón (pl. lyukszalagon) rögzített spektrumot ad. Ezt

9. ábra. **Általános eljárási séma**



követi a fázisok első azonosítása, ami után egyszerű esetekben egy kézi kiértékelés már a végeredményhez vezethet. Egyébként a nulladik közelítést nagy számítógépen történő iteratív illesztéshez használjuk, és a számítást az adathordozó felhasználásával, amelyet esetleg még a megadott módon fel is dolgoztunk, végezzük el. A számítások azután közvetlenül az eredményre, vagy kétes esetben egy ismételt számításra vagy alacsony hőmérsékleti mérésre vezetnek. Az eljárás egyes lépéseit és lehetséges változatait a megfelelő fejezetekben leírtuk.

Néhány alkalmazási példa

Az MSP fázisanalízis megvilágítása céljából a következőkben néhány alkalmazási példát mutatunk be. Mivel itt csak a metodikai oldalról van szó, nem megyünk bele részletesen a mérésekből adódó végkövetkeztetésekbe a korróziókutatás és a korrózióvédelem szempontjából.

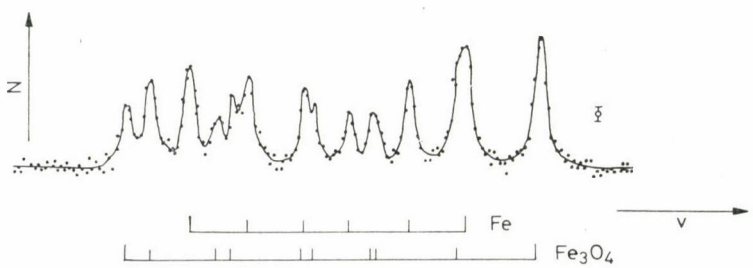
Hengerreve azonosítása (példa az Sklγ-ra)

A következő példa azt mutatja, hogy a kvalitatív fázismeghatározás egyszerű esetekben nagyon kényelmes és alig igényel több időt, mint a tiszta mérési idő.

A kérdés az volt, hogy egy lemezmintán levő hengerreve esetén valóban (mint az a tapasztalat szerint feltehető) és kizárólagosan magnetitről van-e szó. Egy lemezről, amelyet 45°-os hajlásszög alatt helyeztünk el a spektrométeren, a 10. ábrán bemutatott spektrumot kaptuk. A standard-spektrum-paraméterekkel történő összehasonlítás, vagy — még egyszerűbben — pl. az 5. ábrán bemutatott standard-spektrumokkal való összehasonlítás azonnal arra az egyértelmű kijelentésre vezet, hogy magnetit-rétegről van szó fémes vason.

Korrózió egy csővezetékben gátlószerrel (Sfkγ)

Ez a példa a félkvantitatív és a kvalitatív kijelentések értékét és lehetőségeit mutatja be a korrózió sebessége és a korrózióvédelem kérdéseivel kapcsolatban. Kísérleteket végeztünk azzal a céllal, hogy vízvezetékek csőrend-



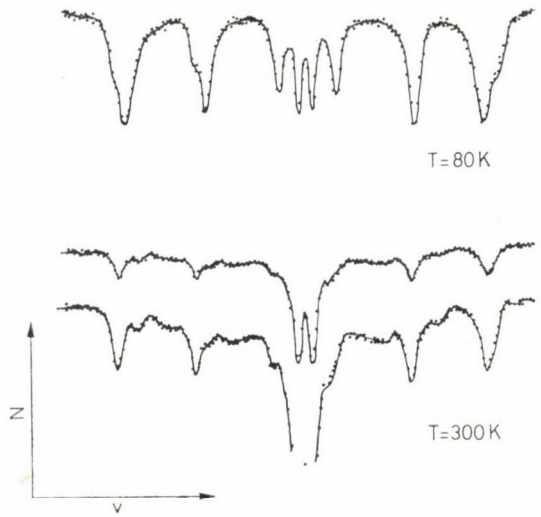
10. ábra. Hengerlési reve szórási spektruma

szereit kis mennyiségű polifoszfát hozzáadásával a korróziótól megóvjuk. A 2. ábra mutatja egy melegvízrendszer korrodeált csődarabjainak belső oldaláról felvett szórási spektrumokat. Az alul berajzolt standard-spektrumok alapján mondható, hogy fő termékként magnetit jelenik meg. Ezen felül a spektrumokban még egy dublett látható, amelyet legjobban az $FeCO_3$-hoz lehet hozzárendelni. Azonkívül az is látható, hogy kimutatható mennyiségű vas-oxihidroxid nem keletkezett. Ez ezeknél a korróziós feltételeknél meg is felel a várakozásnak. Az Ia és Ib spektrumok (2. ábra) olyan mintákhoz tartoznak, amelyeket azonos feltételek mellett 8 hónapig exponáltunk, azzal a különbséggel, hogy az Ib minta rendszerébe folyamatosan egy kevés foszfátot kevertünk. A foszfát korróziógátló hatását mutatja az α-Fe-részspektrum nagyobb járuléka Ib-ben, ami a fémes alapanyagon levő vékonyabb korróziós réteg következménye. A IIa és a IIb mintát foszfáttartalmú víz hatásának tettük ki, éspedig a IIa mintát 4, a IIb-t 8 hónapig. A korróziós folyamat előrehaladása egyszerű módon látható a részspektrumok relatív intenzitásaiból. Valamennyi spektrum $FeCO_3$ képződését mutatja. Ellentétben az eddigi elképzeléssel azonban Fe-III-foszfát nem mutatható ki. Ezt a tényt a $3CaCO_3 + Fe_3(PO_4)_2 \rightarrow 3FeCO_3 + Ca_3(PO_4)_2$ reakció magyarázza, azaz a vasfoszfát képződését a víz mésztartalma megakadályozza. A megfelelő oldékonysági szorzatokkal való összevetés azt mutatja, hogy a fenti reakciónak valóban a megadott irányban kell lefolynia.

A korrózió lefolyása tiszta vasnál nagy légnedvesség esetén (Sfkγ, Tfkγ)

A tiszta vas korróziója időbeli lefolyásának vizsgálata céljából Armco-vasat tartottunk üvegedényben szobahőmérsékleten, 100% légnedvesség mellett. A meglehetősen lassan lefolyó korróziót MSP-szórásmérésekkel követtük az Fe-részspektrum alapján. Azonkívül a „laza" rozsdát, amely egy idő után képződött, transzmisszióban mértük. A kísérlet 5 évig tartott, hogy a lassan lefolyó fázisátalakulásokat is megfigyelhessük. Ezen „enyhe feltételek mellett végbemenő korrózió" kezdeti stádiumában kizárólag γ-FeOOH és γ-Fe_2O_3 mutatható ki. A γ-Fe_2O_3 rendkívül diszperz, nagy mennyiségű SPM részecskével. A γ-Fe_2O_3-frakció meghaladja a γ-FeOOH-t (kb. 2 : 1 arányban). Ez az összetétel először a rozsdaréteg növekedésével sem változik. Csupán a „laza rozsdánál" (ez az a rideg, lepattanó rész, amelyet a mintáról könnyű ujjnyomással el lehet távolítani) kapunk különbségeket, míg az alatta visszamaradó, megtapadó réteg összetétele körülbelül azonos a kezdeti rétegével. A laza rozsda szintén γ-FeOOH- és γ-Fe_2O_3-at tartalmaz, ezen felül azonban még számottevő mennyiségű α-FeOOH-t és Fe_3O_4-et is. Többen azt találták, hogy az α-FeOOH agresszív feltételek mellett, így a légköri rozsda esetén is keletkezik, míg enyhe feltételek esetén γ-FeOOH jön létre. Ezért valószínű, hogy az első lépés (esetleg egy amorf gélen, mint közbenső lépcsőn keresztül,

vö. [8]) mindig abban áll, hogy a köbös α-Fe-ből a köbös γ-Fe_2O_3 és γ-FeOOH képződik, amelyekben a Fe atomok környezetének szimmetriája közel oktaéderes. A többi módosulat ezekből fázisátalakulások során alakul ki, amelyeknek aktiválási energiáját kívülről kell fedezni. Ami az Fe_3O_4 létrejöttét illeti, ismeretes, hogy vízvezeték-rendszerek rozsdásodása során, azaz oxigénhiányban

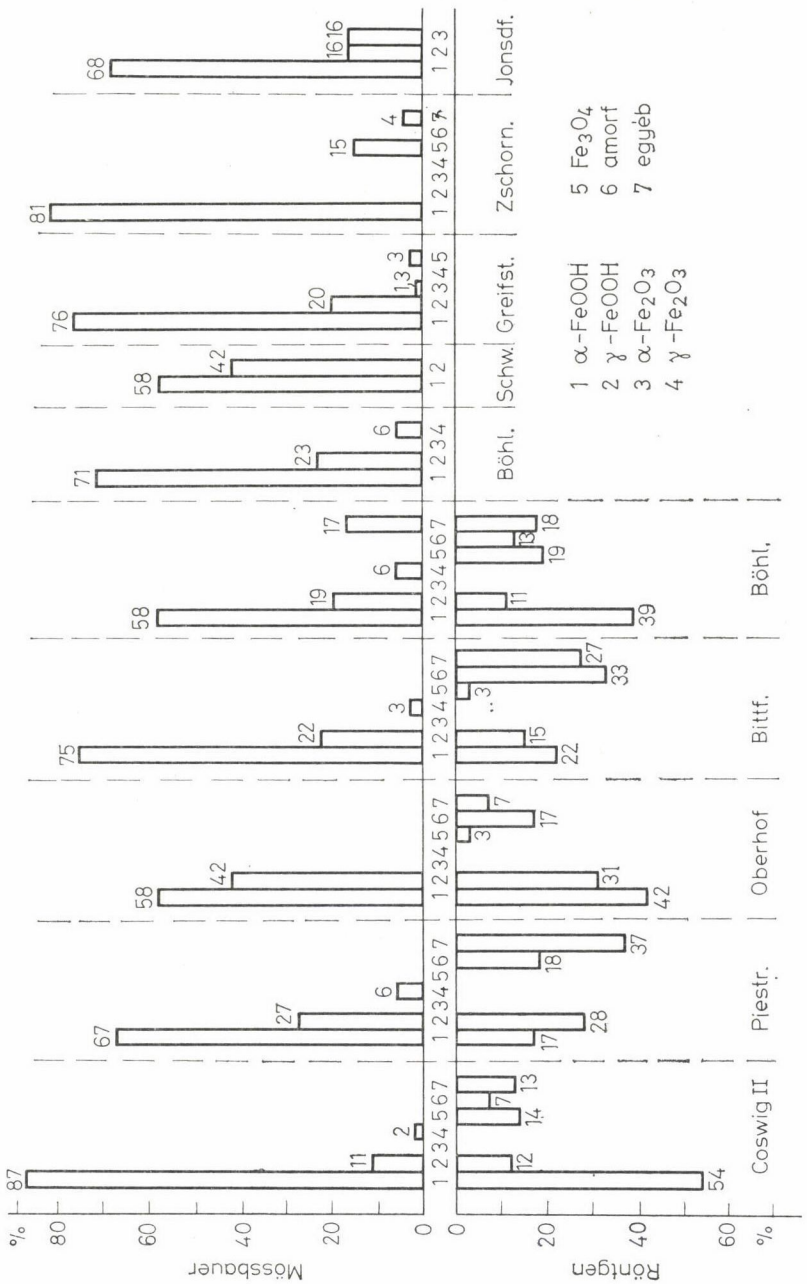


11. ábra. Armco-vason levő „laza rozsda" transzmissziós spektrumai

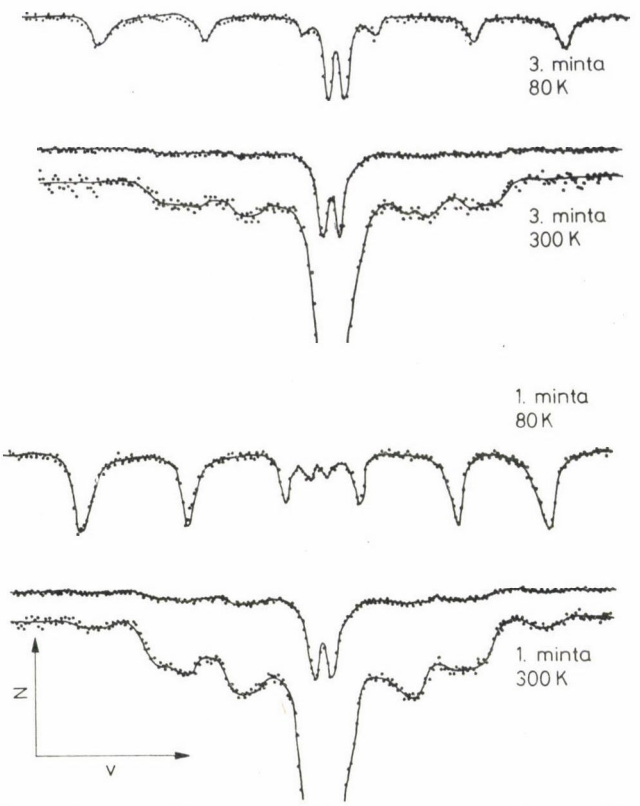
keletkezik. Növekvő oxigénhiány esetén a γ-Fe_2O_3 folyamatosan megy át az Fe_3O_4-be. A vizsgált esetben egy ilyen oxigénhiány egy nedvességréteg által a kísérleti feltételek következtében alakulhat ki. Fe_3O_4-bevonatot a rozsdásodás kezdeti szakaszában, mint azt időnként feltételezik, egyetlen esetben sem találtunk. Azokat a mikrofolyamatokat, amelyek csak a fém/rozsda határréteg néhány atomhelyén játszódnak le, az ebben a méréssorozatban használt T módszerrel természetesen nem lehetett követni. A laza rozsda transzmissziós spektrumait a 11. ábrán mutatjuk be.

Egy rozsdaminta-sorozat kvantitatív fázisanalízise (Tknγ)

Példaként egy rutinszerű kvantitatív fázisanalízisre a 12. ábrán mutatjuk be egy ilyen analízis eredményeit, amelyet egy rozsdaminta-sorozaton végeztünk. Az első 7 minta laza légköri rozsdalemezekről, melyek 1 évig voltak kihelyezve az NDK megadott helyein. Ezután egy több éves bányarozsda, majd egy 150 °C-on működő csővezeték rozsdája, végül egy több éves erdei rozsda következik. Az analízist a 9. ábra szerint hajtottuk végre. A 13. ábra mutatja az 1. és a 3. minta Mössbauer-spektrumait. Az eredmények behatóbb taglalása itt nem lehetséges. Csak annyit említünk meg, hogy pl. az



12. ábra. A kvantitatív rozsda-fázisanalízis eredményei (vö. a szöveggel)



13. ábra. A 3. minta (oberhofi rozsda) és az 1. minta (II. coswigi rozsda) Mössbauer-spektrumai

Fe_3O_4 fellépte ismét csak nagyon nedves feltételek és magas hőmérséklet esetén jellemző, és hogy másrészt az α-Fe_2O_3, mint stabil végtermék nagyon régi rozsdákban található. Azonkívül korreláció mutatható ki a levegő SO_2-tartalma és a γ-FeOOH más komponensekké való átalakulása között. A 12. ábrán alul vannak feltüntetve összehasonlítás végett a röntgenmérések eredményei [12]. Látható, hogy az eredmények tendenciájukban megegyeznek. A következőkre mégis figyelemmel kell lenni:

— A röntgenanalízis során „egyéb"-ként fellépő rész túlnyomórészt röntgenamorf. Ezt más módszerekkel határoztuk meg. Az egész röntgenamorf rész tehát rendkívül jelentékeny, néha az 50%-ot is meghaladja. Az MSP-analízis során a röntgenamorf frakciót is feldolgozzuk és a megfelelő fázisokhoz rendeljük hozzá.

— Az MSP-analízis során 2 esetben fellépő „egyéb" kifogástalanul azonosítható, mint korróziós termék és mennyiségileg is kiértékelhető. Fázishozzárendelés ezekben az esetekben mégsem volt lehetséges, mivel nem tudtunk egybeesést találni az 1. táblázatban felsorolt standard-értékekkel.

— A röntgen-eredmények nem mutatnak γ-Fe_2O_3 frakciót. Ennek az az oka, hogy ez a módszer nem képes különbséget tenni az Fe_3O_4 és a γ-Fe_2O_3 között. Az MSP-analízis azonban egyszerűbb módon teszi lehetővé e termékek szétválasztását (vö. 5. ábra).
— Az MSP-analízis az összes korróziós termékeket vizsgálja, azaz az összes vastartalmú vegyületeket (és csak ezeket!). A röntgenanalízisben ezze szemben megjelennek a rozsdaanyag vasat nem tartalmazó lerakódásai is

A számítás menete

Mivel a bemutatott példáknak a fázisanalízis gyakorlati végrehajtása szempontjából, mint vezérfonalnak bizonyos jelentősége van, a következőkben a fenti mérésből vett két példa alapján behatóan tárgyaljuk a számítás menetét:

a) Oberhofi rozsda (3. minta), vö. 12. és 13. ábra. A spektrumból azonosítás és iteratív illesztés (számítógépprogram) után a következőket kaptuk:

Részspektrum	Azonosítás	Mérési hőmérséklet	„A" intenzitás
I (dublett)	γ-FeOOH + + SPM α-FeOOH	300 K	804 ± 5
II (2 széles szeksztett)	α-FeOOH	300 K	139 ± 45 256 ± 49
III (dublett)	γ-FeOOH	80 K	1579 ± 12
IV (2 szeksztett)	α-FeOOH	80 K	880 ± 134 1705 ± 120

Itt felhasználtuk a (11) képletet, valamint a 2. és a 3. táblázatot.

α) γ-FeOOH becslése III-ból. (Amennyiben az ε-értékek 80 K-re nincsenek meghatározva, közelítésképpen a 300 K-es értékeket használjuk.)

$$g_{III} = \frac{A_{III} S_{III}}{A_{III} S_{III} \varepsilon_{III}^{III} + A_{IV} S_{IV} \varepsilon_{IV}^{III}} = \frac{1579 \cdot 1{,}59}{1579 \cdot 1{,}59 \cdot 1 + 2585 \cdot 1{,}59 \cdot 0{,}82} = 42{,}7\ \%$$

β) α-FeOOH meghatározása I-ből, II-ből és α-ból: (7)-ből és (8)-ból következik, hogy

$$A_\gamma = A_{I+II} \frac{g_{III} S_{I+II}}{S_\gamma g_{I+II}} \cdot \varepsilon_{I+II}^{\gamma} = 1199 \cdot \frac{0{,}427 \cdot 1{,}59}{1{,}59 \cdot 1} \cdot 0{,}82 = 420\ ,$$

mivel $\varepsilon_{I+II}^{\gamma} \approx \varepsilon_a^{\gamma}$. Ebből (11) felhasználásával:

$$g_\gamma = \frac{(804 - 420 + 139 + 256) \cdot 1{,}59}{(804 - 420 + 139 + 256) \cdot 1{,}59 + 420 \cdot 1{,}59 \cdot 1{,}22} = 60{,}3\ \%$$

γ) Próba: γ-FeOOH meghatározása I-ből és α-ból:

$$g_\gamma = \frac{A_\gamma S_\gamma}{A_\gamma S_\gamma + A_\alpha S_\alpha \varepsilon_\alpha^\gamma} = 39{,}7\%.$$

A hibahatárokat a hibaterjedési törvény szerint számítjuk ki:

$$\frac{\Delta g_k}{g_k} = \frac{\Delta A_k}{A_k} + \frac{\sum_i \left[(A_i S_i \varepsilon_i^k) \left(\frac{\Delta A_i}{A_i} + \frac{\Delta \varepsilon_i^k}{\varepsilon_i^k} \right) \right]}{\sum_i A_i S_i \varepsilon_i^k}. \qquad (13)$$

Végül (9) figyelembevételével adódik, hogy

$$g_{\alpha=\mathrm{FeOOH}} = (58 \pm 15)\ \%\quad [58{,}5 \pm 7{,}0]$$

$$g_{\gamma=\mathrm{FeOOH}} = (42 \pm 7)\ \%\quad [41{,}5 \pm 0{,}4].$$

b) II. coswigi rozsda (1. minta), vö. 12. és 13. ábra. A spektrumokból adódik, hogy

I (dublett)	γ-FeOOH + SPM α-FeOOH	300 K	1783 ± 37
II (2 szeksztett)	α-FeOOH	300 K	2360 ± 126 380 ± 134
III (szeksztett)	γ-Fe_2O_3	300 K	$96{,}9 \pm 29.5$
IV (dublett)	γ-FeOOH	80 K	641 ± 22
V (2 szeksztett)	α-FeOOH + γ-Fe_2O_3	80 K	2707 ± 295 4147 ± 303

α) γ-Fe_2O_3 meghatározása III-ból:

$\varepsilon_{\mathrm{I}}^{\mathrm{III}} \approx 1{,}22$-vel és $\varepsilon_{\mathrm{II}}^{\mathrm{III}} = 1{,}10$-val kapjuk: $g_{\mathrm{III}} = 1{,}65\%$.

β) γ-FeOOH becslése IV-ből: $\varepsilon_{\mathrm{V}}^{\mathrm{IV}} \approx 0{,}8$-del adódik: $g_{\mathrm{IV}} = 11{,}0\%$.

γ) α-FeOOH meghatározása I és II-ből β segítségével: Mint az előző példában β alatt, adódik, hogy $A_\gamma = 417$ és így $g_{\alpha\text{-FeOOH}} = 87{,}5\%$.

δ) Próba: α-ból, β-ból és (9)-ből következik, hogy $g_{\alpha\text{-FeOOH}} = 87{,}3\%$.

A végeredmény tehát (a hibát a (13) egyenlet szerint számítva):

$$g_{\gamma=\mathrm{Fe_2O_3}} = g_{\mathrm{III}} = (1{,}6 \pm 0{,}9)\ \%\quad [1{,}64 \pm 0{,}05]$$

$$g_{\gamma=\mathrm{FeOOH}} = g_{\mathrm{IV}} = (11{,}0 \pm 3)\ \%\quad [11{,}0 \pm 0{,}3]$$

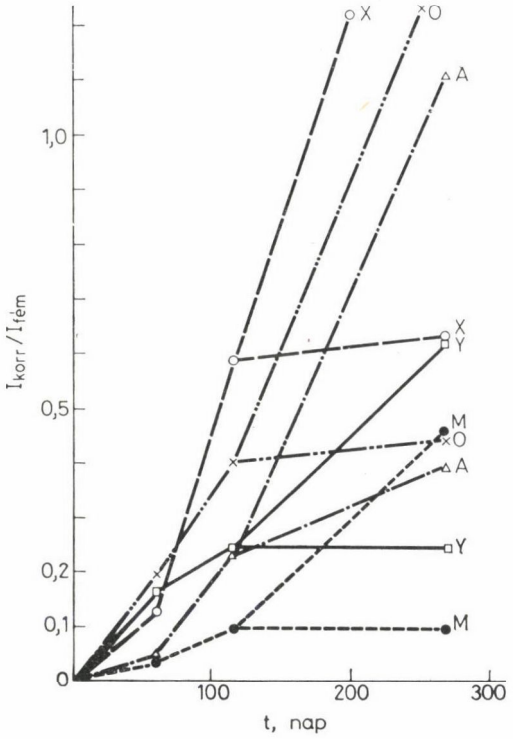
$$g_{\alpha=\mathrm{FeOOH}} = (87{,}5 \pm 12)\ \%\quad [87{,}5 \pm 7{,}0]$$

A megadott hibák a mérési hibákból és az ε-értékek hibáiból (vö. 3. táblázat) adódnak. A szögletes zárójelben megadott eredmények csak azokat a hibákat tartalmazzák, amelyek a spektrum-mérésekből a kiértékelés által adódnak. Látható, hogy ez a hiba lényegesen alacsonyabb, azaz az ε-értékek pontosabb meghatározása után pontosabb analízisek is lehetségesek. A fenti példákban bemutatott számítási menetek teljességükben kissé hosszadalmasaknak hatnak. Egyszerűsödnek azonban ugyanazon szorzatok ismételt alkalmazása miatt. Az azonos szorzatok ismételt alkalmazása által a számítás gyorsan rutinszerűvé válik.

Festékek alározsdásodása (Sfkγ)

Amint azt már [13]-ban említettük és kísérletileg bizonyítottuk, MSP mérés védőfesték-rétegen keresztül is lehetséges, amennyiben ez a festék nem tartalmaz nagy mennyiségű nehézfémet. E mérés roncsolásmentes jellege lehetővé teszi, hogy a festék alározsdásodását egy és ugyanazon mintán időfüggésben kövessük. Ezt mutatja a következő példa:

Egy ipari acélt különböző festékekkel láttunk el, és erősen hígított HCl felett szobahőmérsékleten tároltuk. Néhány mérési eredményt mutatunk be



14. ábra. Az alározsdásodás időbeli lefolyása

a 14. ábrán. Mindig a korróziós termékek vonalintenzitásainak a fém vonalintenzitásaihoz való viszonyát határoztuk meg. Az alározsdásodás kezdetét egy vonaldublett mutatja. Kb. 100 nap múlva e dublett intenzitása egy telítési értéket ér el. Egyúttal egy növekvő, széles háttér képződik, amely egy durvakristályos, mágnesesen rendezett rozsdafázis keletkezését mutatja (a 14. ábrán a görbék felső ága az összes rozsdafázis összegét, az alsó csak a dublettrészt mutatja). Ez azt jelenti, hogy az a réteg, amely a „paramágneses" dublettet adja, egy egyensúlyi vastagságra áll be. Feltehető, hogy itt a fém közvetlen közelében levő γ- és β-fázisokról van szó, míg közvetlenül a festék alatt nagy mennyiségű durvakristályos fázis keletkezik az alatta levő rétegből, míg az a fémből képződik.

Az alározsdásodás ezen időbeli lefolyásán kívül a 14. ábrából az is látható, hogy ezt a különböző festékek milyen mértékben módosítják. Megváltozik a korróziós termékek abszolút mennyisége és a legalsó réteg vastagsága is. A két ágra való felhasadás időpontja viszont alig változik. Látható, hogy már egy ilyen egyszerű kiértékelés is hasznos eredményeket ad. Világos, hogy valamivel nagyobb ráfordítással (fázisok és rétegszerkezet azonosítása) e módszertől az alározsdásodás részlépései vizsgálatával kapcsolatban is értékes információk várhatók.

A bemutatott példákat csupán az MSP fázisanalízis megvilágítására választottuk ki. Korróziós termékek és korróziós folyamatok további MSP-vizsgálata található [14...29]-ben.

Köszönetemet fejezem ki Dr. BURGER K. és Dr. VÉRTES A. professzor uraknak a kézirat megszövegezésében nyújtott segítségükért, valamint Dr. KREYSA G. és Dr. LANDROCK V. uraknak néhány mérés-sorozatban való közreműködésükért.

Összefoglalás

A dolgozat bemutatja, hogy a Mössbauer-spektrumok paraméterei alapján milyen módon és milyen mértékben lehet a vizsgált minta Mössbauer-atomokat tartalmazó komponenseire vonatkozó analitikai információkhoz jutni. A vas korróziós termékeinek Mössbauer-spektrumait jellemző adatok ismertetése után leírja a Mössbauer-spektroszkópia alkalmazását a rozsdák fázisanalízisére. Néhány konkrét mérési eredmény alapján értékeli a módszer pontosságát, előnyeit és korlátait.

Summary

It is shown how and to what extent analytical informations concerning the components containing Mössbauer atoms in an investigated sample can be obtained on the basis of the parameters of the Mössbauer spectra. Subsequent to presenting data characterizing the Mössbauer spectra of the corrosion products of iron, the application of Mössbauer spectroscopy for the phase analysis of rusts is described. The accuracy, advantages and limits of the method are evaluated on the basis of some factual data of measurements.

IRODALOM

1. V. I. Goldanskii, R. H. Herber: "Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy", Academic Press, New York, 1968.
2. Burger K.: „A kémia újabb eredményei", Akadémiai Kiadó, Budapest, 1972, **9**, 199. o.
3. Vértes A.: „Oldalszerkezeti vizsgálatok Mössbauer-spektroszkópiával", Akadémiai Kadó, Budapest, 1975.
4. K. Burger: "Coordination Chemistry, Experimental Methods", Butterworths, London, 1973.
5. L. Cser et al.: KFKI-report, Budapest, 1966, Nr. 15.
6. T. Misawa et al.: Corrosion Sci. **11,** 35, 1971.
7. I. Dézsi et al.: Phys. stat. sol. **22,** 617, 1967.
8. H. Kubsch: Disszertáció, Bergakademie Freiberg, NDK, 1974.
9. G. W. Simmons et al.: Corrosion **29,** Nr. 6, 227, 1973.
10. D. D. Joye et al.: Analyt. Chem. **40,** 876, 1968.
11. W. Meisel: Proceedings Mössbauer Conf. Bratislava 1973, Czehoslovak Atomic Energy Commission, Praha, 1975, a 200. és az azt követő oldalakon.
12. C.-G. Nestler és mások mérései: Technische Hochschule, Karl-Marx-Stadt.
13. W. Meisel: Werkstoffe und Korrosion **21,** 249, 1970.
14. M. J. Rossiter et al.: J. Inorg. Nucl. Chem. **27,** 183, 1969.
15. J. H. Terrel et al.: Appl. Phys. Letters **13,** 11, 1968.
16. I. Dézsi et al.: J. Radioanalyt Chem. **2,** 183, 1969.
17. A. M. Pritchard et al.: Nature **224,** 1295, 1969.
18. D. S. Kulgawczuk: Nukleonika **14,** 777, 1969.
19. D. A. Channing et al.: J. Electrochem. Soc. **117,** 389, 1970.
20. W. Keune et al.: Thin Solid Films **7,** R7, 1971.
21. A. M. Pritchard et al.: Corrosion Sci., **11,** 1, 1971.
22. A. M. Pritchard et al.: Corrosion Sci., **11,** 11, 1971.
23. H. Onodera et al.: Japan J. Appl. Phys. **11,** 1380, 1972.
24. D. A. Channing et al.: Corrosion Sci. **12,** 271, 1972.
25. D. A. Channing et al.: Corrosion Sci. **13,** 933, 1973.
26. H. Leidheiser et al.: Croatica Chemica Acta **45,** 257, 1973.
27. J. M. Gamboa et al.: Anales de Quimica **69,** 825, 1973.
28. Kemény G. és mások: Korróziós Figyelő **13,** 159, 1973.
29. H. Kubsch et al.: Neue Hütte **19,** 303, 1974.

Fordította: Nagy Dénes Lajos

Kémiai Közlemények 49. kötet 1978 p. 75—100

VOLFRÁM-KARBID ELEKTROKATALITIKUS ÉS KATALITIKUS SAJÁTSÁGAI

HORÁNYI GYÖRGY

a kémiai tudományok doktora

(Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézet, Budapest, H-1525)

Érkezett 1976. július 12-én

A volfrám-karbidokat (W_2C és WC) keménységük és magas olvadáspontjuk miatt régóta alkalmazzák magas hőmérsékleten sem lágyuló kemény, szívós ötvözetek előállítására, amelyekből esztergakések, fúrófejek és más, a mindennapi életben fontos eszközök készülnek.

Az elmúlt évtizedben a WC összetételű vegyület egy új, s a kémiai gyakorlat szempontjából rendkívül fontos tulajdonságára derült fény. Kitűnt, hogy a volfrám-karbid katalitikus sajátságokkal rendelkezik számos olyan reakcióban, amelyekben ez ideig többnyire nemesfémeket használtak katalizátorként. E sajátságok felderítésére vonatkozó erőfeszítések jelentős részének hátteréül a tüzelőanyag-elemekkel kapcsolatos kutatások szolgáltak [1]—[27].

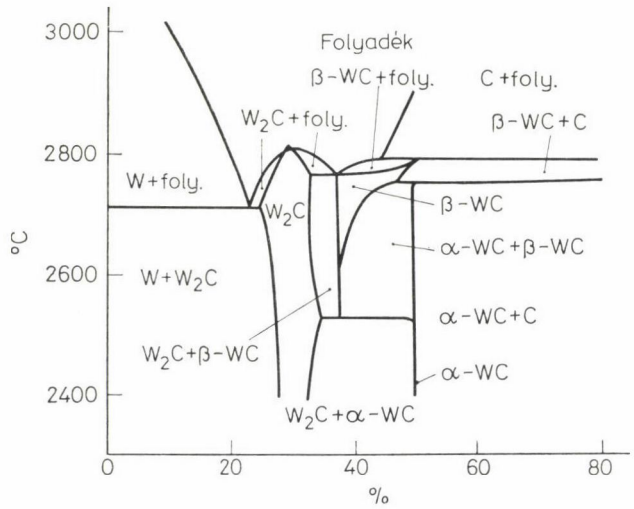
Elektrolitként savat tartalmazó tüzelőanyag-elemek kidolgozása során az utóbbi években — az elméleti megfontolásokra és a kémiai katalízis egyes eredményeire támaszkodva [28], [29] — az átmeneti fémek saválló karbidjai, nitridjei, boridjai és szilicidjei között keresték a megfelelő sajátságú olcsó elektródanyagot.

Az összegyűjtött tapasztalatok alapján úgy tűnik, hogy a legtöbb reménnyel a volfrám-karbiddal kapcsolatos kutatások kecsegtetnek. Az eddigi kutatások mindenesetre a volfrám-karbid elektrokémiai sajátságainak megismeréséhez jelentős mértékben hozzájárultak, s ezt mind gyakorlati, mind elméleti szempontból fontos eredménynek kell tekintenünk.

A kémiai katalízis terén is egyre több megfigyelés bizonyítja a volfrám-karbid katalitikus sajátságait. Kitűnt, hogy a folyadék-vizesfázisú heterogén hidrogénezésben szelektív sajátságú katalizátorként használható [30]—[37]. Gázfázisú izomerizációs és halogén eliminációs reakciókban is számottevő katalitikus aktivitást észleltek [38]. Ma már időszerűnek látszik, hogy áttekintést nyújtsunk a volfrám-karbiddal kapcsolatos kutatásokról, s felhívjuk a figyelmet arra a területre, amely talán számos vonatkozásban új utakat, lehetőségeket nyithat a katalízis és elektrokatalízis számára.

A volfrám-karbid fizikai, kémiai sajátságai

A volfrám- és szénrendszer fázisdiagramját az 1. ábra szemlélteti. A többféle lehetséges szilárd fázis közül katalitikus szempontból csak a WC-összetétellel jellemezhető vegyületek érdekesek.



1. ábra. A WC-rendszer fázisdiagramja [39]

Az 1. táblázatban foglaltuk össze a néhány fontosabb fizikai sajátságra vonatkozó adatot. A WC nagy keménységű, fémes elektromos vezetéssel rendelkező nagy olvadáspontú anyag. A WC-képlettel jellemzett kémiai összetétel tulajdonképpen csak ideális esetben valósul meg. A volfrám és a szén mennyiségi aránya szinte mintánként változhat. A szén lehet ún. kötött vagy szabad állapotban. Adott volfrám-karbid minta sajátságait nagymértékben

1. táblázat

Kristályszerkezet	Hexagonális
Rácsállandó Å	a 2,906 b 2,837
Röntgenográfiás sűrűség g/cm³	15,8
Mikrokeménység kg/mm²	2100
Olvadáspont °C	2776
Hővezetőképesség cal/cm·°C	0,07
Hőterjedési együttható × × 10^6/fok (~ 20 °C)	5,0 (a) 4,2 (b)
Fajlagos ellenállás $\varrho\mu\Omega$ cm (20 °C)	22
Szín	szürke

befolyásolja a volfrám és szén viszonylagos mennyisége, illetve a szabad és kötött szén mennyisége. Ehhez hasonlóan jelentős szerepük van a különböző szennyezéseknek, különösen fontos lehet az oxigén koncentrációja. A rácslyukak, a diszlokációk száma, a szemcsék nagysága, a pórusok nagysága és eloszlása ugyancsak lényegesen befolyásolja valamely volfrám-karbid minta sajátságait.

Mindezeknek a tényezőknek vizsgálatára különböző módszereket dolgoztak ki (röntgenanalízis, elektrondiffrakció és neutrondiffrakció, kémiai analízis a szabad és kötött szén meghatározása). Az egyes sajátságok részletesebb tárgyalására és vizsgálatára vonatkozóan l. [39].

Katalitikusan aktív volfrám-karbid előállítása

A volfrám-karbidot viszonylag nagy mennyiségben gyártják a már említett gépipari, műszaki célokra. Az így készült termékek többnyire nem felelnek meg azoknak a követelményeknek, amelyek a volfrám-karbid katalizátorként való felhasználásával kapcsolatban felmerülnek.

A leglényegesebb szempontok ez utóbbi esetben

a) minél nagyobb fajlagos felületet biztosítsunk,
b) minél nagyobb fajlagos katalitikus aktivitást érjünk el, ami feltehetően a rácshibahelyek nagy számával érhető el,
c) a termék egyértelmű jellemzése, specifikálása megvalósítható legyen.

Katalitikusan aktív volfrám-karbid készítésére számos laboratóriumi módszert dolgoztak ki, amelyek közül néhányat az alábbiakban ismertetünk.

Binder és munkatársai volfrámpor és szénpor keverékét hidrogén atmoszférában hevítéssel állították elő a volfrám-karbidot [6]. Megállapították, hogy a termék katalitikus aktivitása a kiindulási anyagok szemcsenagyságán kívül a keverési arányokkal, a reakció hőmérsékletétől és még több más kísérleti paramétertől függ. A legnagyobb katalitikus aktivitás azon készítmények esetében tapasztalható, amelyeknek összetétele nem felelt meg a WC-képletnek, hanem a fémre nézve néhány százalék felesleg volt.

Baresel és munkatársai [7] WC-elektród készítése céljából vizes oldatból leválasztott volfrámoxidból indultak ki, amelyet oxálsavporral a megfelelő formára préseltek és alifás szénhidrogén vagy CO-áramban 750°C-on 3—8 órán át hevítették.

Más eljárásmód szerint [13] a volfrám- és szénport ammóniumkarbonáttal keverik, s először 200 °C-on csökkentett nyomáson elbontják az $(NH_4)_2CO_3$-at, majd 1300 °C-on H_2 áramban hevítik.

Elektródok készítésére vékony WC-fóliákat úgy állítottak elő, hogy 10—20 μm vastagságú volfrámfóliákat koromba ágyaztak és 5% metánt tartalmazó hidrogén áramban 4 órán keresztül 1500 °C-on tartották [3].

A Debye—Scherrer-felvételek tanúsága szerint a fólia teljes egészében WC összetételű karbiddá alakult. Az így kapott meglehetősen törékeny fóliákat akrilüvegre erősítve használták elektródként.

SVATÁ és ZABRANSKY [40] behatóan tanulmányozták a WC készítésének módszereit abból a célból, hogy milyen módon állíthatók elő a minimális szemcsenagyságú, de maximális számú rácshibahellyel — feltehetően a legnagyobb katalitikus aktivitással — rendelkező termékek.

Kísérleti eredményeikből az alábbi megállapítások szűrhetők le.

Nagy fajlagos felületet és katalitikus aktivitást akkor lehet elérni, ha

a) már a kiindulási anyagok kristályrácsában is sok a hibahely,

b) a kiindulási anyagokhoz NH_4Cl-ot adnak,

c) különböző fémnitrátokat (Ni, Co, Ag, Zn, Cu) is adagolnak a kiindulási anyagokhoz 1%-nál kisebb koncentrációban.

d) A már kész termék felületét gyengén oxidáljuk használat előtt.

Többnyire a $WO_3 \times H_2O$ összetételű volfrámsav fehér színű módosulatából indultak ki, mert a sárga módosulatból képződő WO_3 tökéletes kristályráccsal rendelkezik, szemben a fehér módosulatból képződővel, amely sok rácshibát tartalmaz. A volfrámsavat 700 °C-on hidrogénnel redukálták, majd CO-dal 900 °C-on karbiddá alakították. A 2. táblázatban különböző kiindulási anyagok esetén kapott termékek széntartalmát és fajlagos felületét tüntettük fel.

2. táblázat

Kiindulási anyag	Széntartalom %	Fajlagos felület m^2/g
WO_3	6,13	2,81
$WO_3 + NH_4Cl$	5,68	3,46
W	5,77	4,87
$W + NH_4Cl$	5,28	5,42
$WO_3 \times H_2O$	4,56	8,40

A széntartalom csökkenése a már említett korábbi megállapításokkal összhangban, a katalitikus aktivitás növekedésével jár együtt.

PALANKER és SZOKOLSZKIJ [19] sima WC-elektródot állított elő volfrámegykristályból úgy, hogy abból előzetesen forgó korongelektródot készítettek és ezt hevítették 30 órán keresztül CO-áramban 1100 °C-on. Ekkor a felületen elég nagy mélységben WC képződött.

MUND és munkatársai [14] vizsgálataikhoz Ag-WC-elektródot használtak. Az ezüst szerepe az, hogy a nagy felületű por szemcséit elektromosan vezető közegben rögzítse és pórusos szerkezetet biztosítson. Ezüstvolframátból indultak ki, amelyet H_2-vel redukáltak és a karbidot a szokásos módon CO-dal alakították ki.

A volfrám-karbid elektrokémiai sajátságai

Korróziós sajátságok

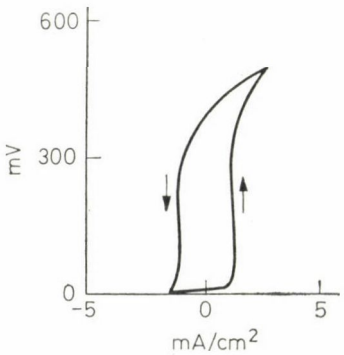
A nemesfém katalizátorok pótlására pl. tüzelőanyag-elemekben csak abban az esetben alkalmazható a volfrám-karbid, ha savas közegben kémiailag és elektrokémiailag ellenállónak bizonyul. Ezért, már a vizsgálatok kezdeti szakaszában is tanulmányozták a WC anódos—katódos viselkedését.

TRASATTI és munkatársai [41] behatóan foglalkoztak a különböző karbidok, nitridek elektrokémiai sajátságaival. Megállapították, hogy savas oldatokban a WC katódos polarizáció esetén stabil, nem következik be a más karbidoknál megfigyelt CH_4-képződés. Anódos polarizáció során 1100 mV-ig nem tapasztaltak korróziót. Ez utóbbi megállapítás a későbbiekben nem igazolódott.

BINDER és munkatársai kimutatták [6], hogy legfeljebb 300 mV-ig beszélhetünk a WC stabilitásáról. Ennél pozitívabb potenciálokon már korrózió tapasztalható, amit CO_2-képződés és WO_3 felületi réteg kialakulása kísér.

A WO_3-réteg passziváló hatást fejt ki, s ennek következtében adott potenciálon a korróziós áram nagysága az időben csökken. Az előbbiek alapján TRASATTI és munkatársainak eredményei azzal magyarázhatók, hogy az általuk használt kisfelületű W-hordozón vékony rétegben kialakított WC-elektródon a passziváló oxidréteg viszonylag hamar kialakult, s ezért korróziót egész 1100 mV-ig nem tapasztalhattak. Szinterelt porózus elektródon indifferens gázatmoszférában a ciklikus potenciodinamikus görbék kezdetben a 2. ábrán látható alakúak. Többszöri átfutás után a görbe emelkedő szakaszának megfelelő korróziós áram csökken és néhány óra után elhanyagolhatóvá válik.

VOORHIES a volfrám-karbid elektrokémiai és kémia korróziójának vizsgálatára vonatkozó eredményei [42] ezzel összhangban állnak. Ők 1—2,5 m^2/g fajlagos felületű WC-porok korrózióját vizsgálták, s a 400 mV felett lejátszódó



2. ábra. Periodikus potenciodinamikus áram—feszültség görbe porózus volfrám-karbid elektródon 2 N H_2SO_4-ban 70 °C-on [6]

anódos reakcióra

$$WC + 5H_2O \rightarrow WO_3 + CO_2 + 10H^+ + 10e$$

reakció egyenletet írták fel.

Megállapították, hogy Ce^{4+} ionokat tartalmazó kénsavoldatban szuszpendált WC-szemcsék gyorsan kifehérednek és erős gázfejlődés figyelhető meg. A reakciót a

$$WC + 5H_2O + 10Ce^{4+} = \text{„}WO_3\text{”} + CO_2 + 10H^+ + 10Ce^{3+}$$

reakció egyenlettel jellemezték. Ezzel szemben megállapítást nyert, hogy $K_3Fe(CN)_6$ jelenlétében csak rendkívül kismértékű korrózió tapasztalható.

A Ce^{4+} és $K_3Fe(CN)_6$ jelenlétében tapasztalható eltérő viselkedés feltehetően a két rendszer redoxpotenciáljában levő nagy különbséggel magyarázható ($E^\circ = 1{,}549$, illetve 0,69).

Szokolszkij és Palanker polarizációs vizsgálataik alapján [19] szintén azt a felfogást erősítették meg, hogy 400 mV-nál pozitívabb potenciálokon már számottevő a volfrámkarbid korróziója. Kimutatták, hogy a korróziós folyamat következményeként a hidrogén elektrokémiai oxidációjának sebessége is csökken.

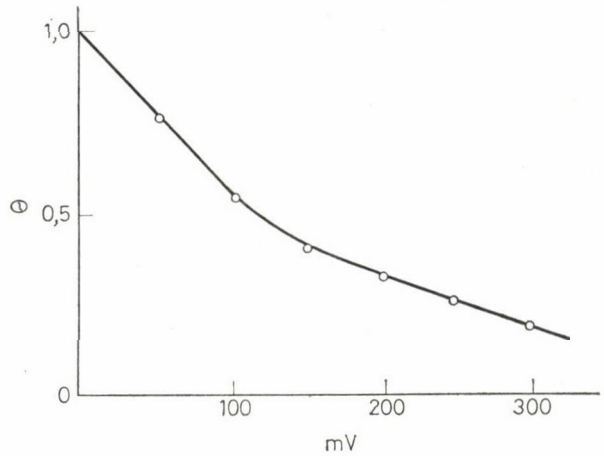
Itt kell megjegyezni, hogy a nagy pozitív potenciálokon fellépő passziválódás eredményeként a katalitikus aktivitásban és a korrózióban bekövetkező változásokra vonatkozóan nem alakult ki még teljesen egyértelmű kép. Binder és Sandstede munkatársai szerint [16], ha a korrózió oxidálható anyag, pl. hidrogén jelenlétében következik be, akkor megnövekszik a katalitikus aktivitás. Ezzel szemben indifferens gázok, pl. Ar vagy N_2 jelenlétében a korrózió és a felületi oxidréteg kialakulását követően a katalitikus aktivitás csökken. Az aktivált elektródokon egészen 600—700 mV-ig már nem tapasztaltak számottevő korróziót. Ugyanakkor Szokolszkij és Palankker szerint a korrózió 400 mV felett mindig jelentős szerepet játszik.

A hidrogén adszorpciója és elektrokémiai oxidációja volfrám-karbidon

A volfrám-karbiddal kapcsolatos elektrokémiai kutatásoknak az a megfigyelés adott lendületet, hogy a nemesfémekhez hasonlóan ezen az elektródon is bekövetkezik a hidrogén aktiválása, azaz a hidrogén adszorpciója, amely vagy a molekula felhasadásával, vagy legalábbis a H—H kötés nagyfokú fellazításával jár.

A hidrogén volfrám-karbidon bekövetkező adszorpciójára vonatkozó első megfigyelések Trasatti már idézett [41] munkájából származnak.

Pohl és Böhm potenciodinamikus és impulzus módszerrel vizsgálta a hidrogén-adszorpciót [1], [3]. Megállapították, hogy a hidrogén-adszorpció



3. ábra. A hidrogén-adszorpció függése az elektródpotenciáltól [3]

előzetesen oxidált felületeken nagyobb, mint a friss felületen, de minden esetben lényegesen kisebb, mint platinán (7,03—32,5 μCb/cm^2). A hidrogén-adszorpció potenciál függését a 3. ábra szemlélteti.

A hidrogén adszorpció kinetikájára

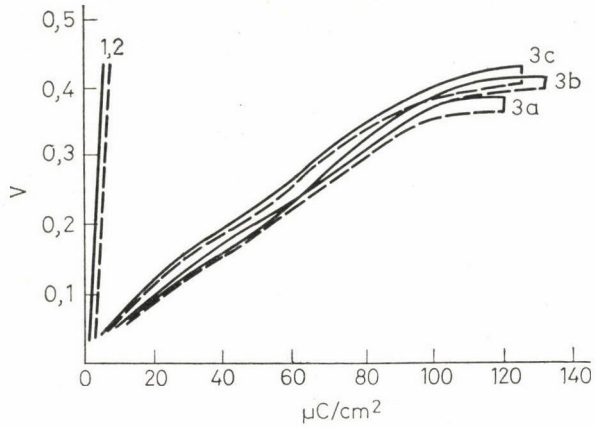
$$\frac{d\theta}{dt} = kc_{H_2}(1-\theta)^n$$

összefüggést találták érvényesnek. Mivel n értéke teljesen szabad, vagy részben borított felületek esetén 2-nek adódott, feltételezték, hogy a hidrogén szorpciójának sebességét a $H_2 \rightarrow 2H_a$ lépés szabja meg.

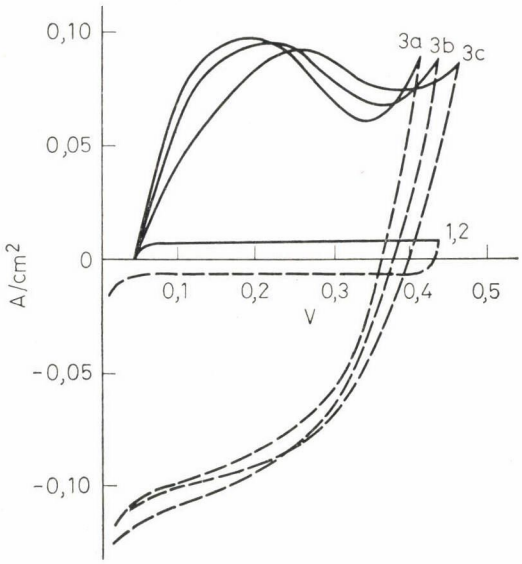
Szokolszkij és Palanker felülvizsgálták Pohl és Böhm eredményeit [24]. A hidrogén adszorpcióját mind sima WC-elektródon, mind WC-poron vizsgálták.

1 N H_2SO_4-ban végzett mérések alapján megállapították, hogy a galvanosztatikus töltési görbék 0—0,4 V közé eső, a hidrogén-adszorpciónak megfelelő szakaszához tartozó töltés nagysága nem függ a felvétel sebességétől, azaz az alkalmazott áramsűrűségtől, s katódos, valamint anódos irányban azonos nagyságú. A töltés nagysága 80—300 μCb/cm^2 között ingadozott a minta minőségétől függően. Ezek az értékek lényegesen nagyobbak, mint a [3]-ban közölt adatok, azaz a hidrogén adszorpciója lényegesen nagyobb, mint az a korábbi vizsgálatok alapján feltételezhető volt. Potenciodinamikus módszerrel végzett vizsgálatok ezeket a következtetéseket messzemenően alátámasztották.

A 4. és 5. ábrákon a galvanosztatikus, illetve potenciodinamikus görbéket tüntettük fel. Az adszorbeált hidrogén mennyiségének meghatározására termo-



4. ábra. Töltési görbék WC-on 1 N savak oldatában.
a) H_2SO_4; b) H_3PO_4; c) HCl (———) anódos (— — —) katódos irány [24]. (1,2 görbék szennyezett felületre vonatkoznak)

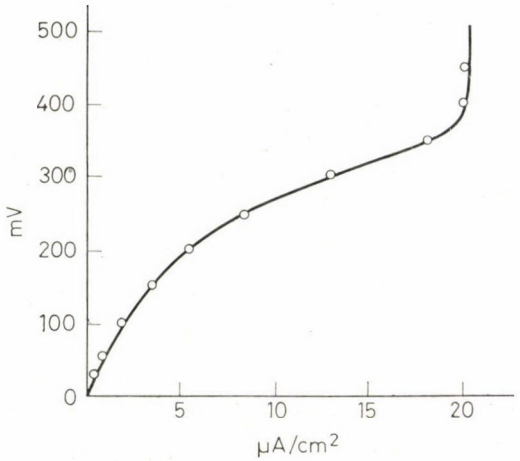


5. ábra. Potenciodinamikus görbék. (Jelölésekre vonatkozóan lásd a 4. ábrát). [24]

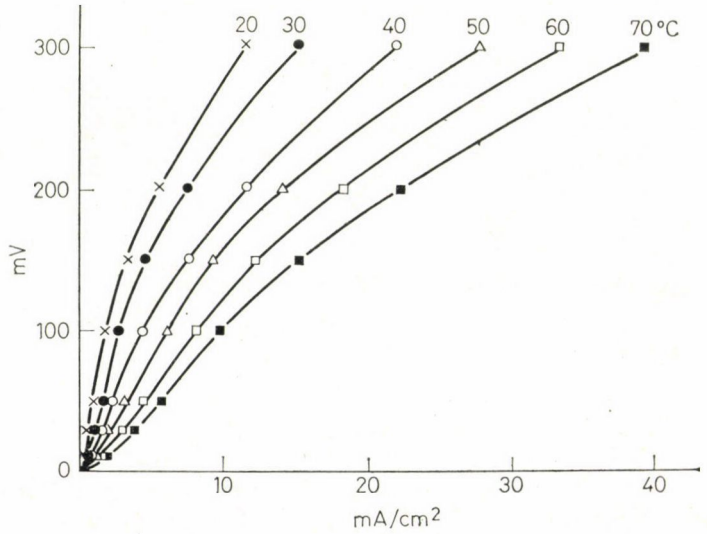
deszorpciós módszert dolgoztak ki. A közvetlen meghatározás eredményei meggyőző módon bizonyítják az elektrokémiai eredményekből levont következtetések jogosságát.

A hidrogén elektrokémiai oxidációjával kapcsolatos kísérleti eredmények meglehetősen ellentmondásosak. Ennek egyik leglényegesebb oka talán az, hogy rendkívül különböző elektródfajták esetében végezték a vizsgálatokat (szinterelt pórusos elektródok, hidrofób gázelektródok, sima elektródok stb.).

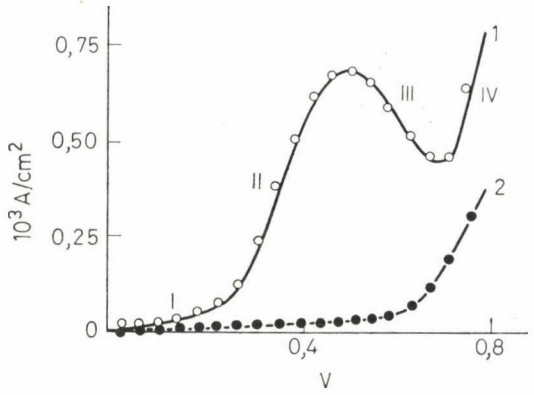
Sima WC-elektródon végzett mérések alapján Böhm a 6. ábrán látható polarizációs görbét kapta [3], tehát határáram tapasztalható. Aktivált pórusos elektródon különböző hőmérsékleten végzett mérések a 7. ábrán látható polarizációs görbét eredményezték. Palanker és Szokolszkij N HCl, H_2SO_4, H_3PO_4, HBr oldatokban vizsgálták a hidrogén elektrokémiai oxidációját sima forgó korong elektródon [25]. A N H_3PO_4 oldatban H_2 atmoszférában kapott polarizációs görbét a 8. ábra szemlélteti. Az áram csökkenését, a passziváló-



6. ábra. Hidrogén anódos oxidációja WC-on 2 N H_2SO_4-ban 50 °C-on [3]



7. ábra. Hidrogén anódos oxidációjára vonatkozó áram — feszültséggörbék 20—70 °C-ig 2 N H_2SO_4-ban [1]

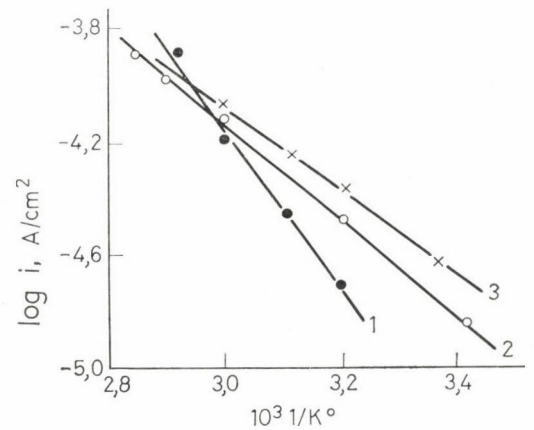


8. ábra. Polarizációs görbe 1 N H_3PO_4 hidrogénnel telített oldatában (1) és argon atmoszférában (2). 70 °C, $p_{H_2} = 760$ torr [25]

dásnak újbóli növekedését a korróziós áram növekedésének tulajdonítják. (Indifferens gázatmoszférában felvett, a korrózionak megfelelő polarizációs görbe is szerepel az ábrán, a hidrogén oxidációjának a két görbe különbsége felel meg.)

Az idézett közleményből azonban nem tűnik ki, hogy friss és anódosan előkezelt elektródok esetében tapasztalható-e különbség a polarizációs görbék alakjában vagy sem. Enélkül meglehetősen nehéz összevetni azokkal a mérési eredményekkel, amelyeket az oxidált elektródok esetében kaptak.

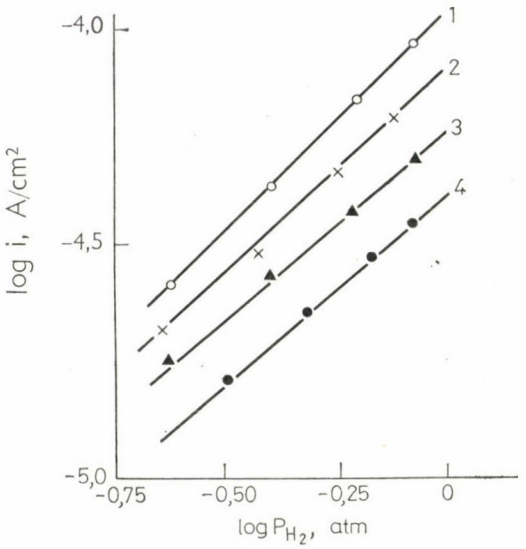
A hidrogén elektrokémiai oxidációjának sebessége adott potenciálon jelentős mértékben változik a hőmérséklettel, mint ezt már a 7. ábra is szemléltette. 300 mV-on kapott $\lg i - \frac{1}{T}$ görbék a 9. ábrán láthatók [25]. A külön-



9. ábra. A hidrogén ionizációs áram függése a hőmérséklettől 0,3 V-on 1 N savoldatokban 1. HCl; 2. H_2SO_4; 3. H_3PO_4 [25]

böző elektrolitok esetén meghatározott aktiválási energia 7—13 kkal/mól között mozog.

Az oxidáció sebessége a hidrogénnyomással lineárisan változik (10. ábra), s mivel a sebesség az elektród fordulatszámától nem függött, a diffúzió nem lehet sebesség-meghatározó.



10. ábra. A hidrogén ionizációs áramának függése a hidrogén parciális nyomásától 1 N savoldatokban 0,3 V-on és 60 °C-on. 1. H_2SO_4; 2. H_3PO_4; 3. HBr; 4. HCl [25]

Palanker és Szokolszkij két lehetséges mechanizmus mellett foglalt állást:

$$H_2 \rightarrow 2H_{adsz} \rightarrow 2H^+ + 2e$$

$$H_2 \rightarrow (H_2^+)_{aqv} + e\,; \quad (H_2^+)_{adsz} \rightarrow 2H^+ + e$$

A reakciósebesség pH függése alapján az elsőt tekintik valószínűnek [21]. Erre következtettek a hidrogénleválással kapcsolatos vizsgálatokból is, ugyanis ebben az esetben a rekombinációs lépcső tekinthető sebesség-meghatározónak. Mindenesetre a feltételezett mechanizmus esetében az elektród potenciál függvényében határáramot kellene kapni, de kifejezett határáramról csak Böhm számolt be már idézett munkájában. Természetesen az elektród-passziválódása és korróziója miatt a határáram nem minden esetben észlelhető, illetve érhető el.

Bár a tüzelőanyag-elemekkel kapcsolatban elsősorban a savas közeg jött számításba, végeztek vizsgálatokat lúgos közegben is. A hidrogén elektrokémiai oxidációja lúgos közegben is bekövetkezik, bár némileg kisebb sebes-

séggel, mint savasban. Lúgos közegben egyébként a volfrám-karbid korróziója is jelentősebb, s a tapasztalatok szerint 400 mV felett a korrózió sebessége nem csökken az időben.

Egyéb oxidációs folyamatok

A különböző egyszerű szerves vegyületek oxidációjának vizsgálata a tüzelőanyag-elemekkel kapcsolatos kutatások egyik alapvető területe. CO, CH_2O, CH_3OH, HCOOH, aldehidek elektro-oxidációját vizsgálták [2], [5], [7], [13]. Abban a kérdésben, hogy savas közegben volfrám-karbidon a metanol nem, a hangyasav csak igen lassan oxidálható, gyakorlatilag valamennyi kutató megegyezik. Az sem vitatott, hogy az eddig vizsgált szerves anyagok közül a formaldehidnél érhetők el a legnagyobb oxidációs sebességek. A formaldehid elsősorban hangyasavvá oxidálódik, ugyanis a hangyasav további oxidációja, amint már említettük, lassú folyamat. Nincs viszont egységes álláspont a CO oxidációját illetően. Egyes szerzők szerint lassú oxidációval kell számolni, mások viszont tagadják ezt. Rendkívül érdekes viszont PALANKER és SZOKOLSZKIJ azon megállapítása [23], hogy akár oxidálható a szerves vegyület, akár nem, számottevő kemiszorpciójuk nem figyelhető meg. Ez igen jelentős különbség a platinához képest.

Meg kell jegyezni, hogy egyedül a kénhidrogén esetében lehetett csak nem túlságosan erős adszorpcióra következtetni [22].

SCHULZ-EKLOFF, BARESEL és HEIDEMEYER a víz, CO, HCOOH, CH_3OH, CH_2O gázfázisból bekövetkező adszorpciójának összehasonlító vizsgálatát végezték volfrám-karbid és Raney-platina katalizátorok esetén [11].

Az adszorpciós izotermák alapján számolt adszorpciós hőket tünteti fel a 3. táblázat. Mint a táblázat adataiból kitűnik, volfrám-karbidon a víz adszorpcióhője a legnagyobb, s ennek alapján valószínűnek tűnik, hogy vizes oldatokban a szerves anyagok adszorpciója háttérbe szorul, vagyis a víz kiszorítja a felületről a szerves anyagokat. Különösen szembetűnő a metanol adszorpcióhőjében mutatkozó különbség a két adszorbens esetében, de ez összhangban van másirányú kísérleti eredményekkel. Platina esetében vizes oldatból a

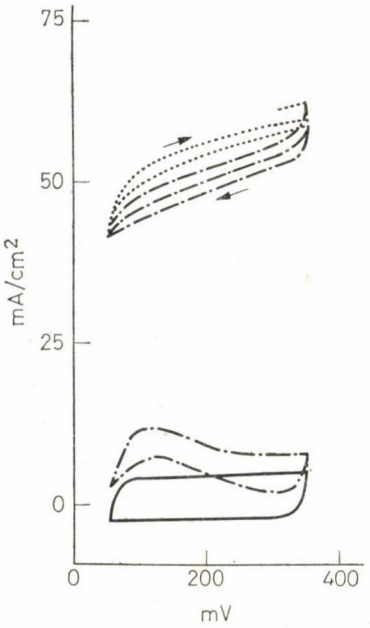
3. táblázat

Adszorpciós hők (kcal mol^{-1})

	Volfrám-karbid	Raney-platina
H_2O	−15	− 4
CO	− 4	
HCOOH	− 9	− 4
CH_3OH	− 2	−12
CH_2O	−10	

metanol erős kemiszorpciója következik be, s az elektródpotenciáltól függően a kemiszorbeált molekulák oxidációja is lejátszódik. Volfrámkarbidon viszont a metanol oxidációjával — legalábbis számottevő mértékben — nem kell számolnunk, de mint már említettük, vizes oldatból bekövetkező adszorpciója sem lehet jelentős.

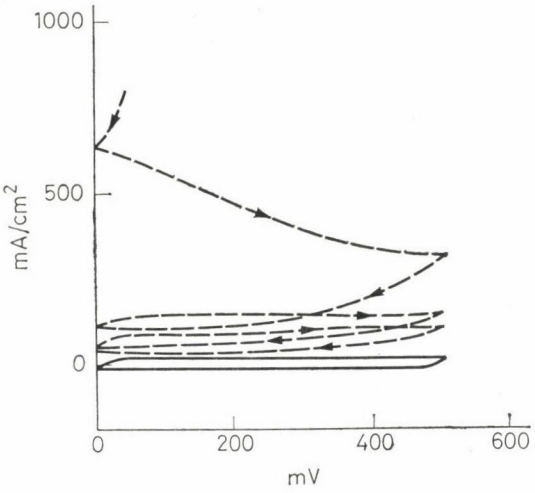
Természetesen a gázfázisú adszorpciós mérésekből levonható következtetéseket csak fenntartással lehet az elektrolit-volfrám-karbid határfelületre



11. ábra. Ciklikus potenciodinamikus áram—feszültség görbék CO jelenlétében 6,5 N KOH-ban 70 °C-on (. . .) CO jelenlétében; (———) N_2 jelenlétében [13]

alkalmazni, de az alapvető tendenciák megítélését illetően bizonyos mértékig támpontul szolgálhatnak.

A szerves vegyületeken kívül elsősorban a hidrazin oxidációját vizsgálták [9], [12], [13]. Kénsavas oldatban 200 mV körüli nyugalmi potenciált figyeltek meg. Ennél pozitívabb potenciálokon indul meg az oxidáció, s bár viszonylag nagy sebességgel játszódik le a folyamat, az áram—feszültség görbe meredeksége kicsi. Az oxidáció mellett lejátszódó bomlási folyamat sebessége viszont csekély, amit az is tanúsít, hogy a nyugalmi potenciálon gázfejlődés nem tapasztalható. Vizsgálták az oxidációs reakciókat lúgos közegben is. SANDSTEDE szerint [13] 6,5 N KOH oldatban friss elektródokon mind a CO, mind a formaldehid oxidációja bekövetkezik, de az oxidáció sebessége rend-



12. ábra. Ciklikus potenciodinamikus feszültség-áram görbék formaldehid jelenlétében 6,5 N KOH oldatban 70 °C-on (— — —); az alapelektrolitban (———) [13]

kívül gyorsan csökken az idő függvényében. Ezt szemléltetik a 11. és 12. ábrák potenciodinamikus görbéi. Az öregedést valamilyen, a felülethez erősen adszorbeálódó komponens jelenlétével, vagy képződésével magyarázták.

A volfrám-karbid alkalmazásának lehetősége tüzelőanyag-elemekben

Az előzőekben ismertetett eredmények alapján megállapítható, hogy az eddig tanulmányozott különböző szerves anyagok oxidációja nem valósítható meg megfelelő hatásfokkal volfrám-karbid elektródon. A viszonylag nagy sebességgel oxidálható formaldehid esetén is lényegében csak hangyasavig játszódik le a folyamat, tehát az ideális eredményt, hogy a végtermék CO_2 legyen, gyakorlatilag nem lehet megvalósítani. Mivel a hidrogén—oxigén, illetve hidrogén—levegő elemek a gyakorlat számára még nagy jelentőségűek lehetnek, s a volfrám-karbidon a hidrogén oxidációja viszonylag nagy sebességgel megvalósítható, a törekvések egy jelentős része a volfrám-karbid ilyen jellegű alkalmazására irányultak.

Elsősorban elektrolitként savat tartalmazó tüzelőanyagok jöhettek számításba, vagyis lúgos közegben a szénhidrogének, esetleg más vegyületek termikus bontásából származó hidrogén szennyezői, CO, CO_2, esetleg H_2S lúgos közegben — mint ezt az előzőekben láttuk — a volfrám-karbid nem érzékeny a szennyezésekre, katalitikus aktivitása rendkívül hosszú ideig megmarad, s lényegesen olcsóbb, mint a nemesfém katalizátorok.

Volfrám-karbid alapú elektródok alkalmazásával még szennyezett hidrogén esetében is 30 000 óránál hosszabb élettartamú cellákat sikerült készí-

teni [8]. Ismeretes olyan eljárás is, amelynél metanol a tüzelőanyag [13]. A metanol gőzöket 220 °C-on katalitikusan a

$$CH_3OH \rightarrow 2H_2 + CO$$

egyenlet szerint bontják és ezt táplálják be a tüzelőanyag-elembe. A katalitikus aktivitás még több ezer óra után sem változott.

A volfrám-karbid alkalmazása katalitikus folyamatokban

A volfrám-karbid katalitikus sajátságaira vonatkozó első megfigyelések Szamszonov és munkatársai munkáiból ismeretesek [28], [29]. Kimutatták, hogy a bázisos nikkel karbonátok hidrogénnel a $NiCO_3 \cdot 2Ni((OH)_2 \cdot 4H_2O + 3H_2 = 3Ni + CO_2 + 9H_2O$ egyenlet szerint lejátszódó redukciójának sebességét a rendszerhez kevert különböző karbidok megnövelik. A legnagyobb katalitikus aktivitást volfrám-karbid esetében tapasztalták. Feltételezéseik szerint a katalitikus hatás annak tulajdonítható, hogy a volfrám-karbid elektrondonorként viselkedik, s gyorsítja a $Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$ átmenetet. Mai ismereteink alapján inkább az látszik valószínűnek, hogy a volfrám-karbid a hidrogént aktiválja, s emiatt lesz nagyobb a redukció sebessége.

Mindenesetre hangsúlyozni kell, hogy Szamszonov eredményei az átmeneti fémek karbidjaira és nitridjeire vonatkozó elméleti megfontolások a későbbi, a tüzelőanyag-elemekkel is kapcsolatos kutatások alapjául szolgáltak.

Volfrám-karbid alkalmazása a folyadékfázisú katalitikus hidrogénezésben

Vértes és Horányi a hidrogén elektrokémiai oxidációnál rendelkezésre álló ismeretekből kiindulva tettek javaslatot a volfrám-karbid alkalmazására a folyadékfázisú heterogén katalitikus hidrogénezésben [30]—[32].

Láttuk, hogy volfrám-karbidon a hidrogén elektrokémiai oxidációja megvalósítható. Ugyanakkor, nemesfém katalizátorokkal kapcsolatos korábbi vizsgálatokból kitűnik [44], hogy bizonyos vegyületek (nitrovegyületek, kinonok) hidrogénezése során lényegében a hidrogén elektrokémiai oxidációja következik be. Ezek az ún. ionos mechanizmus szerint reagáló vegyületek, melyek hidrogénezésére pl. az alábbi séma adható meg.

$$H_2 \rightarrow 2H_{adsz} \qquad S + e^- \rightarrow S^-$$

$$2H_{adsz} \rightarrow 2H^+ + 2e^- \qquad S^- + H^+ \rightarrow SH$$

$$SH + e \rightarrow SH^-$$

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \qquad SH^- + H^+ \rightarrow SH_2$$

A fentiek alapján azt várhatnánk, hogy mindazok a rendszerek, melyekben a hidrogén ionizációja számottevő sebességgel lejátszódik, egyúttal az

ionos mechanizmus szerint lejátszódó hidrogénezések végrehajtására is alkalmasak lesznek.

Ebből természetesen nem következik, hogy a gyökös mechanizmus szerint lejátszódó hidrogénezéseknél egyáltalán nem várhatunk katalitikus hatást, de míg az ionos mechanizmusra vonatkozó kijelentés a már ismert kísérleti tények általánosításából következő megállapítás, addig gyökös mechanizmus esetében csak olyan lehetőségről van szó, melynek esetleges megvalósulását — minden konkrét esetben — kísérletileg kell vizsgálni.

Az elmondottakból kitűnik, hogy a hidrogén elektrokémiai oxidációjára használt valamennyi elektródfajta anyaga alkalmas katalizátora lehet az ionos mechanizmus szerint reagáló vegyületek hidrogénezésének. Ez azt jelenti, hogy a tüzelőanyagok kutatása terén elért eredmények jelentős része felhasználható a katalitikus hidrogénezésnél is.

A tüzelőanyag-elemek megfelelő tulajdonságú elektródjainak kidolgozása során kezdetben a kémiai katalízis eredményeire támaszkodtak, de e fejlődés során fokozatosan — érthető módon — az elektrokémiai szempontok kerültek előtérbe, s az eredmények kémiai hasznosításának gondolata nem merül fel, mert a két kutatási terület meglehetősen messzire került egymástól az idők folyamán. Úgy tűnik, hogy van lehetőség a két ág közötti kapcsolat kiépítésére.

A hidrogénezési vizsgálatok kezdeti szakaszában savas közegben kis aktivitású és kis felületű volfrámkarbid-port használtak. A hidrogénezést temperáló köpennyel ellátott hidrogénező berendezésben (kacsában) erős rázás mellett történt.

Számos — a 4. táblázatban felsorolt — vegyület hidrogénezésének vizsgálatára került sor. A táblázatból megállapítható, hogy a volfrám-karbid aromás nitro, nitrozó, alifás nitro és kinon típusú — tehát az ionos mechanizmus szerint reagáló vegyületek hidrogénezésénél a feltevésekkel megegyezően katalizátorként működik. Ugyanakkor oxovegyületek, kettős és hármas kötést tartalmazó vegyületek esetén hidrogénezés nem tapasztalható, tehát gyökös mechanizmus szerint reagáló anyagok hidrogénezését a volfrámkarbid nem katalizálja.

A 13. ábrán egy tipikus hidrogénfelvétel-időgörbét mutatunk be. Az ábrából látszik, hogy a hidrogénezés folyamán a hidrogénfelvétel sebessége nem változik, csak a reakció végén tapasztalható a sebesség csökkenése.

Ebből arra lehet következtetni, hogy a hidrogénezés sebessége — az egész kis koncentrációktól eltekintve — nem függ a vizsgált anyag koncentrációjától. A viszonylag nagyobb sebességgel hidrogéneződő, egymástól jelentősen különböző vegyületek hidrogénezésének sebessége körülbelül azonos (Fe^{3+}, kinon, p-nitro-fenol).

Elsősorban az aromás nitrovegyületek hidrogénezésének részletesebb kinetikai vizsgálata alapján az alábbi főbb megállapításokra jutottak.

4. táblázat

Hidrogénezés WC jelenlétében

	Vegyület	Közeg	WC* minta*	Hőmérséklet °C	Hidrogénfelvétel mól H_2/mól vegy.	Reakciósebesség ml H_2/ó/g kat.
1.	Fe^{3+}	2 N H_2SO_4	A	80	1/2	12
2.	p-kinon	2 N H_2SO_4	A	80	1	12
3.	isatin	2 N H_2SO_4	A	80	1	5
4.	nitro-benzol	2 N H_2SO_4	A	80	3	11
			B		3	60
		2 N H_2SO_4	A	80	3	11
		2 N H_2SO_4	C	80	3	24
5.	p-nitro-fenol	2 N H_2SO_4	D	80	3	190
		N H_2SO_4	E	70	3	220
		N H_2SO_4	F	70	3	650
6.	p-nitrozo-fenol	2 N H_2SO_4	A	80	2	8
7.	3,4-bisz(2 metilpropoxi)nitro-benzol	2 N H_2SO_4	A	80	3	8
			B		3	45
8.	p-nitro-benzoesav	2 N H_2SO_4	A	80	3	12
9.	p-nitro-benzamid	2 N H_2SO_4	A	80	3	11
10.	m-dinitro-benzol	2 N H_2SO_4	A	80	6	18
11.	benzaldehid	2 N H_2SO_4	A	80		<1
12.	maleinsav	2 N H_2SO_4	A	80		0
13.	but-2-én-1,4-diol	2 N H_2SO_4	A	80		0
14.	fahéjsav	2 N H_2SO_4	A	80		0
15.	p-nitro-fahéjsav	2 N H_2SO_4	A	80	3	10
16.	4-(3-nitrofenil)but-3-én-2-on	2 N H_2SO_4	B	80	3	60
17.	triklórecetsav	2 N H_2SO_4	A	80		0
18.	jódecetsav	2 N H_2SO_4	A	80	1	10
19.	jód-benzol	2 N H_2SO_4	A	80		0
20.	benzo-nitril	2 N H_2SO_4	A	80		0

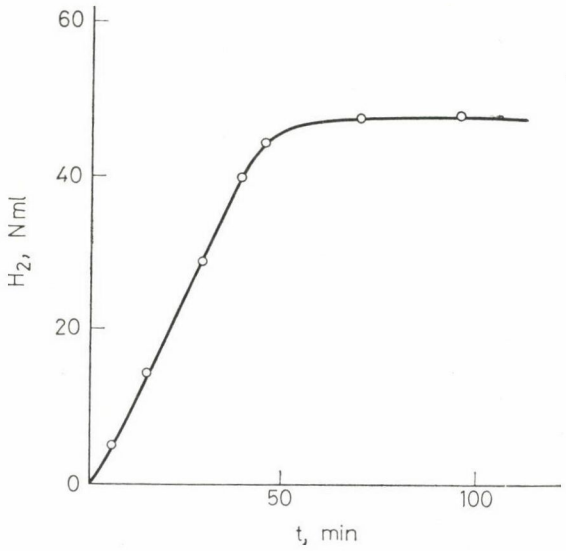
* A kereskedelmi; B AEG; C CWF-2; D 165d C% 5,56, fajlagos felület 10 m^2/g; E 109 szabad szén 0,02%, fajlagos felület 4,7 m^2/g; F 183 fajlagos felület $\sim$ 20 m^2/g.

1. A hidrogénfelvétel sebessége az adott reakció és katalizátor esetén egyenesen arányos a katalizátor tömegével.

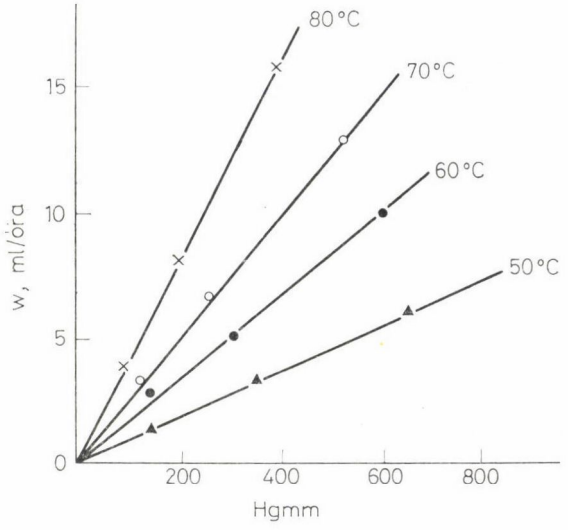
2. A reakció sebessége a szubsztrátumra nézve nulladrendű. Ez a már korábban említett kísérleti megfigyelésekből következik.

3. A sebesség egyenesen arányos a hidrogén parciális nyomásával. Ezt mutatjuk be p-nitro-benzamid esetében különböző hőmérsékleten a 14. ábrán.

4. A hidrogénezési folyamat látszólagos aktiválási energiája 10 Kcal körül mozog. A sebesség függését a hőmérséklettől $\lg w - \frac{1}{T}$ diagramban ábrázolva a 15. ábrán mutatjuk be.

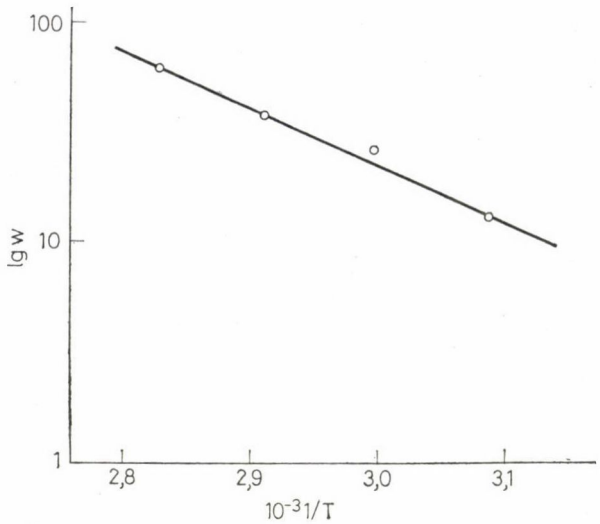


13. ábra. 0,1 g p-nitro-fenol hidrogénezése WC-on [31]



14. ábra. p-nitro-benzamid hidrogénezési sebességének függése a hidrogén parciális nyomásától különböző hőmérsékleten [32]

5. A hidrogénezési sebesség azonos fajlagos felületű katalizátorok esetén is függ a katalizátor minőségétől. Ezt a különbséget eddig még nem tisztázott okok idézik elő. (Rendkívül kis különbségek az összetételben, a felület állapotában stb.)



15. ábra. lg w — $\frac{1}{T}$ diagram nitro-benzol WC-on történő hidrogénezése esetén 1 atm H_2 nyomáson

6. Kis mennyiségű nemesfémet (palládium, platina) választva le a volfrám-karbid felületére (a volfrám-karbid tömegének 0,1%-ánál kevesebbet) a hidrogénezés sebessége több mint egy nagyságrenddel megnő. Egyébként azonos felületet képviselő platinapor és volfrámkarbid katalizátorok összehasonlítása esetén is kb. egy nagyságrenddel nagyobb sebesség tapasztalható platina jelenlétében.

Az előzőekben felsorolt kísérleti eredmények alapján a vizsgált nitrovegyületek hidrogénezésének sebességére — adott katalizátor esetén —

$$w = kp_{H_2}m$$

összefüggés tekinthető érvényesnek, ahol p_{H_2} a hidrogén parciális nyomása, m a katalizátor tömege, k a látszólagos sebességi állandó.

A Henry-törvény $c_{H_2} = Kp_{H_2}$ figyelembevételével

$$w = kKc_{H_2}m$$

összefüggéshez jutunk. A Henry-állandó a vizsgált 40—90 °C hőmérséklet intervallumban csak kevéssé változik a hőmérséklettel, így a hidrogénezés sebességének hőmérsékletfüggésében K nem játszik szerepet.

Mivel a sebesség nem függ a szubsztrátum koncentrációjától, viszont függ a hidrogén parciális nyomásától, illetve koncentrációjától, logikusnak látszik, hogy a sebességmeghatározó lépést a hidrogén aktiválásának oldalán keressük.

Ezért elsősorban azt kell megvizsgálnunk, hogy a hidrogén transzportfolyamatai nem játszanak-e sebességmeghatározó szerepet. Az a tény, hogy kis mennyiségű nemesfém hatására jelentős mértékben megnövekszik a katalitikus aktivitás — a hidrogénezés sebessége — egyértelműen bizonyítja, hogy a transzportfolyamatok nem határozhatják meg a reakció sebességét. Egyébként a transzportfolyamatok szerepének kizárása mellett szól a 10 kcal körüli aktiválási energia is (diffúzió gátlás esetén 4—5 kcal-t várnánk).

Nitrovegyületek nemesfém katalizátorokon lejátszódó hidrogénezésével kapcsolatos eredmények szem előtt tartásával feltehető, hogy volfrám-karbidon is két kapcsolt elektródfolyamat játszódik le a hidrogénezés során.

Ezek a következők.

1. A nitrovegyület elektrokémiai redukciója, amelyet a

$$\sim NO_2 + 6H^+ + 6e \rightarrow NH_2 + 2H_2O$$

bruttó folyamattal jellemezhetünk. E folyamat sebességét általában a

$$w_s = w_0 10^{-bE}$$

típusú egyenlettel írhatjuk le, ahol w_0 és b a vizsgált vegyülettől és a katalizátortól függő állandók, E a katalizátor potenciálja. A fenti egyenlet

$$S + e \rightarrow S^-$$

típusú sebességmeghatározó folyamat esetén érvényes.

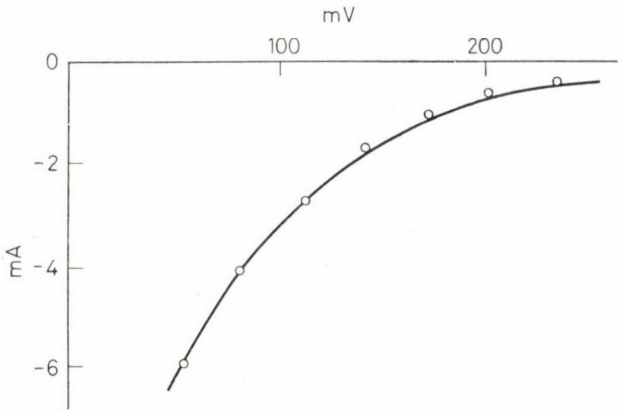
További kinetikai megfontolások szempontjából érdektelen, hogy az elektrokémiai redukció esetén a több lépésből álló folyamat melyik részlépése a leglassúbb részfolyamat.

Platina lemezre ülepített volfrám-karbid porelektródon p-nitro-fenol esetében kapott polarizációs görbe (16. ábra) egyértelműen tanúsítja, hogy a nitrovegyület elektrokémiai redukciója valóban bekövetkezik, méghozzá viszonylag nagy pozitív potenciálokon.

2. A hidrogén elektrokémiai oxidációja.

A hidrogén elektrokémiai oxidációjával kapcsolatos kutatások eredményei alapján feltehető, hogy az elektrokémiai oxidáció sebességmeghatározó lépése a $H_2 \rightarrow 2H_a$ folyamat, s így határáramot kell tapasztalnunk a növekvő pozitív potenciálok irányában. A határáram arányos a hidrogén koncentrációjával. Valóban az ad- és deszorpciós folyamatok figyelembevétele stacionárius esetben a hidrogén oxidációjának sebességére

$$w_H = k_a c_{H_2}(1 - \Theta)^2 - k_d \Theta_H^2$$



16. ábra. p-nitro-fenol polarizációs görbéje WC-poron M H_2SO_4 alapoldatban. p-nitro-fenol koncentráció $5 \cdot 10^{-2}$ M, 70 °C [32]

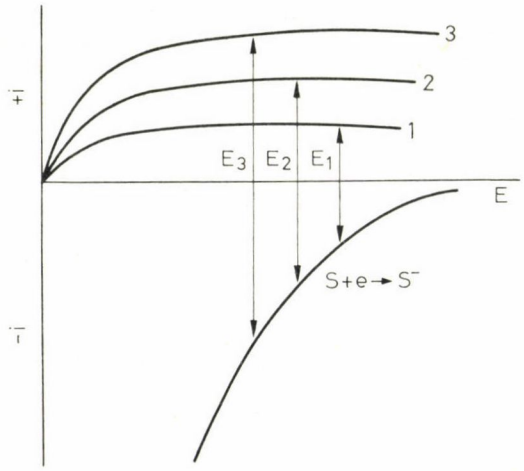
összefüggés adható meg, amely $\Theta \ll 1$ esetben határsebességet

$$w = k_a c_{H_2}$$

eredményez.

A nitrovegyületek elektrohidrogénezése viszont olyan potenciálokon következik be, melyeken a $\Theta \ll 1$ feltétel teljesül. Így a hidrogénezés során kialakuló keverékpotenciálok a hidrogén-oxidáció határáram szakaszába esnek.

Ezt szemlélteti sematikusan a 17. ábra. Az 1., 2. és 3. jelzésű görbék a $H_2 \rightleftarrows 2H^+ + 2e$ folyamatnak megfelelő polarizációs görbék $c_1 < c_2 < c_3$ hidrogén-koncentrációk esetén. Ez az anódos részfolyamat.



17. ábra. Volfrám-karbidon lejátszódó hidrogénezési folyamat felbontása katódos és anódos részfolyamatra

A 4. görbe a katódos részfolyamatot — szubsztrátum redukcióját — leíró polarizációs görbe (egy adott szubsztrátum koncentrációnál). Stacionárius hidrogénezés során a két részfolyamat sebessége megegyezik egymással, s E_1, E_2, E_3 stacionárius potenciálok alakulnak ki.

Mindezek alapján belátható, hogy a vizsgált esetben a volfrám-karbidon lejátszódó hidrogénezés kinetikai törvényszerűségei szükségszerűen azonosak lesznek a hidrogén elektrokémiai oxidációjára érvényes törvényszerűségekkel.

A katalizátor aktivitásának és fajlagos felületének nagysága jelentős mértékben befolyásolja a volfrámkarbid gyakorlati alkalmazhatóságát. Megfelelő aktivitású és fajlagos felületű volfrám-karbid esetén a hidrogénezés sebessége még egy nagyságrenddel sem marad el a platinán észlelt sebesség mögött. Bár ez a különbség számottevőnek tűnik, de az alább felsorolt előnyök a volfrámkarbid gyakorlati alkalmazása mellett szólnak.

1. Lényegesen olcsóbb, mint a nemesfémek, illetve a hordozós nemesfém katalizátorok.

2. Savas közegben használható, ellentétben a Raney-nikkellel.

3. Szelektív katalizátor. Oxocsoport, aromás magon levő halogén, kettős kötések mellett is biztonságosan hidrogénezhető a nitrocsoport.

4. A kísérleti tapasztalatok szerint sokkal kevésbé érzékeny szennyezésekre, mint a nemesfém katalizátorok, azoknál lényegesen lassabban öregszik, regenerálásra — egyszerű mosástól eltekintve — nincs szükség.

5. Nem piroforos, ellentétben a szokásos hidrogénező katalizátorokkal.

Említésre méltó, hogy a nitrovegyületek katalitikus hidrogénezése — újabb vizsgálatok szerint — lúgos közegben is megvalósítható. Erre vonatkozóan csak néhány tájékoztató adat áll rendelkezésre [45]. Mindenesetre ez a megfigyelés összhangban áll azzal, hogy a hidrogén elektrokémiai oxidációja lúgos közegben is lejátszódik. Számottevő öregedés ekkor sem tapasztalható.

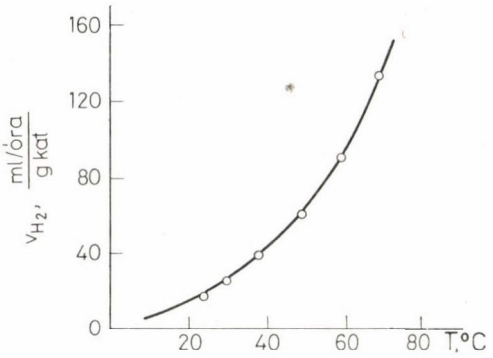
ClO_4^--ionok katalitikus és elektrokémiai redukciója volfrám-karbidon

A volfrám-karbid jelenlétében lejátszódó katalitikus folyamatokat befolyásoló tényezők vizsgálata kapcsán, a közeg szerepének tanulmányozása orán, az a gyanú merült fel, hogy a volfrám-karbid katalitikus hatást fejt ki a

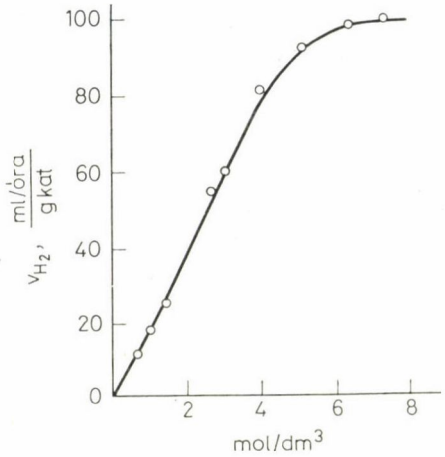
$$ClO_4^- + 4H_2 \rightarrow Cl^- + 4H_2O$$

eakcióban. Ez a megfigyelés azért tűnt érdekesnek, mert a perklorát ionokat általában stabilisnak tekintik a vizesfázisú katalitikus hidrogénezés szokásos körülményei között. (Megjegyzendő, hogy Petrij és Vasina már korábban kimutatta [43], hogy platinán előzetesen adszorbeált perklorát ionok redukálhatók, de stacionárius redukciós folyamatot nem észleltek.)

Bebizonyosodott [34], [37], hogy volfrám-karbidon kis perklorát koncentrációk esetén ($c < 1$ M), szobahőmérsékleten a redukciós folyamat sebes-



18. ábra. A hidrogénfelvétel sebességének látszólagos hőmérsékletfüggése (c_{HClO_4}= 2,4 mól/l) [34]



19. ábra. A hidrogénfelvétel sebességének függése a $HClO_4$ koncentrációtól (70 °C) [34]

sége valóban meglehetősen kicsi, de 60—70 °C körüli hőmérsékleten már nem teljesen elhanyagolható, sőt nagy koncentrációknál igen jelentős effektus tapasztalható. A perklorát ionok redukciójának hőmérséklet- és koncentrációfüggését a 18. és a 19. ábra szemlélteti.

A nitrovegyületek hidrogénezése kapcsán tett megállapításokhoz hasonlóan, ebben az esetben is feltételezhető, hogy a bruttó hidrogénezési folyamat két részreakcióból tevődik össze.

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$$

$$ClO_4^- + 8H^+ + 8e \rightarrow Cl^- + 4H_2O.$$

A perklorát ionok elektrokémiai redukcióját valóban sikerült por alakú elektródon megvalósítani, azaz a hidrogénezési folyamattól függetlenül vizsgálni. A polarizációs görbékből lg $i - E$ ábrázolásban $\frac{1}{300}$ mV^{-1} körüli iránytangens határozható meg. Ez az érték rendkívül távol esik a szokásos iránytangens értékektől, s így ennek alapján feltehető, hogy a redukció nem jellemezhető egyetlen egyszerű sebességmeghatározó részlépéssel. Hasonló következtetésre juthatunk, ha a redukció sebességét a hidrogén ion és perklorát ion koncentrációjának függvényében vizsgáljuk.

A perklorát katalitikus hidrogénezésénél is a kinetikai kép meglehetősen bonyolult. A hidrogénaktiválás csak nagy perklórsav koncentrációknál játszhat sebességmeghatározó szerepet. Kis perklórsav koncentrációknál (0,5—1,5 M), ahol a sebesség közel lineárisan változik a perklórsav koncentrációval feltehetően a perklorát ionok aktiválása szabja meg a hidrogénezési folyamat sebességét.

Említésre méltó, hogy a volfrám-karbid jelenlétében tapasztalt jelenségek ösztönzést adtak arra, hogy újra megvizsgálják a perklorát redukcióját platinán. Kitűnt [44], hogy savas közegben platinán is lejátszódnak az előbb tárgyalt folyamatok.

Kénsav redukciója volfrám-karbidon

Az elektrokémiai irodalomból ismeretes [46], [47], hogy tömény kénsav, illetve SO_3 felesleget tartalmazó kénsavoldatok különböző elektródokon katódosan redukálhatók, s termékként a kísérleti körülményektől függően SO_2-t, H_2S-t és S-t kapnak.

Volfrám-karbid jelenlétében 70 °C-on végzett katalitikus hidrogénezés eredményei ezzel összhangban vannak. A 20. ábrán a hidrogénezés sebességét tüntettük fel a kénsav koncentráció függvényében. (A legnagyobb koncentráció 98%-os kénsavnak felel meg.)

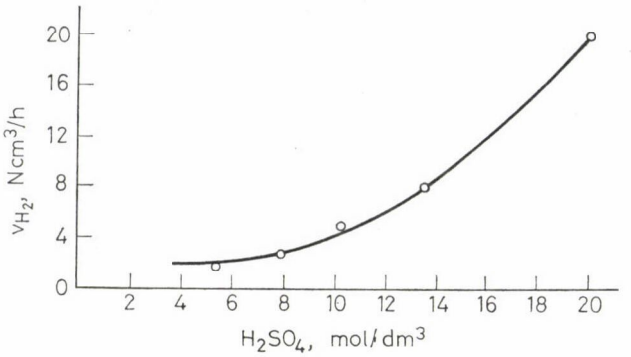
Megállapítást nyert, hogy 2—3% víztartalom esetén csak SO_2 képződik, a víztartalom növelésével a gáz alakú termék H_2S és a katalizátor felületére kén válik le. Ezzel párhuzamosan a katalizátor aktivitása is csökken. A hőmérséklet csökkentésével ugyancsak jelentős mértékben csökken a hidrogénezés sebessége. Az elektrokémiai vizsgálatok szerint a tömény kénsavoldatok redukciójakor a

$$SO_3 + 2H^+ + 2e \rightarrow SO_2 + H_2O$$

elektródfolyamat játszódik le első lépésként.

Az SO_3 a

$$H_2SO_4 \rightleftarrows H_2O + SO_3$$



20. ábra. H_2SO_4 hidrogénezési sebességének változása a H_2SO_4 koncentráció függvényében

egyensúlyból származik. Az egyenlet alapján belátható, hogy a víz koncentrációjának növelése miért eredményezi a reakciósebesség csökkenését. Feltehető, hogy volfrám-karbidon is hasonló folyamatok játszódnak le, s a hidrogénezés során — a perklórsav redukciójához hasonlóan — a hidrogén ionizációjából származó elektronokkal történt a redukció.

Egyéb katalitikus reakciók

Bürkl és Noller [38] 40—500 °C intervallumban vizsgálták a HCl lehasadást 1-butil-klorid és 2-butil-klorid és a vízlehasadást 1-butanol és 2-butanol esetében különböző karbidok, így volfrám-karbid jelenlétében is. Megállapították, hogy a karbidok aktivitása ezekben a reakciókban lényegesen nagyobb, mint a megfelelő fémeké, és az oxidokéval megegyező nagyságrendű.

Bebizonyosodott, hogy a volfrám-karbid izomerizációs reakciókban is katalizátorként használható, így pl. volfrám-karbid jelenlétében 320 °C-on beáll az elágazatlan láncú butének izomerizációs egyensúlya.

Összefoglalás

Volfrám-karbid elektrokatalitikus és katalitikus, valamint elektrokémiai sajátságaira vonatkozó ismereteinket tekintettük át az irodalom tükrében. Összefoglaltuk a volfrám-karbid jelenlétében lejátszódó, folyadékfázisú katalitikus hidrogénezési folyamatok vizsgálatával kapcsolatos korábbi eredményeinket.

Summary

An attempt is made to give a survey on the catalytic and electrocatalytic behaviour of tungsten carbide. Previous studies concerning liquid phase hydrogenation processes are summarized.

IRODALOM

1. Böhm, H., Pohl, F. A.: AEG **41,** 46 (1968).
2. Böhm, H.: Nature **227,** 483 (1970).
3. Böhm, H.: Electrochim. Acta **15,** 1273 (1970).
4. Böhm, H., Diemer, W., Heffer, J., Pohl, F. A., Sigmund, W.: Energy Conversion **10,** 119 (1970).
5. Binder, H., Köhling, A., Kuhn, W., Sandstede, G.: Angew. Chem. **81,** 748 (1969).
6. Binder, H., Köhling, A., Kuhn, W., Lindner, W., Sandstede, G.: Energy Conversion **10,** 25 (1970).
7. Baresel, D., Gellert, W., Heidemeyer, J., Sharner, P.: Angew. Chem. **83,** 213 (1971).
8. Pohl, F. A., Böhm, H.: Erdol und Kohle-Erdgas-Petrochemie **23,** 301 (1970). Pohl, F. A.: Bull. Schweiz. electrotech. Ver. **63,** 910 (1972).
9. Binder, H., Köhling, A., Kuhn, W., Lindner, W., Sandstede, G.: Nature **224,** 1300 (1969).
10. Heidemeyer, J., Baresel, D., Gellert, W., Scharner, P.: Coll. Czech. Chem. Comm. **36,** 944 (1971).
11. Schulz-Ekloff, G., Baresel, D., Heidemeyer, J.: Coll. Czech. Chem. Comm. **36,** 928 (1971).
12. Schulz-Ekloff, G., Baresel, D.: J. Electroanal. Chem. **35,** 73 (1972).
13. Benda, K., Binder, H., Köhling, A., Sandstede, G.: From Electrocatalysis to Fuel Cells., University of Washington Press. 1972.
14. Mund, K., Richter, G., Sturm, F.: Coll. Czech. Chem. Comm. **36,** 439 (1971).
15. Palanker, V. S., Szokolszkij, D. V.: Elektrohimija **7,** 1237 (1971).
16. Szokolszkij, D. V., Palanker, V. S., Bajbatürov, E. N.: Kin. i Meh. elektrodnüh Processzov. **7,** 102 (1974).
17. Szokolszkij, D. V., Palanker, V. S., Bajbatürov, E. N., Bogdanova, E. A.: Elektrohimija **8,** 1754 (1972).
18. Palanker, V. S., Prejza, I., Bajbatürov, E. N., Blagovescsenszkaja, I. N.: Elektrohimija **9,** 854 (1973).
19. Bajbatürov, E. N., Palanker, V. S., Szokolszkij, D. V.: Elektrohimija **10,** 158 (1974).
20. Bajbatürov, E. N., Palanker, V. S., Szokolszkij, D. V.: Elektrohimija **10,** 162 (1974).
21. Palanker, V. S., Gadzsiev, R. A.: Elektrohimija **11,** 503 (1975).
22. Palanker, V. S., Gadzsiev, E. A.: Elektrohimija **11,** 1075 (1975).
23. Gadzsiev, R. A., Palanker, V. S., Szokolszkij, D. V.: Elektrohimija **11,** 1340 (1975).
24. Palanker, V. S., Bajbatürov, E. N., Szokolszkij, D. V.: Electrochim. Acta **20,** 51 (1975).
25. Szokolszkij, D. V., Palanker, V. S., Bajbatürov, E. N.: Electrochim. Acta **20,** 71 (1975).
26. Voinov, M., Bühler, D., Tannenberger, H.: J. Electrochem. Soc. **118,** 1137 (1971).
27. Armstrong, R. D., Douglas, A. F., Keene, D. E.: J. Electochem. Soc. **118,** 568 (1971).
28. Szamszonov, G. V.: Kin. i Kat. **6,** 424 (1965).
29. Szamszonov, G. V., Bojko, P. A.: Zsurn. Prikl. Himii **42,** 1220 (1969).
30. Horányi, G., Vértes, G., Fézler, Gy.: Z. phys. Chem. N. F. **83,** 322 (1973). Magyar Kémiai Foly. **78,** 575 (1972).
31. Vértes, G., Horányi, G., Szakács, S.: J. Chem. Soc. Perkin II. 1400 (1973).
32. Horányi, G., Vértes, G.: J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 827 (1975).
33. Vértes, G., Horányi, G.: J. Electroanal. Chem. **54,** 445 (1974).
34. Horányi, G., Vértes, G.: J. Electroanal. Chem. **63,** 359 (1975).
35. Vértes, G., Horányi, G., Kiss, Gy.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. **83,** 135 (1974).
36. Vértes, Gy., Horányi, Gy.: Magyar Kémiai Foly. **80,** 116 (1974).
37. Horányi, G., Vértes, G.: Inorg. Nucl. Chem. Letters **10,** 767 (1974).
38. Bürkl, R., Noller, H.: Magánközlés.
39. Tot, L.: Transition Metal Carbides and Nitrides. Academic Press. 1971.
40. Svatá, M., Zábransky, Z.: Coll. Czech. Chem. Comm. **39,** 1015 (1974).
41. Bianchi, G., Mazza, F., Trasatti, S.: Z. phys. Chem. **226,** 40 (1964).
42. Voorhies, J. D.: J. Electrochem. Soc. **119,** 219 (1972).
43. Vasina, S. Ya., Petrij, O. A.: Elektrohimija **6,** 242 (1970).
44. Nagy F., Horányi Gy.: A vizesfázisú kontakt katalitikus hidrogénezés mechanizmusa. A kémia újabb eredményei sorozat, Akadémia Kiadó, Budapest, 1971.
45. Horányi Gy.: Nem közölt kísérleti adatok.
46. Garrera, H. A., Carrozza, J. S. W., Arvia, A. J.: Electrochim. Acta **13,** 771 (1968); **14,** 205 (1969).
47. Beck, F.: Electrochim. Acta **17,** 1723 (1973).

Kémiai Közlemények 49. kötet 1978 p. 101—141

SZERVES ANYAGOK ADSZORPCIÓJÁNAK, ELEKTROSZORPCIÓJÁNAK VIZSGÁLATA PLATINÁZOTT PLATINA ELEKTRÓDON NYOMJELZŐS TECHNIKÁVAL

HORÁNYI GYÖRGY
a kémiai tudományok doktora
(A Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest)

Érkezett: 1976. július 12-én

Különböző szerves anyagok szilárd — elsősorban nemesfém — elektródon lejátszódó adszorpciójának vizsgálata az elmúlt években jelentős helyet foglalt el az elektrokémiai irodalomban. Az 1967—1968 előtti időnek eredményeiről két alapvető monográfia [1], [2] nyújt áttekintést. Az azóta eltelt 6—7 évben e terület irodalma jelentős mértékben felduzzadt. Erről az 1. táblázatban igyekeztünk — a teljesség igénye nélkül — áttekintést adni. A táblázat összeállításánál nagyjából azokat a szempontokat igyekeztünk szem előtt tartani, amelyeket az egyik idézett monográfiában [1] a hasonló táblázat elkészítésénél is figyelembe vettek. A táblázatból könnyen megállapítható, hogy az elmúlt években is — a korábbi évekhez hasonlóan — legtöbbet az egy szénatomot tartalmazó vegyületek adszorpciójával foglalkoztak, s a radioaktív nyomjelzésen alapuló közvetlen módszerek egyre inkább előtérbe kerültek.

Ami a kísérleti eredmények értelmezését illeti, általában elég gyakran találkozunk olyan törekvésekkel, hogy a higanyelektród esetére kidolgozott elméletek érvényességi körét szilárd elektródokra is kiterjesszék.

A szerves anyagok adszorpciójára higanyelektródok esetében kidolgozott elméletek általában két alapvető feltételezésre támaszkodnak.

1. Az adszorpció reverzibilis.

2. Az adszorpció során töltésátlépéssel lejátszódó folyamatokkal nem kell számolni.

Ezek a feltevések csak olyan esetekben lehetnek jogosultak, amelyeknél az adszorpció során mélyreható kémiai változás nem következik be, illetve az adszorbeált molekulával további reakciók nem játszódnak le.

Szilárd — nemesfém — elektródokon lejátszódó adszorpciós folyamatok tárgyalása esetén már az első közelítésben is kétségek merülnek fel a fentebb említett feltevések jogosultságát s így a higanyelektródra érvényes elméleti összefüggések e területre történő elég gyakori kiterjesztését illetően.

1. táblázat

Adszorptívum	Adszorbens	Közeg	Vizsgálat célja	Módszer*	Irodalom
metán	Pt	1—15 N H_3PO_4	foszforsav hatása az adszorpcióra	T	27
metán	Pt	80% H_3PO_4	oxidáció tanulmányozása	PD	114
metán	Pt	1 N H_2SO_4	adszorpció törvényszerűségének megállapítása	T	22
etán	Pt	1 N $HClO_4$	potenciodinamikus módszer alkalmazása	PD	103
etán	Pt	1 N H_2SO_4	elektrooxidáció vizsgálata	PD	37
etán, n-bután, n-oktán	Pt	1 M H_2SO_4	oxidáció vizsgálat	PD	128
etán, etilén	Pt	1 N H_2SO_4	az adszorbeált molekulák természetének vizsgálata	PD	36
etilén	Pt	1 N H_2SO_4	oxidáció vizsgálata	T, EE	66
etilén	Pt	1 N H_2SO_4	oxidáció vizsgálata	EE	38
etilén	Pt	1 N H_2SO_4	az adszorbeált molekula természetének vizsgálata	PD	64
etilén	Pt	1 N H_2SO_4	oxidáció vizsgálata	EE	49
etilén, acetilén	Pt	1 N $HClO_4$	felületi reakció tanulmányozása	PD	117
etilén, acetilén	Pt	1 N $HClO_4$	felületi reakció tanulmányozása	PD	118
propán	Pt	3 N H_2SO_4	adszorbeált molekulák természetének vizsgálata	T, PD	34
propán	Pt	12 M H_3PO_4	oxidáció vizsgálata	PD	110
propán	Pt	3 N H_2SO_4	oxidáció mechanizmusának vizsgálata	PD	29
propán	Pt	3 N H_3PO_4	oxidáció vizsgálata	PD	54
propán	Pt	3 N H_2SO_4	kinetika vizsgálata	PD	39
butén, butindiol	Rh	0,1 N H_2SO_4	mérési módszer vizsgálata	EE	73
pentán	Pt	1 N H_2SO_4	adszorpció kinetikájának vizsgálata	PD	106
n-hexán	Pt	N HF, N H_2SO_4	oxidáció vizsgálata	T, PD	61
n-hexán	Pt	12 M H_3PO_4	oxidáció vizsgálata	PD	111
n-hexán	Pt	1 N H_2SO_4	oxidáció tanulmányozása	T	46
n-hexán	Pt	17,7 M H_3PO_4	oxidáció vizsgálata	EE	79
szénhidrogének	Pt	N H_3PO_4, H_2SO_4	oxidáció vizsgálat	EE	107
szénmonoxid	Pt-Rh	1 N H_2SO_4	az adszorbens összetételének hatása az adszorpcióra	T	62
szénmonoxid	Ir	1 N H_2SO_4	az adszorbeált molekula állapotának vizsgálata	T	45
szénmonoxid, szén-dioxid	Pt	1 M H_2SO_4	adszorbeált szerves anyag és hidrogén kölcsönhatásának vizsgálata	T	8
szénmonoxid, szén-dioxid	Pt	1 N H_2SO_4	az adszorpció termékeinek vizsgálata	IF	76
széndioxid	Pt	1 M H_2SO_4	az adszorpció kinetikája	PD, T	89
széndioxid	Pt	0,5—0,05 M H_2SO_4	a kemiszorbeált széndioxid természetének felderítése	PD	18
széndioxid	Pt	12 M H_3PO_4	adszorbeált, redukált széndioxid és adszorbeált szénhidrogének összehasonlítása	PD	112
széndioxid	Pt	1 N H_2SO_4	az adszorbeált molekula sajátságainak vizsgálata	T, PD	31

széndioxid	Pt	1 N H_2SO_4 + adalék	az oldatösszetétel hatásának vizsgálata a széndioxid adszorpciójára	T	32
széndioxid	Pt	0,5 M H_2SO_4	adszorpció kinetikájának vizsgálata	IF	143
széndioxid	Pt	0,5 M H_2SO_4	$CO_2 + H^{adsz}$ reakciójának tanulmányozása	IF	144
széndioxid	Pt	0,5 M H_2SO_4	az adszorbeált széndioxid oxidációjának kinetikája	IF	145
metanol	Pt	1 N H_2SO_4 1 N KOH	elektrooxidáció mechanizmusának vizsgálata	analitikai	28
metanol	Pt	1 N H_2SO_4	hőmérséklet hatása az adszorpcióra és oxidációra	T	25
metanol	Pt	0,1 N H_2SO_4	potenciálfüggés vizsgálata	IF	57
metanol	Pt	1 N H_2SO_4	potenciálfüggés vizsgálata	IF	109
metanol	Pt	1 N H_2SO_4	reakció és adszorpció különböző kristálylapokon	T, EE	43
metanol	Pt	1 N $HClO_4$	koncentráció és potenciálfüggés	PD	11
metanol	Pt	1 N KOH	az adszorpció törvényszerűségeinek vizsgálata	PD	40
metanol	Pt	0,1 M H_2SO_4	az adszorbeált molekula természetének felderítése	T	10
metanol	Pt	1 M H_2SO_4	oxidáció vizsgálata	IF	113
metanol	Pt	1 N H_2SO_4	deszorpció vizsgálata	IF	83
metanol	Pt	1 N H_2SO_4	adszorbeált részecske oxidációja	EE	67
metanol	Pt	0,05 M H_2SO_4	elektrokémiai és nyomjelzős mérések összehasonlítása, eltérések értelmezése	IF	134
metanol	Pt	0,5 M H_2SO_4	vizsgálati módszer tanulmányozása	IF	95
metanol	Pt	0,1 N NaOH	potenciálfüggés vizsgálata	IF	74
metanol	Pt	1 M H_2SO_4	az adszorpció kinetikája	PD	104
metanol	Pt	1 N H_2SO_4	a halogénadszorpció hatásának vizsgálata	T	90
metanol, hangyasav	Pt	0,5 M H_2SO_4	kén hatása szerves anyagok adszorpciójára	T, PD	97
metanol, hangyasav, C_3-C_7 alkoholok	Pt	1 N H_2SO_4	összefoglaló áttekintés	PD	16
metanol, hangyasav	Pt, Au	1 N H_2SO_4	oxidáció vizsgálata	EE	56
metanol	Pd	1 N H_2SO_4	pH hatásának vizsgálata	EE	60
metanol	Pd	1 N H_2SO_4	kinetikai vizsgálat	EE	52
metanol	Pd	1 N H_2SO_4	az adszorbeált molekula sajátságainak vizsgálata	EE	59
metanol	Pd	1 N H_2SO_4	izoterma felvétele	EE, T	53
metanol	Ir	1 N H_2SO_4	oxidáció tanulmányozása	PD	35
metanol	Ir, Rh	vizes NaOH H_2SO_4, H_3PO_4	oxidáció vizsgálata	PD	21
metanol	Rh	1 N NaOH 1 N H_2SO_4	oxidáció vizsgálata	T	30
formaldehid	Pt	1 N H_2SO_4	potenciálfüggés, adszorbeált molekula összetétele	IF	72
formaldehid	Pt	0,5 M H_2SO_4	az adszorbeált molekula összetételének vizsgálata	T	94
formaldehid	Pt	1 N H_2SO_4	oxidáció mechanizmusának vizsgálata	PD	88
formaldehid bután, etilén	Pt	3,7 M H_2SO_4	egységes séma javaslata az oxidációra	PD	17

1. táblázat folytatása

Adszorptívum	Adszorbens	Közeg	Vizsgálat célja	Módszer*	Irodalom
metanol	Pt	0,5 M H_2SO_4	oxidáció adszorpció kapcsolatának vizsgálata	T	9
metanol	Pt	1 N KOH 1 N H_2SO_4	adszorbeált molekula összetételének megállapítása	T, IE	33
metanol	Pt	0,5 M H_2SO_4	Cl^- hatása az adszorpcióra	IF	102
metanol	Pt,	1 N H_2SO_4	oxidáció vizsgálata	T, PD	47
metanol, hangyasav, formaldehid	Pt	0,05 – 0,5 M H_2SO_4	oxidációs reakció vizsgálata	T	84
metanol, hangyasav, formaldehid	Pt	0,05 – 0,5 M H_2SO_4	oxidáció vizsgálata	T	85
metanol, hangyasav	Pt	1 N H_2SO_4	a felület heterogenitásának tanulmányozása	PD	7
metanol, hangyasav, széndioxid	Pt	1 N H_2SO_4	oxidáció kinetikája	T	87
metanol, hangyasav, széndioxid	Pt	1 N H_2SO_4	oxidáció vizsgálata	T	86
metanol, hangyasav, formaldehid	Pt	0,5 M H_2SO_4	kén hatása az adszorpcióra	T, PD	96
metanol, butadién	Pt	1 N H_2SO_4	butadién és metanol együttes adszorpciójának vizsgálata	EE	77
metanol, butadién	Pt	1 N H_2SO_4	butadién hatása a metanol adszorpciójára	EE	71
metanol, formaldehid	Pt	0,5 M H_2SO_4	adszorbeált molekula oxidációjának vizsgálata	T	101
metanol, formaldehid, etanol	Pt	0,5 M H_2SO_4	felület heterogenitásának vizsgálata	T	138
metanol, hangyasav, formaldehid	Pt	N $HClO_4$	anionadszorpció	IF	150
hangyasav, metanol	Pt	0,5 M H_2SO_4	adszorpció és oxidáció tanulmányozása	IF	146
hangyasav	Pt	hangyasav	kinetikai vizsgálat	EE	12
hangyasav	Pt	1 M H_2SO_4	adszorpciós maradványok vizsgálata	PD	115
hangyasav	Pt	1 M H_2SO_4	oxidáció vizsgálata	PD	119
hangyasav	Pt	1 N NaOH	adszorpció potenciálfüggése	IF	68
hangyasav	Pt	1 N H_2SO_4	adszorpció kinetikájának vizsgálata	PD	24
hangyasav	Pt	1 N $HClO_4$	1 N		
hangyasav	Pt	1 N $HClO_4$	oxidáció vizsgálat	PD	13, 14
hangyasav	Pt	1 N H_2SO_4	adszorbeált molekula természetének felderítése	PD	23
hangyasav	Pt	1 N $HClO_4$	oxidáció és adszorpció vizsgálat	PD	108
hangyasav	Pt	0,5 M H_2SO_4 0,1 M NaOH	adszorpció és oxidáció vizsgálata	IF	142
hangyasav	Pt	0,5 M H_2SO_4	oxidáció közti termékeinek vizsgálata	PD	148

etanol	Pt	0,5 M H_2SO_4	oxidáció közti termékeinek vizsgálata	T	147
etanol	Pt	0,5 M H_2SO_4	adszorpció termékeinek vizsgálata	T	98
etanol	Pt	0,1 N NaOH 1 N H_2SO_4	az adszorbeált molekula sajátságainak vizsgálata	IF	65
glioxál	Pt	1 M $HClO_4$	molekula szerkezet és adszorpció kapcsolatának vizsgálata	T, PD	92
etilénglikol, acetonitril	Pt	1 N H_2SO_4	adszorpció nagy pozitív potenciálokon	T	55
n-propanol, propionsav	Pt	1 N $HClO_4$	adszorpció potenciálfüggésének vizsgálata	IF	125
i-propanol	Pt	1 N $HClO_4$	adszorpció potenciálfüggésének vizsgálata	IF	124
aceton	Pt	1 N $HClO_4$	adszorpció potenciálfüggésének vizsgálata	IF	123
alkoholok	Pt	1 N H_2SO_4	adszorbeált molekulák sajátságainak vizsgálata	IF	82
alkoholok	Cd	0,1 N KF	higannyal összehasonlítás, koncentráció függés	DC	81
alifás alkoholok	Pt	1 N H_2SO_4	molekula szerkezet hatása adszorpcióra és reakcióra	EE	44 26
telített alkoholok és aldehidek	Pt	1 N H_2SO_4	adszorpció során fellépő változások tanulmányozása	T	
alkoholok, savak	Pt	1 N H_2SO_4	adszorpció vizsgálata nagy pozitív potenciálokon	EE	78
alkoholok, karbonsavak	Pt	1 N H_2SO_4	adszorpció vizsgálata nagy pozitív potenciálokon	PD	58
dimetil-etinilkarbinol	Pt	1 N H_2SO_4	hidrogénezési reakció vizsgálata	T	51
ecetsav	Pt	1 N H_2SO_4	adszorpció vizsgálata nagy pozitív potenciálokon	PD	80
C_3-C_8 karbonsavak	Cu	1 M H_2SO_4	Cu leválás túlfeszültségének az elektroszorpció kapcsolatának vizsgálata	EE	105
alifás monokarbonsavak	Cu	1 M H_2SO_4	izoterma és potenciálfüggés	DC	99
oxálsav	Pt	1 N $HClO_4$	adszorpció potenciál és koncentráció függése	IF	127
fumársav	Pt	0,1 N H_2SO_4	koncentráció és potenciálfüggés	IF	63
maleinsav	Ni-Co-Fe Ni-Co	0,1 N H_2SO_4	adszorpció szerepe hidrogénezésben	DC	48
maleinsav, ecetsav, borostyánkősav	Pt	1 N $HClO_4$	adszorpció potenciál és koncentráció függése	IF	121
benzol és benzol származékok	Pt	1 N H_2SO_4	hidrogénezés vizsgálata	T	41
benzol	Pt	1 N H_2SO_4	nyomjelzős és elektrokémiai módszerek összehasonlítása	IF, T, PD	19
benzol, acetonitril, tiokarbamid	Pt	1 N H_2SO_4	adszorpció során fellépő dehidrogénezés	PD	93
fenol	Pt	1 M $HClO_4$	elektród reakcióinak inhibíciója fenollal	EE	6
fenol	Pt	1 M $HClO_4$	Br_2 és I_2 leválás inhibeálása fenollal	EE	91
fenol, ciklohexanol	Bi	0,1 N H_2SO_4	fenol és ciklohexanol összehasonlítása	DC	75
p-nitrofenol	Pt	1 N $HClO_4$	potenciál és koncentráció függés	IF	126

1. táblázat folytatása

Adszorptívum	Adszorbens	Közeg	Vizsgálat célja	Módszer*	Irodalom
anilin, fenol	Pb	0,1 N Na_2SO_4	koncentráció és potenciál függés	DC	69
benzol, toluol	Bi	0,1 N KF 1 N H_2SO_4	izoterma	DC	70
benzoesav	Au	0,1 M $HClO_4$	koncentráció és potenciál függés	DC	5
benzoesav, fenilecetsav, benzolszulfonsav	Pt	1 N $HClO_4$	potenciálfüggés	IF	129
fenilecetsav	Pt	1 N $HClO_4$	adszorpció és reakció kapcsolata	IF	122
1-naftol	Au	0,5 M H_2SO_4	oxidáció vizsgálata	EE	130
benzotriazol	Cu	1 N H_2SO_4	korróziós inhibitor vizsgálata	DC	116
tiokarbamid	Au	0,5 N Na_2SO_4 0,3 N H_2SO_4	adszorpciós izotermák felvétele	IF	15
aszkorbinsav	Pt	0,5 M H_2SO_4	oxidáció vizsgálata	EE	100
nitrogén tartalmú szerves vegyületek	Pt	1 N NaOH	piridin homológok vizsgálata	PD	620
dimetil-formamid	Pt	1 N H_2SO_4	Pt és dimetil-formamid kölcsönhatásának vizsgálata	T	50
etiléter	Pt	1 N H_2SO_4	adszorbeált molekula természetének vizsgálata	T	42
tiokarbamid, benzol, acetonitril, dimetil-szulfid	Pt	1 N H_2SO_4	adszorpció közben fellépő dehidrogénezés vizsgálata	PD	120
tiokarbamid	Pt	0,5 M H_2SO_4	potenciál és koncentráció függés	IF	139
tiokarbamid	Pt	0,5 M H_2SO_4	a felület heterogenitásának vizsgálata	IF	140
tiokarbamid	Au	0,5 M H_2SO_4	koncentráció és potenciál függés	IF	141
benzol, naftalin	Pt	0,05 M H_2SO_4	adszorpció vizsgálat nagy pozitív potenciálon	IF	135
benzol	Pt	0,05 M H_2SO_4	adszorpció vizsgálata nagy pozitív potenciálon	IF	136
glioxal	Pt	0,5 M H_2SO_4	a kemiszorbeált species szerkezetének vizsgálata	T	137
glikolsav	Pt	N $HClO_4$	koncentráció és potenciál függés	IF	132
glicin	Pt	N $HClO_4$	koncentráció és potenciál függés	IF	133

DC = differenciálkapacitás meghatározása útján
E = ellipszometria, optikai módszerek
IA = nyomjelzéses módszer; az adszorbensaktivitás mérése útján
IE = nyomjelzéses módszer; az elektród aktivitásának szakaszos mérése útján
IF = nyomjelzéses módszer; az elektród aktivitásának folyamatos mérése útján
IS = nyomjelzéses módszer; az oldataktivitás mérése útján
PD = potenciodinamikus
T = töltésgörbék felvétele útján; galvanoszatikus módszer
EE = összetett elektrokémiai módszerek

Ennek ellenére a nemesfémeken lejátszódó adszorpciós jelenségek egyik legelterjedtebb értelmezési módja a Bockris—Devanathan—Müller-féle elméleten alapszik [3], amely az adszorpciós folyamatot a szerves molekula és a víz között fellépő konkurrens adszorpcióként tárgyalja, s a szervesanyag adszorpció potenciálfüggését a víz adszorpciójának potenciálfüggésére, illetve a víz dipólusok és az organikus molekula képezte dipólusok kölcsönhatására vezeti vissza. Az elmélet, illetve az ehhez tartozó modell helyességét az utóbbi időben még a higany elektródon lejátszódó adszorpciós folyamatok esetében is többen kétségbe vonják [4].

FRUMKIN és munkatársai a szerves molekulák adszorpcióját a nemesfémeken bekövetkező hidrogén és oxigén adszorpció oldaláról közelítették meg [2]. Véleményük szerint a hidrogén és az oxigén potenciálfüggő adszorpciója szabja meg a szerves anyagok egyensúlyi adszorpcióját, azaz az elektród potenciáltól függően a vízből képződő hidrogén vagy az oxigén szerepét kell figyelembe venni. Ez az elképzelés sok vonatkozásban helytállónak bizonyul, de az egyensúllyal kapcsolatos feltételezés már vitatható. Általános kísérleti megfigyelés, hogy az oxigén adszorpciója során a szerves anyagok, de az ionok adszorpciója is lecsökken. A csökkenés azonban nem magyarázható az oxigén egyensúlyi adszorpciójával, mert arra vonatkozóan teljesen egységes álláspont uralkodik, hogy az oxigén adszorpció csak legfeljebb igen szűk potenciál intervallumban tekinthető reverzibilisnek. Feltehetjük, hogy az oxigén adszorpciója befolyásolja más komponensek adszorpcióját, de ha az előbbi irreverzibilis, akkor az egész folyamatot sem tekinthetjük reverzibilisnek. Másik ellenvetés lehet az is, hogy sokszor olyan potenciálokon is jelentősen csökken a szerves molekula adszorpciója, amelyeken számottevő oxigén adszorpcióról még nem beszélhetünk.

A hidrogén adszorpciójánál a reverzibilitás megvalósul ugyan, de — mint később látni fogjuk — előzetesen adszorbeált szerves molekulák kiszorítása sokszor nem valósítható meg a hidrogén adszorpció növelésével.

A fentiekből kitűnik, hogy a pillanatnyilag leginkább elfogadott magyarázatok, elméletek erősen vitathatók. A kísérleti eredmények viszont — legalábbis azok, amelyeket az elméletek alátámasztására használnak fel — látszólag — legalábbis kvalitatíve — összhangban állnak az elméletekkel.

Az adszorbeált mennyiség potenciálfüggésére platina elektródon is — a higanyhoz hasonlóan — harang alakú görbéket kapnak, melynek maximuma az elképzelések szerint a töltés nulla ponton van. A görbék pontos alakjára, a maximumok helyzetére vonatkozóan a különböző szerzők véleménye — ugyanazon anyagnál — rendkívül eltérő.

Nem hozhatók azonban összhangba az említett elméletek azokkal a megfigyelésekkel, amelyek arról tanúskodnak, hogy az adszorpció során a szerves molekulák mélyreható változást szenvednek. Jóllehet, például metanol esetében már régóta ismeretes, hogy adszorpciója erőteljes irreverzibilis dehidro-

géneződéssel jár együtt, mégis rendkívül sokáig fenntartotta magát az az elképzelés, hogy ha korlátozott mértékben is, de fennáll valamilyen formában az egyensúly az adszorpciós és folyadékfázis között.

Megítélésünk szerint a félreértésekre vagy helytelen értelmezésre elsősorban az adott okot, hogy az adszorpciós egyensúlyt általában csak az adszorpció oldaláról közelítették meg, s nem foglalkoztak eléggé a deszorpciós folyamatokkal, a reverzibilitás kérdéseivel.

A termodinamikai megfontolásoknál figyelmen kívül maradt, hogy az esetek többségében a vizsgált rendszer instabil, s a termodinamikailag lehetséges átalakulások száma a potenciálváltoztatással szintén változik.

A nemesfémek katalizátorként való felhasználását éppen az teszi lehetővé, hogy a termodinamikailag lehetséges átalakulások sebességét megnövelik, mégpedig adszorpciós hatások eredményeként.

A szerves anyagok adszorpciójának vizsgálatával kapcsolatos saját munkáink kiindulási feltevése az volt, hogy a nemesfém-elektrolit rendszerbe juttatott szerves anyaggal az adszorpció során és után a molekulán levő funkciós csoportok mineműségétől és az elektród-potenciál nagyságától függő változások következnek be. Ez a feltevés talán triviálisnak tűnik, ha a katalízis hasonló jelenségeire gondolunk, de nekünk ezeket a lehetőségeket gyakran figyelmen kívül hagyó elméletekkel kellett szembenéznünk, s a feltevést konkrét példákon igazolni is kellett.

Munkánk során az alábbi főbb vegyület-csoportok egy vagy több képviselőjének adszorpcióját tanulmányoztuk.

1. Telített alifás savak	ecetsav, propionsav borostyánkősav, oxálsav
2. Telítetlen savak	maleinsav, fumársav
3. Aromás vegyületek	benzoesav, benzolszulfosav, fenilecetsav, p-nitro—fenol
4. Alifás alkoholok	n-propanol, i-propanol metanol
5. Oxo vegyület	aceton

Adszorbeált szerves molekulák mozgékonyságának, az adszorpció reverzibilitásának vizsgálata

Az adszorpciós egyensúly kérdéseit az adszorbeált molekulák mozgékonyságának oldaláról kíséreltük megközelíteni; lényegében a deszorpció folyamatának tanulmányozását tűztük ki célul. A deszorpció sebességek nagyságának, nagyságrendjének ismeretében fogalmat alkothatunk a különböző egyensúlyi mérések megbízhatóságáról, az adszorpciós folyamattal párhuzamosan lejátszódó, illetve azt követő zavaró mellékreakciók szerepéről.

A nyomjelzős technika ezeknél a vizsgálatoknál is jól használható módszernek bizonyul. Lényegében kétféle eljárás alkalmazására került sor. A deszorpciós folyamatot kísérleteink egyik csoportjában a felületen adszorbeált jelzett és az oldatban levő jelzetlen adszorptívum kicserélésével vizsgáltuk. Ezekben a kísérletekben úgy jártunk el, hogy egy adott potenciálon megvártuk, míg a jelzett komponens bevitele után a percenkénti beütésszám már nem változott. Ezután az oldathoz nagy feleslegben inaktív komponenst adtunk. Értelemszerűen a deszorpciósebességet a felületről származó percenkénti beütésszám változása adja meg.

A deszorpció vizsgálatát fordított irányban is elvégeztük. Ez a módszer akkor alkalmazható jól, ha a deszorpciósebesség várhatóan kicsi. Ekkor inaktív adszorptívum jelenlétében állítottuk be az elektród potenciálját, s megfelelő várakozási idő után az oldatot kicseréltük, a cellát kimostuk, s ezután a jelzett adszorptívumot tartalmazó oldatot vittük a cellába. (A metodikai kérdések részletesebb tárgyalását illetően [121], [127], [131]-re hivatkozunk.)

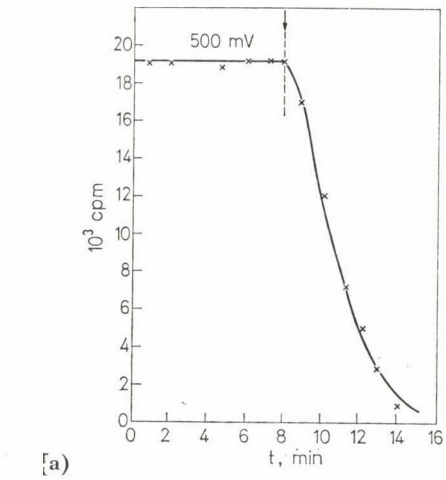
Az adszorbeált molekula mozgékonyságáról tulajdonképpen csak abban az esetben szerezhetünk megbízható információt, ha meg tudjuk akadályozni — ha ez egyáltalán lehetséges — a szóban forgó anyagot fogyasztó bármilyen reakció lejátszódását és a platina—víz rendszerben a potenciáltól függő hidrogén illetve oxigén adszorpció esetleges zavaró hatását. Erre remény leginkább az ún. „kettős réteg tartományban", azaz 300—600 mV közötti potenciálokon van. A csere vizsgálatokat ezért általában ebben a potenciálintervallumban kezdtük, s csak ezután kerülhetett sor a potenciál változtatására.

A különböző anyagokkal végzett kísérletek eredményeit az 1. a—m) ábrákon mutatjuk be. A kísérleti eredményekből már az első pillantásra szembetűnik, hogy csak az ecetsav, borostyánkősav és az oxálsav esetében tapasztalható viszonylag gyors csere, illetve deszorpció, míg a többi esetben a kettős réteg tartományban a deszorpciósebesség rendkívül kicsi, illetve még viszonylag hosszú várakozás esetén sem tapasztalható változás az adszorbeált mennyiségben.

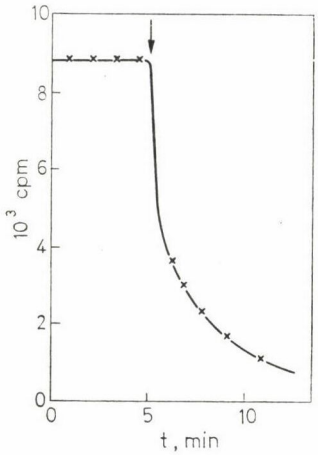
A potenciál változtatásának hatására bekövetkező jelenségek a vegyületek e csoportjánál bizonyos mértékig függnek a vizsgált vegyület minőségétől.

Az első csoport esetén az adszorbeált molekula mozgékonysága alapján nincs okunk kételkedni abban, hogy jól definiált egyensúlyi állapot valósítható meg, tehát az adszorpciót első közelítésben reverzibilisnek tekinthetjük.

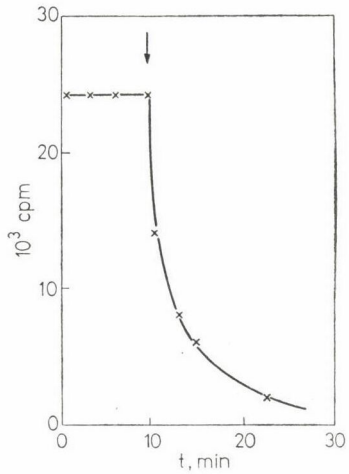
A második csoportban szereplő anyagoknál a kis, illetve elhanyagolható deszorpciósebességek alapján viszont, ha a reverzibilitás elvi lehetőségét nem is lehet kizárni, arra lehet következtetni, hogy ha létezik is egyensúly, az adszorbeált molekulával bekövetkező bármilyen, nagyon lassú irreverzibilis reakció (oxidáció, redukció stb.) az egyensúlyt jelentős mértékben megbolygathatja. Ezt egy igen egyszerű példán jól lehet szemléltetni. Az adszorpciós


500 mV
10^3 cpm
t, min

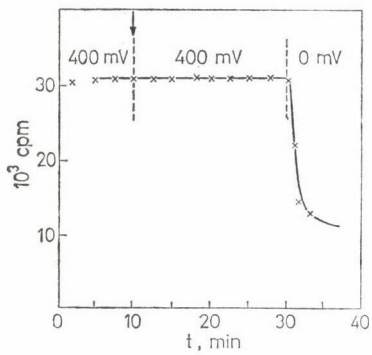
a)


10^3 cpm
t, min

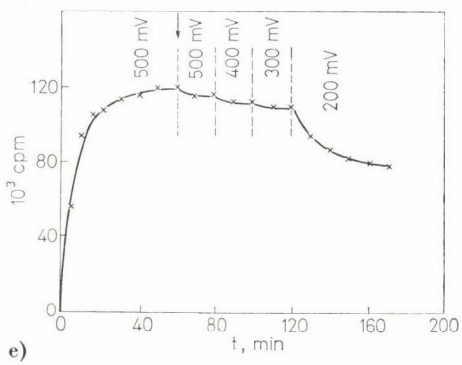
b)


10^3 cpm
t, min

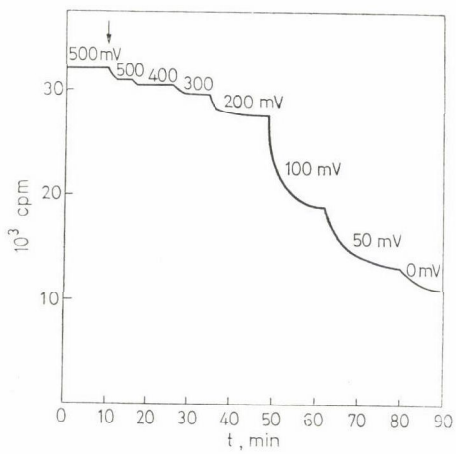
c)


400 mV
400 mV
0 mV
10^3 cpm
t, min

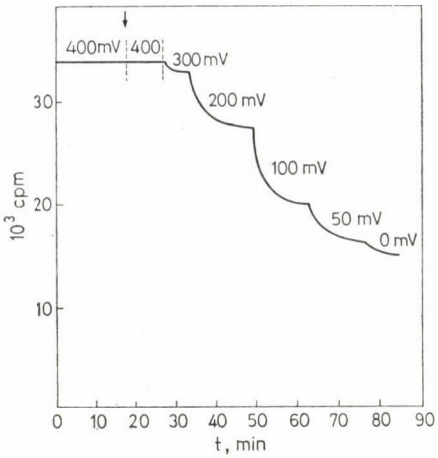
d)


500 mV
500 mV
400 mV
300 mV
200 mV
10^3 cpm
t, min

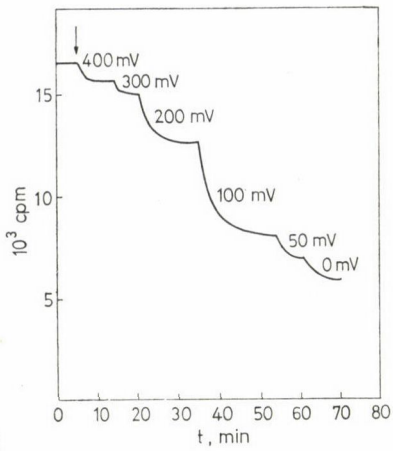
e)


500 mV
500
400
300
200 mV
100 mV
50 mV
0 mV
10^3 cpm
t, min

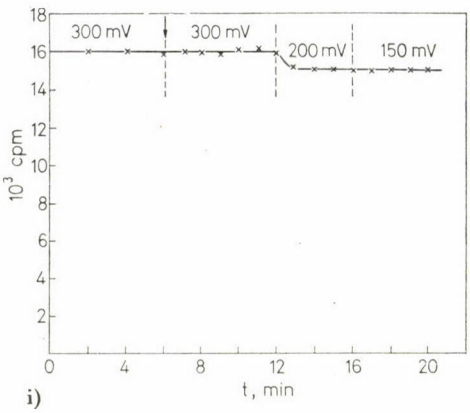
f)


400mV
400
300 mV
200 mV
100 mV
50 mV
0 mV
10^3 cpm
t, min

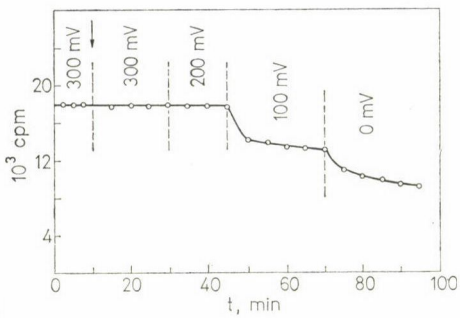
g)


400 mV
300 mV
200 mV
100 mV
50 mV
0 mV
10^3 cpm
t, min

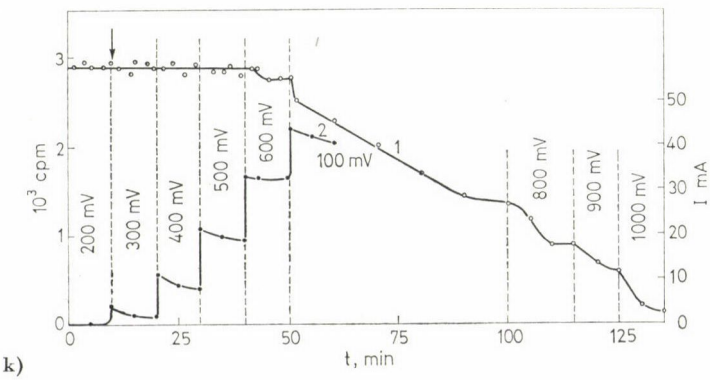
h)


300 mV
300 mV
200 mV
150 mV
10^3 cpm
t, min

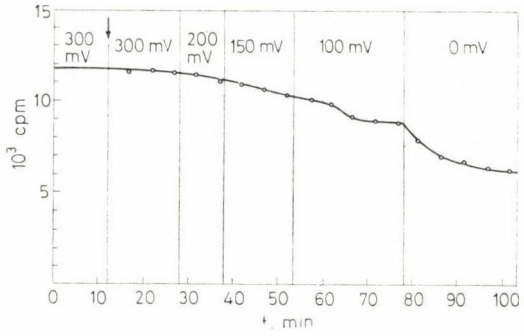
i)


300 mV
300 mV
200 mV
100 mV
0 mV
10^3 cpm
t, min

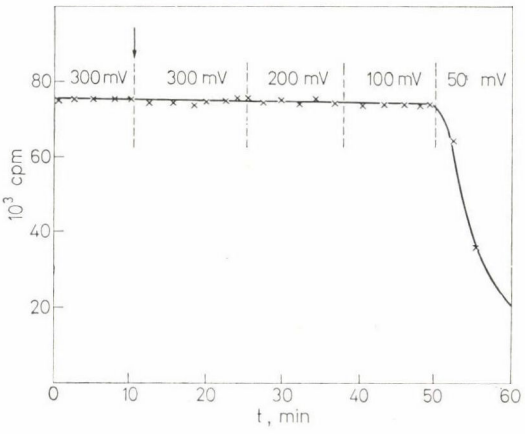
j)


200 mV
300 mV
400 mV
500 mV
600 mV
100 mV
800 mV
900 mV
1000 mV
10^3 cpm
I mA
t, min

k)



l)



m)

1. ábra. Cserélődés vizsgálata jelzett anyag adszorpciója esetén. Az inaktív komponens hozzáadása a nyíllal jelzett időpontban történt. a) ecetsav; b) borostyánkősav; c) oxálsav; d) maleinsav; e) fumársav; f) fenilecetsav; g) benzoesav; h) benzol szulfonsav; i) p-nitrofenol; j) n-propanol; k) i-propanol; l) metanol; m) aceton

egyensúlyra $\left(\frac{d\theta}{dt} = 0\right)$ a

$$k_a c(1 - \theta) - k_d \theta = 0$$

összefüggés érvényes, ahol θ a borítottság, c a koncentráció, t az idő, k_a, ill. k_d az ad-, illetve deszorpciós folyamat sebességi állandója. Abban az esetben, ha az adszorbeált molekula valamilyen irreverzibilis reakcióval is eltávozhat a felületről és a reakciósebesség arányos a borítottsággal, a

$$k_a c(1 - \theta) - k_d \theta - k_r \theta = 0$$

összefüggés érvényes a stacionárius állapotra. Az egyensúlyi θ_e és a stacionárius borítottságra (θ_s) tehát a

$$\theta_e = \frac{\frac{k_a}{k_d} c}{1 + \frac{k_a}{k_d} c}$$

$$\theta_s = \frac{\frac{k_a}{k_d + k_r} c}{1 + \frac{k_a}{k_d + k_r} c}$$

összefüggések lesznek érvényesek. A két összefüggés alakja tökéletesen megegyezik, θ és c mérése alapján egyértelműen arra lehet következtetni, hogy az adszorpciót Langmuir-izotermával lehet leírni. Mindaddig, míg $k_r \ll k_d$, $\theta_e \sim \theta_s$ s az összetartozó θ — c értékpárok az egyensúlynak felelnek meg. $k_d < k_r$ esetén θ_e és θ_s között jelentős különbségek vannak.

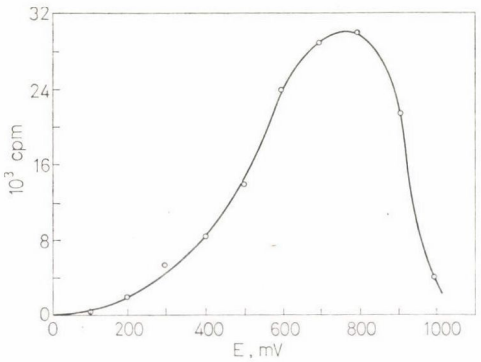
A szóban forgó esetekben kísérleteink tanúsága szerint k_d gyakorlatilag nulla. Ha mégis valamilyen kicsi értéket tulajdonítanánk k_d-nek, akkor az egyensúly feltételezéséhez még azt is bizonyítani kellene, hogy az adszorbeált molekulákkal semmiféle, a feltételezett deszorpciósebességgel összemérhető vagy nagyobb sebességű reakció nem játszódhat le. Tekintettel arra, hogy a nemesfém elektródon a különböző átalakulások lehetőségére a felhalmozott sokirányú kísérleti tapasztalatok alapján számítani lehet, a fenti megfontolások figyelembevétele elengedhetetlennek látszik.

Az egyensúlyi adszorpciós izotermákkal operáló szerzők többnyire nem fordítottak figyelmet erre a körülményre, sőt termodinamikai következtetéseket vontak le az adszorpciós mérésekből (egyensúlyi állandók, adszorpciós hők stb. kiszámítása). Azt talán nem is kell külön kiemelni, hogy olyan esetekben, amikor már jól mérhető sebességgel lejátszódó reakciókról van szó, az adszorpciós egyensúly „előegyensúlyként" való kezelését semmiképpen sem lehet elfogadni kis deszorpció-sebességek esetén.

A vázolt gondolatmenet arra az esetre vonatkozik, ha valamilyen kis deszorpciósebesség létezése mellett foglalunk állást. Az általunk vizsgált esetek jelentős részénél, mint ezt más szerzők újabb kísérleti eredményei is alátámasztják [68], [57], [63], még többórás várakozás után sem lehet cserélődést tapasztalni — legalábbis bizonyos potenciálokon — tehát az adszorpciót irreverzibilisnek kell tekinteni.

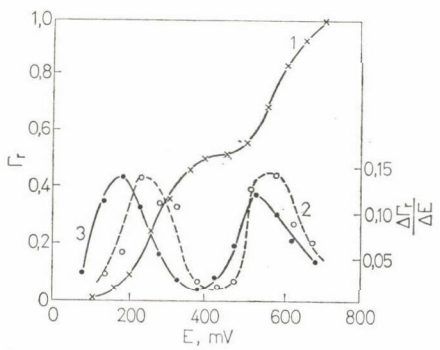
Alifás telített karbonsavak reverzibilis adszorpciója

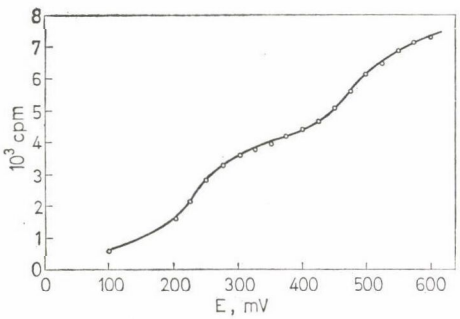
Ecetsav, propionsav, oxálsav és borostyánkősav adszorpciója jelentős mértékben hasonlít az anionok (HSO_4^- és Cl^-) adszorpciójára. Ez — a már említett reverzibilitáson kívül — elsősorban az adszorpció potenciál függésében nyilvánul meg. Az adszorpció potenciálfüggésére jellemző görbék a 2. ábrán látható alakot öltik. (Az oxálsav nagy potizív potenciálokon már jelentős sebességgel oxidálódik.)



2. ábra. Telített karbonsavak adszorpciója potenciálfüggésének sematikus ábrázolása

A szerves anyag adszorpciójának 700—800 mV felett tapasztalható csökkenése az oxigén adszorpciójával kapcsolatos, 700—800 mV-nál negatívabb potenciálokon kis potenciál léptékben felvett görbéken az ionadszorpciónál tapasztalt jellegzetes lépcsős szakaszok jelennek meg, mint ezt az ecetsav és oxálsav esetében a 3a, b) ábrákon mutatjuk be. (A továbbiakban elsősorban az ecetsav és oxálsav esetében tapasztalt jelenségeket tárgyaljuk.) Az ecetsav esetében a Γ_r és $\Delta\Gamma_r/\Delta E$ görbék mellett a Cl^- ionokra vonatkozó $\Delta\Gamma_r/\Delta E$



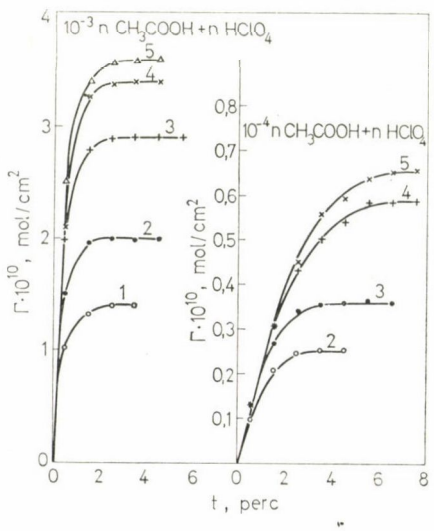


3. ábra. 800 mV alatti lépcsős görbe ecetsav (a) és oxálsav (b) esetén. (a) 1. Γ_r; 2. $\Delta\Gamma_r/\Delta E$ $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l ecetsav koncentráció esetén; 3. $\Delta\Gamma_r/\Delta E$ Cl^- ionok esetében

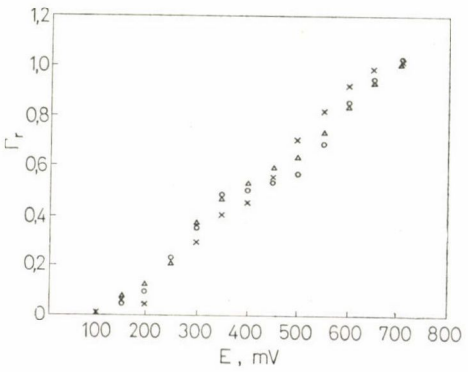
görbét is feltüntettük a hasonlóság szemléltetésének kedvéért. A két $\Delta\Gamma_r/\Delta E$ görbe között az eltérés elsősorban a csúcsok helyénél tapasztalható, azaz az ionadszorpcióra érvényesnek talált egyenlet [13] érvényességét ecetsav esetén is feltételezve, csak a csúcsok helyére jellemző E_{01} és E_{02} értékek különbözőek a két adszorptívum esetén. Több független mérés összehasonlításából azonban kitűnik, hogy a csúcsok helyzetének megállapítása a jelentős szórások miatt nagyon bizonytalan. A méréseket nagymértékben nehezíti az, hogy az ecetsav elég gyengén adszorbeálódik, s így még kis koncentrációban jelenlevő szennyezések pl. ionok is kiszoríthatják a felületről. Az adszorpciós folyamat sebességét többnyire a diffúzió szabja meg, ezért független az elektród potenciál nagyságától, és viszonylag gyorsan beáll az adszorpciós egyensúly, amint ez az ecetsav esetében a 4. ábrán látszik. Az ecetsav és az anion adszorpciója között fennálló hasonlóságot támasztja alá az a tény is, hogy a különböző koncentrációknál meghatározott $\Gamma_r - E$ görbék egymáshoz igen közel esnek, mint ezt az 5. ábra is mutatja. Oxálsav esetében ez az összefüggés már nem érvényes. Ez részben a 200 mV alatt fellépő irreverzibilis adszorpciónak s a 600—700 mV-on bekövetkező oxidációnak tulajdonítható.

Az anionokkal tapasztalható konkurrens adszorpció azt tanúsítja, hogy lényegében hasonló mértékű erőhatások játszanak szerepet az adszorpcióban, mint az ionoknál, s az adszorpció ugyanazokon az adszorpciós helyeken játszódik le mindkét esetben.

A viszonylag gyengén adszorbeálódó kénsav kiszorító hatását mutatják a 2. és 3. táblázat adatai ecetsav és oxálsav esetében.



4. ábra. Az adszorpciós egyensúly beállása különböző potenciálokon. 1. 400 mV; 2. 500 mV; 3. 600 mV; 4. 700 mV; 5. 800 mV



5. ábra. Γ_r függése a potenciáltól különböző ecetsav koncentrációknál. Δ 5 · 10⁻⁵ mol/l; x 5 · 10⁻³ mol/l; ~ 10⁻² mol/l

2. táblázat

Kénsav hatása az ecetsavadszorpcióra

$c_{ecetsav}$ 10^{-3} mol/l, E = 600 mV	
$c_{kénsav}$ mol/l	Γ 10^{10} mol/cm^2
0	2,90
$5 \cdot 10^{-5}$	2,40
$5 \cdot 10^{-3}$	2,00
$5 \cdot 10^{-2}$	0,95
$5 \cdot 10^{-1}$	0,31

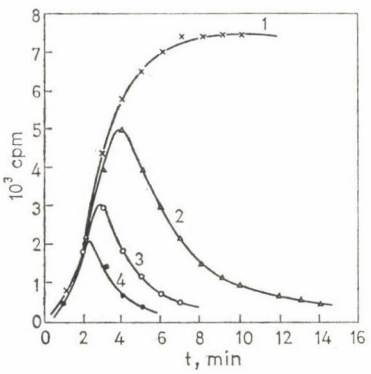
3. táblázat

Kénsav hatása az oxálsavadszorpcióra

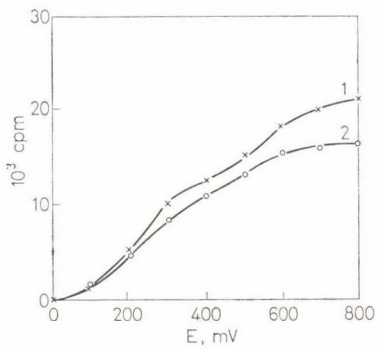
$c_{oxálsav}$ 10^{-3} mol/l, E = 600 mV	
$c_{kénsav}$ mol/l	Γ 10^{10} mol/cm^2
0	6,6
$5 \cdot 10^{-3}$	6,4
$5 \cdot 10^{-2}$	5,7
$8 \cdot 10^{-1}$	4,4
2,5	3,2

Az oxálsavnál a hatás lényegesen kisebb, mint az ecetsavnál, azaz az előbbi adszorpciója feltehetően „erősebb" mint az utóbbié. A Cl^- ionok jelenlétében az alifás savak adszorpciója jelentős mértékben lecsökken még akkor is, ha a Cl^- ionok koncentrációja több nagyságrenddel kisebb, mint az alifás savé. Az adszorbeált oxálsav mennyiségének időbeli változását mutatja be a 6. ábrán látható görbesor, ha a jelzett oxálsav és a Cl^--ionok adszorpciója egyidejűleg következik be. A jelenség hasonló az ionok (HSO_4^- és Cl^-) konkurrens adszorpciójánál tapasztaltakhoz.

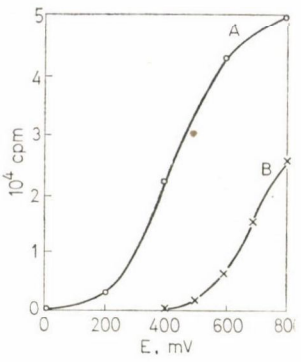
Természetesen az ellenkező irányú hatás is megfigyelhető, ha a szerves savat igen nagy feleslegben alkalmazzuk. A Cl^- ion adszorpciójának potenciál függését mutatjuk be a 7. ábrán ecetsav nagy feleslegének jelenlétében. Az ábrából látható, hogy még azokon a potenciálokon is csak 15—20%-kal csökken a Cl^- ionok adszorpciója az eredeti értékhez képest, ahol az ecetsav adszorpciója a legnagyobb, jóllehet több nagyságrenddel nagyobb a bemért ecetsav koncentrációja, mint a sósavé. A kationok kiszorító hatását a Tl^+,



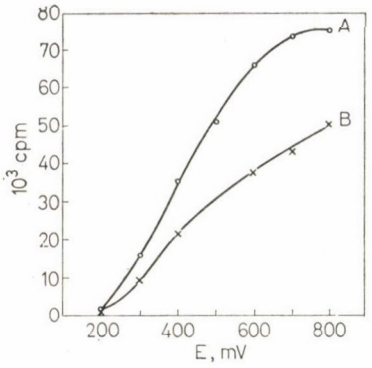
6. ábra. Oxálsav és Cl^--ion egyidejű adszorpciójának vizsgálata. $c_{oxálsav} = 3 \cdot 10^{-4}$ mol/l; c_{HCl} = 1) 0; 2) $2 \cdot 10^{-4}$; 3) $4 \cdot 10^{-4}$; 4) $6 \cdot 10^{-4}$ mol/l



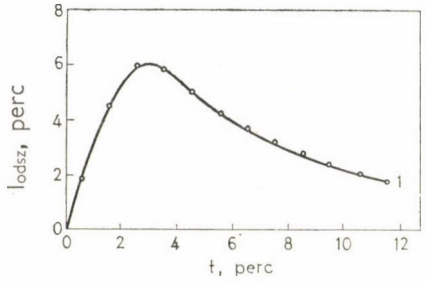
7. ábra. Ecetsav hatása a Cl^--ionok adszorpciójára. 2) $c_{ecetsav} = 10^{-1} + c_{Cl^-} = 2 \cdot 10^{-4}$ mol/l. 1) $c_{Cl^-} = 2 \cdot 10^{-4}$ mol/l



8. ábra. Tl^+-ion hatása az ecetsav adszorpciójára. A) 10^{-4} mol/l ecetsav; B) 10^{-4} mol/l ecetsav + 10^{-3} mol/l $TlClO_4$



9. ábra. Cd^+-ion hatása az ecetsav adszorpciójára. A) 10^{-4} mol/l ecetsav; B) 10^{-4} mol/l ecetsav + 10^{-3} mol/l $Cd(ClO_4)_2$



10. ábra. Maleinsav hatása a borostyánkősav adszorpciójára. $c_{borostyánkősav} = 10^{-4}$; $c_{maleinsav} = 10^{-4}$ mol/l

illetve Cd^{2+} és ecetsav konkurrens adszorpciója esetében vizsgáltuk. Mint a 8. és 9. ábrákból látszik, az ecetsav adszorpciójának mértékét mindkét ion jelenléte, illetve adszorpciója befolyásolja, de az adszorpció potenciál-függésének jellege változatlan marad.

Adszorpciós kiszorító hatást természetesen nemcsak az ionok gyakorolnak. A borostyánkősav—maleinsav pár esetében jól észlelhető a telítetlen vegyület kiszorító hatása, mint ez a 10. ábrán is látszik. A gyakorlatilag irreverzibilisen adszorbeálódó vegyületek kiszorító hatása — érthetően — már igen kis koncentrációknál is tapasztalható.

A bemutatott példákból arra a gyakorlatilag fontos következtetésre lehet jutni, hogy a különböző egyszerű alifás savak adszorpciójának vizsgálatát az esetlegesen jelenlevő szennyezések jelentős mértékben megnehezítik, s ez lehet az egyik oka a különböző eredmények között tapasztalható eltéréseknek. Tekintettel arra, hogy valamilyen elektrolit mindenfajta elektrokémiai adszorpciós vizsgálatnál jelen van, a gyengén adszorbeálódó szerves molekulák adszorpciójának mértékére, potenciálfüggésére semmiféle általános jellegű

kijelentést nem lehet tenni. A fenti kísérleti eredmények alapján azonban biztonsággal állíthatjuk, hogy már a szóban forgó vegyületeknél sem tekinthető az adszorpció egyszerűen a víz és a szerves molekula között fellépő konkurrens folyamatnak.

Az oldatban jelenlevő ionok koncentrációjuktól és adszorpciós „erősségüktől" függően jelentős mértékben beleszólhatnak az adszorpciós egyensúly kialakításába. A bemutatott mérési eredmények N $HClO_4$ alapoldatban tapasztalt jelenségekre vonatkoznak, s bár a ClO_4^- ionok specifikus adszorpciója feltehetően gyenge, figyelmen kívül hagyása hiba volna. Ennek megfelelően minden kijelentésünk érvényességét csak a vizsgált esetre lehet fenntartani. Ebből következik az is, hogy különböző alapelektrolitok alkalmazása esetén kapott eredmények összehasonlításának jogossága kétségbevonható, illetve csak a már említett korlátok figyelembevételével lehet kísérletet tenni az összehasonlításra.

A bemutatott kísérleti megfigyelések mindenesetre azt tanúsítják, hogy az ionok és a vizsgált szerves savak adszorpciójában valószínűleg nincsenek jelentős minőségi különbségek.

Az egyszerű savak ilyen viselkedése ellentétben látszik állni a telített szénhidrogének, metán, etán, propán adszorpciójára vonatkozó irodalmi adatokkal [1], [2]. Mint GILMAN vizsgálataiból kitűnik, ezeknél a vegyületeknél, ha viszonylag lassan is, de bekövetkezik az adszorpció a platina/elektrolit határfelületen, amely méghozzá — feltehetően — a C—H kötés hasadásával, illetve az alapvegyület további oxidációjával jár. Az adszorpció potenciálfüggésének jellege sokkal inkább a telítetlen vegyületek adszorpciójára emlékeztet, mint az általunk bemutatott példákra.

Az ellentmondás feloldására önként kínálkozik az a feltevés, hogy az általunk tapasztalt potenciálfüggés okaként a funkciós csoport, a karboxil csoport viselkedését jelöljük meg. Tekintettel arra, hogy az adszorbeált ecetsav vagy propionsav molekulák lecserélhetők a felületről, átalakulásuk, bomlásuk nyilván nem következik be. Ez úgy képzelhető el, hogy a felület és az alkil csoport között kapcsolat, érintkezés, és így kölcsönhatás sincs. Az a következtetés, hogy az adszorpciós kötés a karboxilcsoporton keresztül valósul meg, így kényszerítő erejű. Az adszorbeált molekulák ezek szerint az adszorbens síkjára merőlegesen helyezkednek el. Ezzel már az ionadszorpcióval való hasonlóság is magyarázható. Függetlenül attól, hogy a határrétegben a karbonsav disszociáció milyen mértékű, a COOH-csoporton levő oxigénnek a felülethez való kapcsolódását biztosíthatják. (A specifikus adszorpcióban az ionoknál sem az ion töltése játssza az elsődleges szerepet.) Természetesen nem zárhatjuk ki annak lehetőségét sem, hogy az adszorbeált forma a sav ionizált alakja. A kérdés eldöntésére nem látunk lehetőséget. Mindenesetre az adszorpcióban a karboxil csoport ionos poláris jellege dominál. Arra vonatkozóan, hogy milyen nagy szerepet játszik a COOH csoport a telített vegyü-

letek adszorpciós sajátságainak kialakulásában a glikolsav és glicin adszorpciójának vizsgálata során kapott eredmények is alátámasztják [132], [133]. E vegyületekben a karboxilcsoporton kívül —OH, illetve NH_2 csoport is van. Ennek ellenére adszorpciójuk potenciálfüggése hasonló az ecetsavéhoz. Mindkét esetben reverzibilis adszorpcióról van szó, tehát a glikolsav esetében sem tapasztalható az alkoholok adszorpciójára jellemző nagyfokú irreverzibilitás. Ezért fel kell tételeznünk, hogy az alkoholos hidroxilcsoportot tartalmazó szénatom nem érintkezik a platina felületével. A glicin esetében az anionos jellegű adszorpciós sajátság azért meglepő, mert — mivel erősen savas oldatban történtek a vizsgálatok — a glicin $^+H_3N—CH_2—COOH$ kationok formájában van jelen az oldatban. A karboxil csoportok hatása ezek szerint még az elektrosztatikus kölcsönhatások ellenére is érvényesül.

A funkciós csoport szerepe tehát már ezeknél az egyszerű példáknál is eléggé szembetűnő. Hangsúlyozni kell azonban, hogy a —COOH csoport viszonylagos kémiai stabilitása miatt az adszorbeált molekulán nem következik be mélyreható változás. Ez a viszonylagos stabilitás csak az általunk vizsgált potenciálintervallumban tapasztalható. Nagy pozitív potenciálokon a —COOH csoporttal is mélyreható változások történnek (pl. Kolbe-reakció).

Erős kemiszorpcióval adszorbeálódó vegyületek

Ezen vegyületek adszorpciójánál nem csupán az adszorbeált molekulák csekély mozgékonysága miatt merülhet fel a kétség az adszorpció reverzibilitását illetően, hanem amiatt is, hogy a potenciálváltoztatás irányától függően jelentős eltérések tapasztalhatók az adszorpció potenciálfüggését leíró görbék között.

Ellentétben az előző részben tárgyalt vegyületek viselkedésével, az adszorpciós folyamat időben rendkívül elnyújtott, s a sebesség a legtöbb esetben függ a potenciáltól is.

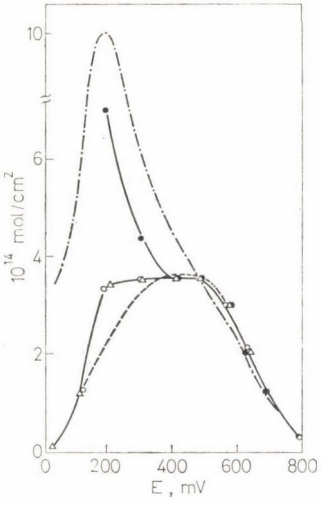
Az adszorpciós folyamat lassúsága — amelyet a priori heterogenitással vagy indukált heterogenitással magyaráznak egyes szerzők — az egyensúlyi mérések lehetőségét is kétségessé teszi még abban az esetben is, ha minden egyéb bonyodalomtól eltekintünk.

Számos esetben a különböző szerzők eltérő eredményei azzal magyarázhatók, hogy az egyensúly beállására fordított várakozási idők eltérőek. A hosszú várakozások miatt a szennyezések zavaró hatása jelentőssé válhat, bármilyen kis koncentrációban is vannak azok jelen. Az adszorpció sebességének az adszorptívum koncentrációjának növelésével történő befolyásolását legtöbb esetben méréstechnikai okok miatt nem lehet megvalósítani, s egyébként is, ha az adszorpció koncentrációfüggésére vagyunk kíváncsiak, ez az út nem járható.

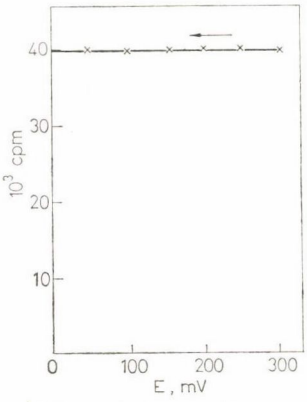
Az elmondott nehézségek és az azokból fakadó ellentmondások legjobban az alkoholok adszorpciója kapcsán világlanak ki, így először ezzel foglalkozunk.

A metanol adszorpcióját számos módszerrel több szerző is vizsgálta s igen eltérő véleményekre jutottak, amit az adszorpció potenciálfüggésére kapott különböző görbék a 11. ábrán jól szemléltetnek.

A különböző szerzők által nyomjelzős technikával kapott eredmények eltérésének okait nemrégiben KAZARINOV és munkatársai behatóan elemezték [134], s kimutatták, hogy feloldhatók azok az ellentmondások is, amelyek a tisztán elektrokémiai mérések és a nyomjelzős mérések között hosszú ideig fennálltak.



11. ábra. Metanol adszorpciójának potenciálfüggése különböző szerzők szerint. ○, △, - - -, ····· [57]; ● [95]



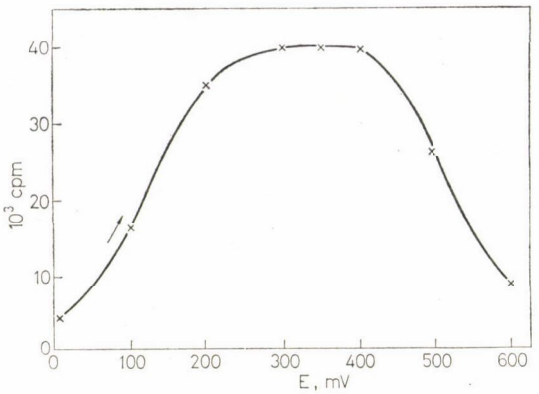
12. ábra. Metanol adszorpció potenciálfüggése 300 mV-ról kiindulva. $c = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l

Saját álláspontunkat az alábbiak figyelembevételével alakítottuk ki.

1. Az adszorbeált metanol cserélődésére vonatkozó saját kísérleteink és az irodalomból származó egyéb adatok egyértelműen tanúsítják [57] [83], hogy 300—400 mV körüli potenciálokon az adszorbeált metanol teljes mennyisége irreverzibilisen kötődik a felülethez, és az adszorpció során mélyreható változás történik a molekulával.

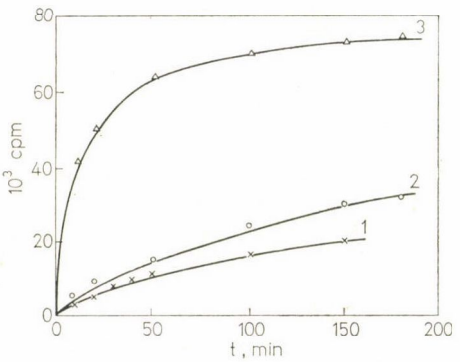
2. Az egyszer már adszorbeálódott metanol csak oxidációval távolítható el, s méréseink tanúsága szerint az adszorpció potenciálfüggése 300 mV-ról kiindulva a 12. ábrán látható alakú lesz, azaz az adszorpció mértéke a vizsgált intervallumban nem függ a potenciáltól mindaddig, míg további oxidációval nem kell számolni.

3. Az irreverzibilitás miatt az adszorpciónak függetlennek kell lennie a koncentrációtól.



13. ábra. Metanoladszorpció potenciálfüggése 0 mV-ról kiindulva. $c = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l

Abban az esetben, ha 0 mV-ról indulunk ki és az adszorpciós „egyensúly" elérésére egy-egy potenciálon 1—2 órát várunk, a potenciálfüggés alakja a 13. ábrán látható lesz. A jelenség egyik valószínű okát a 14. ábrán bemutatott kísérleti eredmények szolgáltatják. Az ábra az adszorpció időbeli változását mutatja be 0, 100 és 300 mV-os potenciálokon 10^{-2} mol/l metanol koncentrációnál.



14. ábra. Metanoladszorpció időbeli változása 1. 0; 2. 100; 3. 300 mV-on. $c = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l

Az ábrából látszik, hogy 0 és 100 mV-on még 2,5—3 órás várakozás után sem állandósul a percenkénti beütésszám, tehát valószínű, hogy az adszorpció potenciálfüggésében az adszorpció sebességének közvetett vagy közvetlen potenciálfüggése tükröződik.

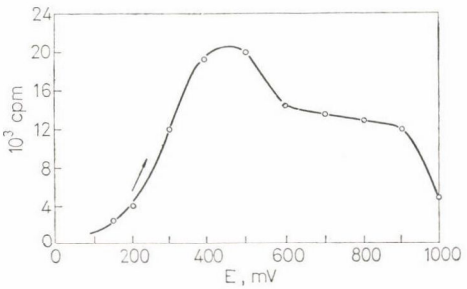
A metanollal kapcsolatban nem tűztük ki célul a rendszer alaposabb vizsgálatát, mert véleményünk szerint az irodalmi adatok helyes csoportosítása esetén is egyértelműen kiviláglik, hogy a jelenségek egyensúlyi tárgyalására semmiféle alap és lehetőség nincs.

Jogosnak látszik az az esetleges ellenvetés, hogy a metanol viselkedése — lévén a homolog sor első tagja — nem lehet mérvadó a többi alkohol viselkedésének megítélésére. Az ellenvetés jogosult, s mint a továbbiakban bemutatásra kerülő n-propanol és i-propanol adszorpciójának esetében látni fogjuk, valóban vannak különbségek.

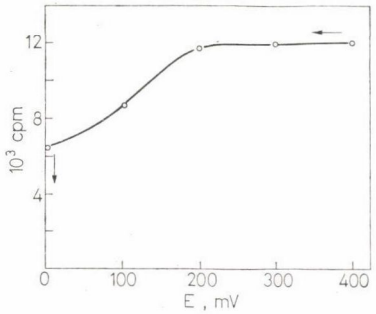
a) *Propanol* [125]

1. Összhangban azzal, hogy a 200—400 mV-on adszorbeálódott molekula deszorpciósebessége kicsi, az adszorbeált mennyiség már egészen kis koncentrációnál sem függ a koncentrációtól.

2. 500 mV körül az adszorbeálódott species oxidációja már észrevehetővé válik, az előzetesen 300—400 mV-on adszorbeált molekulák a felületről részben eltávoznak, s helyükre az oldatfázisból más propanol molekulák lépnek. Az oxidáció és az anyag-transzport sebességét meghatározó tényezőktől függ, hogy ilyen körülmények között mekkora lesz a stacionárius borítottság. Ilyenkor tehát az „adszorpció" koncentráció-függő. 500 mV felett egyébként az alkohol stacionárius oxidációja jól megfigyelhető.



15. ábra. Propanol adszorpció potenciálfüggése 0 mV-ról kiindulva. $c = 3 \cdot 10^{-4}$ mol/l



16. ábra. Propanol adszorpció potenciálfüggése 400 mV-ról kiindulva. $c = 3 \cdot 10^{-4}$ mol/l

3. 200 mV-nál negatívabb potenciálon az előzetesen pozitívabb potenciálokon adszorbeálódott anyag mennyisége csökken, a potenciáltól függő sebességgel. Ugyanakkor még 0 mV körüli potenciálokon is jelentős maradandó adszorpció tapasztalható, amely csak nagy pozitív potenciálra történő polarizációval szüntethető meg. Ha az adszorpció potenciál-függésének vizsgálata során 0 mV körüli potenciálokról indulunk el, akkor 100 mV-ig számottevő adszorpciót nagy várakozási idők elteltével sem kapunk. 200 mV-on az adszorpció sebessége a koncentrációtól függően már kezd jelentőssé válni. Ezeken a potenciálokon ugyanaz a helyzet, mint az oxidáció esetében, az adszorbeált mennyiség függ a koncentrációtól és a potenciáltól.

Ennek következtében 0 mV-ról kiindulva a Γ—E görbék alakja a 15. ábrán látható lesz. Ezzel szemben viszonylag kis koncentrációnál 400 mV-ról kiindulva, a 16. ábrán látható görbealakot kapjuk, ami ismét amellett tanúskodik, hogy a 300—400 mV-os potenciálokon lejátszódó adszorpció során olyan termékek is képződnek, amelyek nem, illetve csak igen kis sebességgel redukálhatók.

b) *i-propanol adszorpciója* [124]

Az i-propanol adszorpciós sajátságai hasonlóak a normál propanoléhoz. Az adszorpciós folyamat oxidáció (dehidrogénezés). Jellegzetes különbség van azonban az adszorbeált species viselkedésében.

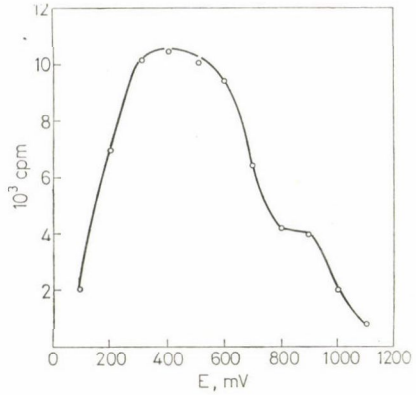
1. Az i-propanol stacionárius oxidációja már 300 mV-on megfigyelhető, de az adszorbeált molekulák oxidációja ilyenkor zömmel még nem következik be. Ezt a jelenséget várnánk akkor, ha az adszorpció eredményeként acetonhoz hasonló komplexum jön létre a felületen, ui.

ennek oxidációja csak 500—600 mV-on következik be. Egyébként az i-propanolból képződő adszorbátum valóban ezeken a potenciálokon távozik el a felületről.

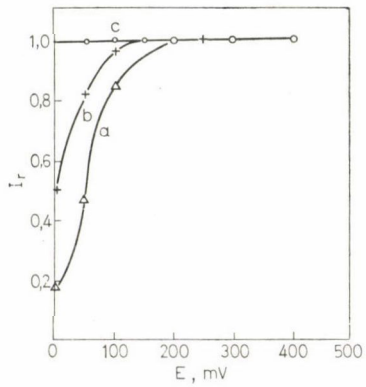
2. 200 mV-nál negatívabb potenciálon az adszorbeálódott molekula hidrogéneződik, gázalakú termék — propán — keletkezik. Maradék adszorpció, ellentétben a propanollal, 0 mV-nál alig tapasztalható. A gázalakú termék megjelenése igen jól megmutatkozik a beütésszám növekedésében, amikor valamely magasabb pozitív potenciálról 0—50 vagy 100 mV-ra, sőt olyankor is, amikor 150 mV-ról 0 mV-ra állunk.

A későbbiekben látni fogjuk, hogy az aceton vizsgálati körülményeink között propánná hidrogénezhető kb. 150mV-nál negatívabb potenciálokon, így kézenfekvőnek látszik, hogy az i-propanol adszorpciója során az adszorpciós fázisban ugyanolyan molekulaszerkezet alaku, ki, mint az aceton esetében.

Mivel az adszorpció sebessége, tehát az i-propanol oxidációja az adszorpció során még 150 mV-on is jelentős, arra a következtetésre kell jutnunk, hogy 150 mV-nál negatívabb potenciálon az oxidációval (dehidrogénezéssel) együttjáró adszorpció és az adszorpciós termék hidrogénezése egyidejűleg lejátszódhat.



17. ábra. i-propanol adszorpciójának potenciálfüggése. c = 10^{-3} mol/l



18. ábra. Fenilecetsav adszorpciójának potenciálfüggése a) 1,6 · 10^{-4}; b) 10^{-3}; c) 1,1 · 10^{-2} mol/l

2. Az adszorpció potenciálfüggésében az előbb elmondottaknak megfelelően nincs jelentős hiszterézis (17. ábra). 200 mV alatt és 500 mV felett, mivel ezeken a potenciálokon az adszorbeált molekulát fogyasztó reakciók már jelentős szerepet játszanak, az adszorbeált mennyiség mind a potenciál, mind a koncentráció függvénye.

Az i-propanol adszorpciójánál teljesen világos, úgyszólván megfogható formában mutatkozik meg annak a megállapításnak a helyessége, hogy az adszorbeált molekulával lejátszódó reakciók alapvetően befolyásolják a mérhető adszorpciós sajátságokat.

c) *Aromás vegyületek* [129]

Az aromás vegyületeknél elsősorban az adszorbeált molekulával lejátszódó redukciós (hidrogénezési) folyamatok játszanak jelentős szerepet a borítottság potenciálfüggésének kialakulásában. Az adszorpció során — az itt is tapasztalható maradandó adszorpciótól eltekintve — mélyreható változás a molekulával nem történik.

Az adszorbeált molekulák egy része 200 mV-nál negatívabb potenciálokon redukcióval eltávolítható a felületről. Nagy pozitív potenciálokon ugyanez tapasztalható, de az oxidáció sebessége az oxigénadszorpciót megelőző tartományban meglehetősen csekély, így a 200—600 mV-os intervallumban már egészen kis koncentrációknál sem függ az adszorpció a potenciáltól. Kísérleti megfigyeléseinket összefoglalva — az alkoholok adszorpciójáról elmondottakat figyelembevéve — a következő lényeges megállapítások tehetők.

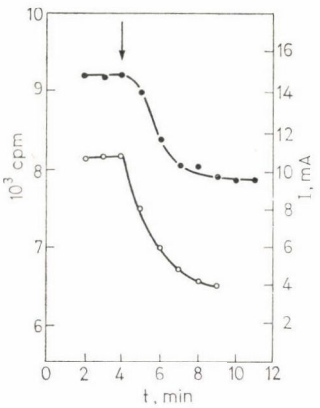
1. Olyan potenciálokon, melyeken az adszorbeált molekula mozgékonysága rendkívül kicsi, az adszorpció mértéke nem függ a koncentrációtól, ha c > 10^{-5} mol/l.

2. Az adszorbeált mennyiség akkor változik a koncentrációval, amikor valamilyen, az adszorbeált molekulát fogyasztó reakcióval kell számolni. Ezt a fenilecetsav esetében felvett 18. ábrán bemutatott görbék jól szemléltetik. Azt, hogy 200 mV-nál negatívabb potenciá-

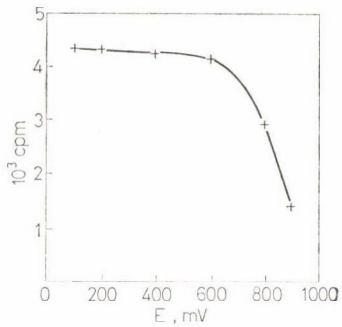
lokon a fenilecetsav elektrohidrogénezése bekövetkezik, közvetlen polarizációs mérések tanúsítják. A párhuzam az adszorbeált mennyiség és a reakciósebesség között egyértelműen bizonyítható.

Kisebb koncentrációknál az anyagtranszport szabályozásával egy adott potenciálon más és más stacionárius állapotra térhetünk át. Ezt mutatjuk be a 19. ábránkon $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l fenil-ecetsav koncentráció esetén. Az ábra 50 mV-os potenciálon a keverés megszüntetése után fellépő jelenségeket szemlélteti: a felső görbe a percenkénti beütésszámra, az alsó görbe az áramra vonatkozik. A keverést a nyíllal jelölt időpontban szüntettük meg. Látható, hogy a tranziens folyamatban az áram és a percenkénti beütésszám párhuzamosan változik, s ez azt jelenti, hogy az adszorpció nagysága a transzportsebesség és a reakciósebesség viszonyának függvénye.

3. Az adszorpció során az adszorbeált molekulák egy része olyan mértékű változást szenved, hogy redukcióval már nem távolíthatók el a felületről. 600—700 mV-nál pozitívabb potenciálokon ez a rész is leoxidálható a felületről (20. ábra).



19. ábra. Az adszorpció mértékének és az áram nagyságának változása a keverés megszüntetése után 50 mV-on $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l fenil-ecetsav-koncentrációnál



20. ábra. Az erősen kötött fenil-ecetsav eltávolítása pozitív potenciálokon

d) *Telítetlen savak*

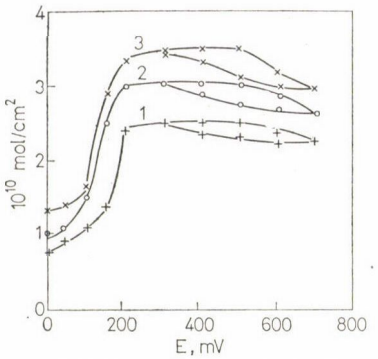
Majdnem ugyanazok a kísérleti tapasztalatok mint az aromás vegyületek esetében, azzal a különbséggel, hogy az adszorbeált molekula redukciójának sebessége nagyobb, mint az előző esetben (különösen a maleinsavnál), így az a potenciálintervallum, amelyben semmiféle reakcióval nem kell számolni, meglehetősen összeszűkül.

A cserélődési kísérletekből arra a megállapításra kell jutni, hogy az adszorbeált molekulák mozgékonysága ezeknél a vegyületeknél is rendkívül kicsi, de elképzelhető, hogy mégis valamivel nagyobb, mint az előbb tárgyalt esetekben. Így érthető volna, hogy pl. maleinsav esetében még olyan potenciálokon is, amelyeken valamilyen reakcióval első közelítésben nem kell számolni, egészen kis koncentrációknál tapasztalható az adszorbeált mennyiség bizonyos mértékű koncentrációfüggése, mint ez a 21. ábrán is látszik.

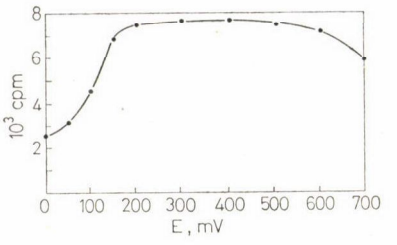
Fumársav esetén az előzetesen adszorbeált jelzetlen molekulák és az oldatban levő jelzett molekulák közötti lassú cserélődés is az elmondottak mellett szól. Természetesen ennek ellenére sem állíthatjuk biztonsággal, hogy valódi cseréről, s nem valamilyen reakcióról van szó. A cserélődésre vonatkozó eredmények ezeknél az anyagoknál meglehetősen változóak, mert sok esetben gyakorlatilag egyáltalán nincs cserélődés, de ilyenkor a hidrogénezéssel, redukcióval könnyen eltávolítható rész nagysága is csökken. A kísérleti eredmények tehát nem ellentmondásmentesek, s további vizsgálatokra van még szükség a valóságos helyzet felderítésére.

e) *Aceton* [123]

Az aceton adszorpciójának vizsgálatánál mind a redukció, mind az oxidáció szerepét szem előtt kell tartani, mint ez a katódos, illetve anódos polarizációs görbékből látható. Az adszorpció potenciálfüggésére kis koncentrációknál a 22. ábrán látható görbealakot kapjuk.



21. ábra. Maleinsav adszorpciójának potenciálfüggése. 1) $1{,}6 \cdot 10^{-5}$; 2) $6{,}7 \cdot 10^{-5}$; 3) $1{,}19 \cdot 10^{-4}$ mol/l



22. ábra. Az aceton adszorpciójának potenciálfüggése

Nagyobb koncentrációknál az elektrohidrogénezés gázalakú terméke — propán — megjelenése miatt a felülethez tapadó gázbuborékokból érkező sugárzás miatt látszólagos adszorpció növekedés tapasztalható. A beütésszám növekedése és az áram nagysága között párhuzam áll fenn. Hasonló, de kisebb mértékű hatás lép fel az oxidáció esetén is. A reakciók termékei tehát zavarják az aceton adszorpciójának vizsgálatát. Ennek ellenére megállapítható, hogy 200—500 mV-os intervallumban az adszorpció nem függ a potenciáltól, s 10^{-4} mol/l koncentráció felett jelentős koncentrációfüggés nem tapasztalható.

Kísérlet a kemiszorpcióval adszorbeálódó vegyület adszorpciójának koncentráció és potenciálfüggésének értelmezésére [149]

A bemutatott és az irodalomból származó tapasztalatok alapján lehetőség nyílik arra, hogy megkíséreljük az erősen adszorbeálódó vegyületek adszorpciós sajátságainak értelmezésére alkalmas általános egyenletek felírását.

A kísérleti tapasztalatok alapján — elvileg — az adszorpció két fő típusát tételezhetjük fel.

1. Az adszorpció során mélyreható változás, a molekula széthasadása, kémiailag irreverzibilis oxidációs vagy redukciós folyamat (hidrogénezés vagy dehidrogénezés) nem játszódik le. Ebben az esetben az adszorpciós folyamat termodinamikai reverzibilitását sem zárhatjuk ki, de első közelítésben feltételezhetjük, hogy az egyensúly nem, vagy csak kevéssé függ a potenciáltól. Az adszorbeált molekula viszont az elektródpotenciál nagyságától függően további irreverzibilis átalakulást szenvedhet, oxidálódhat vagy redukálódhat, s a képződött termékek a felülethez már nem vagy csak gyengén kötődnek. Teljesen általánosan formulázva a lehetséges folyamatok

$$A \underset{k_d}{\overset{k_a}{\rightleftharpoons}} A_a$$

$$A_a + nH^+ + n\,e \longrightarrow AH_n \qquad (1)$$

$$A_a + nH_2O \longrightarrow AO_n + 2nH^+ + 2\,n\,e$$

alakban írhatók fel. Itt újból hangsúlyozni kell, hogy az általunk vizsgált esetekben az egyensúlyban az adszorpció és a vele egyenlő deszorpció sebessége — a kísérleti eredmények tanúsága szerint — csak rendkívül kicsi lehet.

2. A másik alaptípus esetében az adszorpció során az adszorbeált molekulával mélyreható irreverzibilis változás történik, a folyamatot jelentős töltésátmenet kíséri. (Potenciosztatikus mérési feltételek esetén az adszorpció mértéke és a rendszeren átfolyt töltés mennyisége között egyértelmű kapcsolat áll fenn.) Az adszorbeált molekula vagy molekulatöredék az elektródpotenciál nagyságától függően az előzőekhez hasonlóan további reakciókban vehet részt. Erre az esetre a lehetséges folyamatok sémája:

Reduktív adszorpció

$$A + nH^+ + n\,e \xrightarrow{k_a} A_r$$

Oxidatív adszorpció

$$A + nH_2O \longrightarrow A_0 + 2H^+ + 2\,n\,e \qquad (2)$$

vagy ha az oxidáció dehidrogénezés

$$A \longrightarrow A_0 + nH^+ + n\,e$$

Hasadás:

$$A \longrightarrow A_{a'} + A_{a''}$$

Ezenkívül a hasadást még kísérheti oxidáció vagy redukció, esetleg mindkettő (diszproporcionálódás). Az adszorbeált molekulán bekövetkező további oxidáció vagy redukció például A_0 esetén

$$A_0 + nH^+ + n\,e \longrightarrow A_0H_n$$

$$A_0 + nH_2O \longrightarrow AO_n + 2nH^+ + 2\,n\,e$$

A továbbiakban vizsgáljuk meg, hogy az adszorpció koncentráció- és potenciálfüggésére milyen összefüggésekhez juthatunk a fenti típusok esetében. A felhasználandó kinetikai összefüggések homogén és heterogén felületek, illetve az adszorbeált molekulák közötti kölcsönhatások figyelembevétele esetén mások lesznek. Egyszerűbbnek, de a jelenségek tendenciáját azért megfelelően tükrözőnek az első eset látszik, jóllehet a valóságnak ez kevésbé felel meg. A heterogenitás, illetve az indukált heterogenitás figyelembevétele esetén bonyolultabb összefüggésekhez jutunk; ezek kifejtése nehézségekbe ütközhet, de valószínű, hogy az így kapható összefüggések közelebb állnak a valósághoz. Célszerűnek látszik mindkét oldalról megközelíteni a kérdést.

I. típus. Valamennyi részfolyamatot egyidejűleg figyelembe véve, stacionárius esetben a

$$w_a - w_d - w_0 - w_r = 0 \tag{3}$$

egyenlőség áll fenn.

Langmuir-féle adszorpciós izotermát feltételezve, az adszorpció és a deszorpció sebességére

$$w_a = k_a c(1 - \theta) \tag{4}$$

$$w_d = k_d \theta$$

összefüggések írhatók fel. w_0-ra és w_r-re az elektródfolyamatok kinetikájából jól ismert általános összefüggések alapján

$$w_0 = k\theta \exp\left[b_0(E - E_0^0)\right]$$

$$w_r = k\theta \exp\left[-b_r(E - E_0^r)\right] \tag{5}$$

(E_0^0 és E_0^r megválasztása célszerűségi okokból, az összehasonlítás lehetőségének kedvéért úgy történt, hogy ezeken a potenciálokon $w_r = w_0$ legyen.)

A (4) és (5) egyenletek figyelembevételével a (3) egyenletből θ-ra az alábbi összefüggés adódik.

$$\theta = \frac{k_a c}{k_a c + k_d + k \exp\left[b_0(E - E_0^0)\right] + k \exp\left[-b_r(E - E_0^r)\right]} \tag{6}$$

A $\theta(c, E)$ függvény menetét E_0^0 és E_0^r, k_d és k_a nagysága szabja meg. A (6) egyenlet lényegében olyan

$$\theta = \frac{bc}{1 + bc} \tag{7}$$

Langmuir-izotermának felel meg, amelynél

$$\theta = \frac{k_a}{k_d + k \exp\left[b_0(E - E_0^0)\right] + k \exp\left[-b_r(E - E_0^r)\right]} \tag{8}$$

Adott potenciálon tehát a Langmuir-izotermához hasonló összefüggést kapunk, amely csak olyan potenciálokon felel meg valóban Langmuir-izotermának, amelyekre az $E_0^r \ll E \ll E_0^0$ egyenlőtlenség érvényes.

Adott koncentrációnál az adszorpció potenciálfüggésének menetét k_a, k_d, k, E_0^0 és E_0^r nagysága szabja meg. Állandó koncentrációnál a borítottság

a potenciállal maximumon halad át. A maximum helyére a (6) összefüggésből a

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial E}\right)_c = \frac{k_a c\{kb_0 \exp[b_0(E - E_0^0)] - kb_r \exp[-b_r(E - E_0^r)]\}}{\{k_a c + k_d + k \exp[b_0(E - E_0^0)] + k \exp[-b_r(E - E_0^r)]\}^2}$$

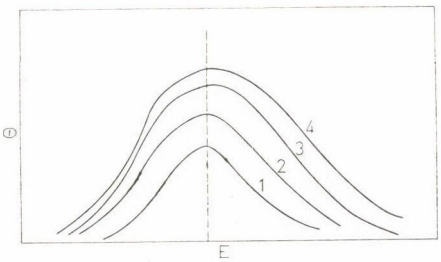
$$E_{max} = \frac{\ln \frac{b_r}{b_c} + b_r E_0^r + b_0 E_0^0}{b_0 + b_r} \tag{9}$$

érték adódik. Vagyis a maximum helye nem függ a koncentrációtól.

Amennyiben $b_r = b_0$, akkor a θ—E görbe E_m-re szimmetrikus lesz és

$$E_{max} = \frac{E_0^r + E_0^0}{2}.$$

Különböző koncentrációk esetén a maximumhoz tartozó borítottság értékek (6)-ból következően eltérnek egymástól, növekvő koncentrációval növekszenek. A borítottság potenciálfüggését különböző koncentrációknál megadó görbesereg (6) alapján a 23. ábrán látható lesz. Hasonló görbesereget kaptak benzol és etilén adszorpciója esetében Bockris és munkatársai, s tudva azt, hogy a fenti vegyületek hidrogénezése és oxidációja bekövetkezik, a kísérleti eredmények a fenti összefüggésekkel jól értelmezhetők. A görbék konkrét alakjára vonatkozóan csak a konstansok ismeretében lehetne határozottan állást foglalni. Ezek a konstansok azonban jelentős mértékben függnek a platina felületének állapotától, előkezelésétől stb. s ez egyúttal arra is felvilágosítást ad, hogy miért különbözhetnek egymástól a különböző szerzők eredményei. A (6) függvényből nemcsak az következik, hogy állandó koncentrációnál a borítottság potenciálfüggésének maximuma van, hanem az is, hogy állandó borítottság esetén a c—E függvénynek is szélsőértéke — minimuma — van, (azaz létezik olyan θ—E görbe, melyet a θ = konstans egyenes csak egyetlen pontban érint, s itt a θ—E görbének maximuma van). Ez tükröződik abban



23. ábra. Az adszorpció potenciálfüggésének sematikus ábrázolása Langmuir-feltételek esetében (I. típus) $c_1 < c_2 < c_3$

a matematikai tényben is, hogy a c—E görbék minimumainak helye megegyezik a θ—E görbék maximumának helyével, mint ez (6)-ból következik.

Heterogenitás feltételezésével a (4) és (5) alapegyenletek a következők lesznek (Tyomkin-feltételek)

$$\begin{aligned} w_a &= k_a c(1-\theta)\exp(-r\theta) \\ w_d &= k_d\theta\exp(r'\theta) \\ w_0 &= k\theta\exp[-r_0\theta + b_0(E - E_0^0)] \\ w_r &= k\theta\exp[r_r\theta - b_r(E - E_0^r)]. \end{aligned} \tag{10}$$

A stacionárius állapotra a meglehetősen bonyolult

$$\begin{aligned} k_a c\exp(-r\theta) = \frac{\theta}{1-\theta}\{&k_d\exp(r'\theta) + k\exp[r_0\theta + b_0(E - E_0^0)] + \\ &+ k\exp[r_r\theta - b_r(E - E_0^r)]\} \end{aligned} \tag{11}$$

összefüggést kapjuk. Természetesen $r = r' = r_0 = r_r = 0$ esetén a homogén esethez jutunk. A θ —E függvénynek az

$$E_m = \frac{\ln\dfrac{b_r}{b_0} + \theta(r_r - r_0) + b_r E_r + b_0 E_0}{b_r + b_0} \tag{12}$$

helyen szélső értéke, maximuma van. A maximum helyet megadó függvény tartalmazza a borítottságot, s ez azt is jelenti, hogy a θ—E görbék maximumainak helye függ a koncentrációtól is. (12) és (9) egyenletek között csak a számlálóban levő $\theta(r_r - r_0)$ tagban van különbség. Ennek nagysága kis borítottság vagy $r_r \sim r_0$ esetén nyilván nem lehet jelentős, s így a maximumok helye körülbelül azonos lesz.

$r_r = r_0$ és $b_0 = b_r$ esetén a maximumra nézve a θ—E görbe seregek szimmetrikusak lesznek. Belátható, hogy a homogén és inhomogén felületek esetére kapott θ—E görbesereg egyes görbéi alakjukra nézve nem különböznek lényegesen egymástól, hisz az előbbiek az utóbbiaknak egy szélső esetét jelentik. Adott potenciálon természetesen az előbbi esetben Langmuir, az utóbbiban viszont Tyomkin-izotermát kapunk (közepes borítottságoknál). Az elmondottakból viszont az is következik, ha nem tudjuk eléggé határozottan megkülönböztetni, hogy milyen izotermáról van szó, akkor pusztán a θ—E görbesereg alakjából nehéz következtetéseket levonni. Abban az esetben, ha feltételezzük, hogy $k_d = 0$ vagyis az adszorpciót irreverzibilisnek tekintjük a (6) és (11) egyenletek egyszerűsödnek, de lényeges különbségek nem adódnak.

Ha létezik olyan potenciál tartomány, melyben az adszorbeált molekulát fogyasztó oxidációs és redukciós folyamatok sebessége gyakorlatilag nulla, akkor ezen intervallumon belül bármilyen koncentrációnál a teljes borítottság elérhető. Gyakoribb lehet az az eset, amikor a potenciálintervallum egyik részén a (maximumnak megfelelő potenciálnál negatívabb potenciálokon) csak a redukciót, míg másik részén (a maximum potenciáljánál pozitívabb potenciálokon) csak az oxidációt kell figyelembe venni. Ekkor közepes borítottságoknál $\theta/(1-\theta) \sim 1$ és $k_d \sim 0$ feltevéssel élve (11)-ből az első esetben ($E < E_m$) θ-ra a

$$\theta = \frac{\ln \frac{k_a}{k}}{r + r_r} + \frac{\ln c}{r + r_r} + \frac{br}{r + r_r}(E - E_0^r),$$

illetve az $E > E_m$ potenciálokon (13)

$$\theta = \frac{\ln \frac{k_a}{k}}{r + r_0} + \frac{\ln c}{r + r_0} - \frac{b_0}{r + r_0}(E - E_0^0).$$

Ezek szerint a $\theta - E$ görbe durva közelítésben két lineáris szakaszból szerkeszthető meg.

Általános esetben a stacionárius állapot tárgyalásánál még egy szempontot kell figyelembe venni, s ez az, hogy a rendszernek az elektromos töltés transzportjára nézve is stacionáriusnak kell lennie.

$$i_{st} = n_1 F w_0 - n_2 F w_r$$

A θ, i, E értékekhez tehát egy elvben jól mérhető újabb változó is tartozik. Azt azonban hangsúlyozni kell, hogy csak elvileg van lehetőség i_{st} széles potenciálintervallumban történő mérésére.

Ha az oxidációs és redukciós folyamatok valóban léteznek, akkor van olyan potenciálérték is, melyre $i_{st} = 0$. Ezen a potenciálon tehát a külső áramkörben áram nem folyik. Belátható, hogy kis sebességek esetén a szóban forgó potenciál körüli elég széles intervallumban i_{st} meghatározása bizonytalan. Arra vonatkozóan, hogy valóban létezik-e olyan állapot, amelynél $i_{st} = 0$, az ad felvilágosítást, hogy adott adszorptívum esetén külső polarizáció nélkül különböző potenciálokról kiindulva az elektród huzamosabb állás után kb. azonos potenciál értéket vesz fel. Eközben oxidált és redukált termékek egyidejűleg jelentkeznek, amelyeket végeredményben diszproporcionálódási reakció eredményének lehet tekinteni. Tulajdonképpen egyidejűleg lejátszódó anódos és katódos részfolyamatokról van szó, s így teljes párhuzam vonható pl. a spontán elektrokémiai korrózió jelenségeivel.

Az adszorpció potenciálfüggésének jellegét tehát az adszorbeált molekula reakciójának teljes polarizációs görbéje is megszabja. Ennek alakjától függ, hogy adott koncentrációnál mennyiben tekinthető harang alakúnak a θ—E görbe. A második típusba tartozó adszorpciós folyamatok tárgyalása az előbbiek analógiájára történhet. Itt is többféle alesetet különböztethetünk meg.

II. típus

1. Az adszorpció oxidációs folyamat.

a) Langmuir feltételek

$$w_a = kc(1 - \theta) \exp b_a(E - E_0^a)$$

$$w_d = 0$$

az adszorbeált molekulával oxidációs és redukciós reakció következhet be.

$$\begin{aligned} w_0 &= k\theta \exp b_0((E - E_0^0) \\ w_r &= k\theta \exp [-b_r(E - E_0^r) \end{aligned} \tag{14}$$

[E_0^a, E_0^0 és E_0^r megválasztása úgy történt, hogy $w_a(\theta = 0) = w_0(\theta = 1) = w_r(\theta = 1)$]

A stacionárius állapotra

$$w_a = w_r + w_0$$

$$c(1 - \theta) \exp [b_a(E - E_0^a)] = \exp [b_0(E - E_0^0)] + \theta \exp [-b_r(E - E_0^r)] \tag{15}$$

$$\theta = \frac{c \exp [b_a(E - E_0^a)]}{c \exp [b_a(E - E_0^0)] + \exp [b_0(E - E_0^0)] + \exp [-b_r(E - E_0^r)]} \tag{16}.$$

Adott potenciálon a θ — c görbe Langmuir izotermához lesz hasonló, amelyre

$$b = \frac{\exp [b_a(E - E_a^0)]}{\exp [b_0(E - E_0^0)] + \exp [-b_r(E - E_0^r)]}. \tag{17}$$

Természetesen valódi egyensúly sohasem állhat fenn. b_a, b_0, b_r relatív nagysága és az E_0-k értéke messzemenően megszabják b, illetve θ alakulását, s a legkülönbözőbb esetek lehetségesek, amelyeket jól tükröznek az egyes részfolyamatokhoz rendelhető polarizációs görbék. Gyakorlati szempontból elsősorban azok az esetek jöhetnek számításba, amelyekre a

$$E_0^r < E_0^a < E_0^0 \quad \text{és a}$$

$$b_r > b_a > b_0$$

egyenlőtlenségek lesznek érvényesek. A θ—E görbék szélsőértéke a

$$\frac{\ln \frac{b_a + b_r}{b_0 - b_a} + b_r E_0^r + b_0 E_0^0}{b_r + b_c} = E_m \tag{18}$$

egyenletből adódik.

Az egyenletből kitűnik, hogy szélsőérték csak akkor értelmezhető, ha $b_0 > b_a$ (tekintve, hogy b_0 és b_a pozitív érték). Természetesen a $(\delta c/\delta E)_\theta = 0$ feltételt ugyanaz az érték elégíti ki. A θ—E görbék maximumának helye ebben az esetben sem függ a koncentrációtól. Ha létezik olyan potenciálintervallum, melyre

$$\exp [b_a(E - E_0^a)] \gg \exp [b_0(E - E_0^0)] + \exp [-b_r(E - E_0^0)],$$

akkor ebben az intervallumban θ sem a potenciáltól, sem a koncentrációtól nem függ, hasonlóan az előzőekben látottakhoz.

b) heterogenitás feltételezése

Ilyenkor az alapegyenletek a következők lesznek.

$$\begin{aligned} w_a &= kc(1 - \theta) \exp [-r\theta + b_a(E - E_0^a)] \\ w_0 &= k\theta \exp [r_0\theta + b_0(E - E_0^0)] \\ w_r &= k\theta \exp [r\theta - b_r(E - E_0^r)] \end{aligned} \tag{19}$$

A $w_a = w_0 + w_r$ egyenlőség alapján

$$\begin{aligned} c \exp [-r\theta + b_a(E - E_0^a)] = \frac{\theta}{1 - \theta} \exp [r_0\theta + b_0(E - E_0^0)] + \\ + \exp [r_r\theta - b_r(E - E_0^r)]. \end{aligned} \tag{20}$$

Szélső értéke a $\theta(E)$ c = konstans függvénynek a

$$E_m = \frac{\ln \frac{b_r + b_a}{b_0 - b_a} + b_r E_0^r + b_0 E_0^0 - \theta(r_r - r_0)}{b_0 + b_r} \tag{21}$$

helyen van.

A szélsőérték helye tehát nem független a borítottságtól, illetve a koncentrációtól. Természetesen szélsőérték csak akkor van, ha $b_0 > b_a$. A homogén és heterogén eset között csak a $\theta(r_r - r_0)$ tag miatt van különbség. Közepes

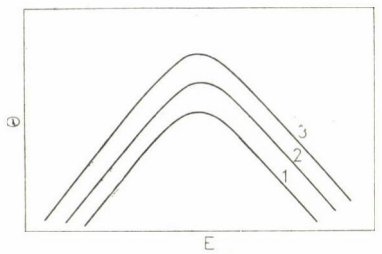
borítottságok esetén $E \ll E_0^0$ potenciálon θ-ra az alábbi összefüggés adódik.

$$\theta = \frac{\ln c}{r + r_r} + \frac{(b_a + b_r)E - b_a E_0^a - b_r E_0^r}{r + r_r}. \qquad (22)$$

Ugyanakkor $E \gg E_0^r$ potenciálokon

$$\theta = \frac{\ln c}{r + r_0} + \frac{(b_a - b_0)E + b_0 E_0^0 - b_a E_0^a}{r + r_0}.$$

A θ—E görbe mindkét oldalán ezek szerint a borítottság közel lineárisan változik a potenciállal, a várható görbealak a 24. ábrán látható. A (22) egyenletek teljesen hasonlóak a (13) egyenletekhez s így természetes, hogy a megfelelő θ—E görbék is hasonlóak.



24. ábra. A borítottság potenciálfüggése heterogenitás feltételezésével (II. típus) $c_1 < c_2 < c_3$

2. Az adszorpció redukciós folyamat.

Formailag teljesen hasonló összefüggéshez jutunk, ha θ—E görbék szélső értékének helyére homogén felület esetén az

$$E_m = \frac{\ln \frac{b_r - b_a}{b_a + b_0} + b_0 E_0^0 + b_r E_0^r}{b_0 + b_r} \qquad (23)$$

összefüggést kapjuk. Szélső érték tehát csak akkor van, ha $b_r > b_a$. A gyakorlatban — a tapasztalat szerint — valószínűleg ez a ritkább eset. További részletes tárgyalása, az előző pontban tárgyaltakkal való analógia miatt, feleslegesnek látszik.

A bemutatott összefüggések azokra az esetekre vonatkoznak, amikor a vizsgált adszorptívum adszorpcióján kívül más komponens adszorpciója nem jön számításba.

A valóságban — mint erről már szó volt — a potenciál nagyságától függően a felületen adszorbeált hidrogén vagy oxigén lehet.

Szerencsére mindkettő egyidejű adszorpciója nem jöhet szóba. A kettős réteg tartományban pedig sem egyik sem másik nincs számottevő mennyiségben jelen.

A tapasztalat szerint a hidrogén adszorpciójának megfelelő potenciáltartományban elsősorban csak az adszorbeált molekula redukciója, az oxigén adszorpciónak megfelelő potenciáltartományban pedig általában csak az oxidáció játszhat szerepet. Tulajdonképpen elégséges csak azt vizsgálni, hogy a hidrogénadszorpció hogyan befolyásolja a szerves molekula adszorpcióját, mert a kétfajta esetben lényegében hasonló összefüggések lesznek érvényesek. Először vizsgáljuk meg a legegyszerűbb esetet az

$$A \rightleftharpoons A_a \quad \text{egyensúlyt.}$$

a) az ad- és deszorpció aktiválási energiája nem függ a borítottságtól.

$$w_a = k_a c(1 - \theta - \theta_H) \tag{24}$$

$$w_d = k_d \theta.$$

Ehhez járulnak még a

$$H^+ + e \rightleftharpoons H_a$$

egyensúlyra érvényes összefüggések

$$w_a^H = k_1 c_{H^+} (1 - \theta - \theta_H) \exp (1 - \alpha) \frac{F}{RT} (E - E_0^H) \tag{25}$$

$$w_d^H = k_2 \theta_H \exp \left[\frac{\alpha F}{RT} (E - E_0^H) \right].$$

A megfelelő helyettesítéseket elvégezve a

$$\theta = \frac{k_a c}{k_a c + k_d + k_d \frac{k_1}{k_2} c_{H^+} \exp \left[- \frac{F}{RT} (E - E_0^H) \right]}. \tag{26}$$

összefüggést kapjuk, amely alakjában hasonlít (6)-ra, ha $E \ll E_0^0$.

A hasonlóság tulajdonképpen érthető, hisz a hidrogén okozta kiszorítás, illetve a redukció (a hidrogénnel történő reakció is lehet) várhatóan azonos hatást eredményez. Jellemző különbség a két eset között $k_d = 0$ feltétel teljesülésekor van, ekkor a szerves molekulára vonatkoztatott borítottságot

a hidrogén adszorpciós egyensúlya nem befolyásolhatja, míg a redukciós reakció létezése esetén a borítottság továbbra is a potenciál függvénye lesz.

Amennyiben a

$$w_r = k_r\theta \exp\left[-b_r(E - E_0^r)\right]$$

reakciót is feltételezzük θ-ra, a

$$\theta = \frac{k_a c}{k_a c + k_d\left\{1 + \frac{k_i}{k_d}\exp\left[-b_r(E - E_0^r)\right]\right\} + k_d\frac{k_1}{k_2}c_{H^+} + \frac{k_a c}{+\left\{1 + \frac{k_r}{k_d}\exp\left[-b_r(E - E_0^H)\right]\right\}\exp\left[\frac{-F}{RT}(E - E_0^H)\right]}} \qquad (27\alpha)$$

egyenletet kapjuk, amely már lényegesen bonyolultabb, mint az előző, de alapjában θ potenciálfüggésében ugyanazok a tendenciák észlelhetők. $k_d \approx 0$ esetén is a (6)-nál valamivel bonyolultabb összefüggéshez jutunk.

$$\theta = \frac{k_a c}{k_a c - k_r \exp\left[-b_r(E - E_0^r)\right]\left\{1 + \frac{k_1}{k_2}c_{H^+}\exp\left[\frac{-F}{RT}(E - E_0^H)\right]\right\}} \qquad (27\beta)$$

Az adszorpciós konkurrencia miatt θ valamivel erősebben változik a potenciállal, mint anélkül.

b) Borítottságtól függő aktiválási energiák esetén

$$w_a = k_a c(1 - \theta_H - \theta)\exp\left[-(r_a\theta + r_H^a\theta_H)\right]$$

$$w_d = k_d\theta \exp\left(r\,\theta + r_H^d\theta_H\right)$$

$$w_a^H = k_1 c_{H^+}(1 - \theta - \theta_H)\exp\left[-r\theta + r_H\theta_H)\right]\exp\left[-\frac{1-\alpha}{RT}F(E - E_0^H)\right] \qquad (28)$$

$$w_a^H = k_2\theta_H \exp\left(r'\theta + r'_H\theta_H\right)\exp\left[\frac{\alpha F}{RT}(E - E_0^H)\right]$$

$\ln\frac{\theta}{1-\theta-\theta_H}$ és $\ln\frac{\theta_H}{1-\theta-\theta_H}$-t elhanyagolva

$$\theta = \frac{1}{Q}\left[D - F + \frac{\ln c}{r_H^a + r_H^d} - \frac{\ln c_{H^+}}{r_H + r'_H} + \frac{F}{RT}\frac{(E - E_0^H)}{r_H + r'_H}\right], \qquad (29)$$

ahol

$$Q = \frac{r_d + r_a}{r_H^a + r_H^d} - \frac{r + r'}{r_H + r_H'}$$

$$D = \frac{\ln \frac{k_a}{k_d}}{r_H^a + r_H^a}$$

$$F = \frac{\ln \frac{k_1}{k_2}}{r_H + r_H'}.$$

A hidrogén adszorpció hatása tehát abban nyilvánul meg, hogy θ lineáris függvénye lesz a potenciálnak, hasonlóan a korábban bemutatott néhány esethez. Amennyiben $k_d = 0$ és w_d helyett az előzőekhez hasonlóan a

$$w_r = k_r\theta \exp (r_r\theta + r_H^r\theta_H) \exp [-b_r(E - E_0^r)]$$

egyenlettel leírt folyamatot vesszük figyelembe a

$$\theta = \frac{1}{Q'}\left[D' - F + \frac{\ln c}{r_H^a + r_H^d} - \frac{\ln c_{H+}}{r_H + r_H'} + \frac{F}{RT}\frac{(E - E_0^H)}{r_H + r_H'} + \frac{b_r(E - E_0^r)}{r_H^a + r_H^d}\right] \quad (30)$$

összefüggést kapjuk.

Q′ és D′ annyiban különbözik Q-tól, illetve D-től, hogy r_d és r_H^d, illetve k_d helyett r_r és r_H^r, illetve k_r szerepel. A borítottság ebben az esetben is lineárisan változik a potenciállal, hasonlóan az előző esethez. A II. típusba tartozó rendszereknél, ha csak oxidatív, illetve reduktív adszorpciós folyamatokat veszünk figyelembe, s az adszorbeált molekulát fogyasztó egyéb reakciók lehetőségét kizárjuk, természetesen mind a potenciáltól, mind a koncentrációtól függetlenül, abban a tartományban, amelyre a fenti feltételek igazak, mindig a teljes borítottságot kell elérnünk. A folyamatok sebessége azonban a hidrogén adszorpció miatt jelentős mértékben függ az elektródpotenciáltól.

Oxidációnál bekövetkező adszorpció esetén az adszorpció sebessége

$$w_a = k_0(1 - \theta - \theta_H) \exp [-r\theta - r_H^a\theta_H + b_a(E - E_0^a)], \quad (31a)$$

redukcióval bekövetkező adszorpciónál

$$w_a = k^r(1 - \theta - \theta_H) \exp [-r\theta - r_H^a\theta_H - b_a(E - E_0^a)]. \quad (31b)$$

Az adszorpciós folyamatok $\theta = 0$-hoz tartozó kezdeti sebességeit célszerű megvizsgálni. Az egyenletekből kitűnik, hogy $\theta_H \approx 1$-nél (s ez áll fenn a 0

mV-os relatív potenciálértékeknél) az adszorpció kezdeti sebessége rendkívül kicsi lehet.

Amíg az oxidációval lejátszódó adszorpciónál a potenciál növelésével a hidrogénadszorpció csökkenése és a tulajdonképpeni adszorpciós reakció sebességének növekedése egyirányba hat, addig a redukcióval lejátszódók esetében e két tényező ellentétes irányú. Ebben az esetben θ_H-ra lineáris potenciálfüggést feltételezve w_a-ra ($\theta = 0$ esetén)

$$w = c(q + mEe^{-pE})$$

típusú függvényt kapunk, amelynek a potenciál függvényében szélső értéke, maximuma van az

$$E_m = 1/p \text{ helyen.}$$

Az adszorpciós folyamatok sebességének közvetett vagy közvetlen potenciálfüggése gyakorlati szempontból jelentős szerepet játszhat. A korábban bemutatott példák kapcsán is világosan látszott, hogy a mérési idők különbözősége miatt rendkívül eltérő eredményekre jutottak a különböző szerzők ugyanazon anyagok adszorpciójának vizsgálatakor.

A kis sebességgel lejátszódó irreverzibilis folyamatok tanulmányozásánál hosszú mérési időkre van szükség. A hosszú mérési idők miatt a szennyezések, az elektróddal bekövetkező lassú változások szerepe rendkívüli mértékben megnövekedhet, s így végeredményben hamis végkövetkeztetésekre lehet jutni.

Az adszorpció lehetséges típusainál elmondottakat összefoglalva megállapíthatjuk, az I. típusba elsősorban a telítetlen vegyületek, aromás vegyületek adszorpciója sorolható, a II. típus legjellegzetesebb képviselőinek az alkoholokat tekinthetjük.

Láthattuk, hogy még a legegyszerűbb modellelképzelések alapján is meglehetősen bonyolult összefüggésekhez juthatunk. Az egyes modellelképzelések alapján kapott összefüggések között jelentős különbség nincs. A mérési adatok bizonytalansága jelenleg még lényegesen nagyobb annál, hogy kvantitatív elemzés alapján az egyes alesetek között különbséget lehessen tenni. Legfeljebb a folyamatokat jellemző néhány alapvonás megállapítására lehet törekedni.

Meg kell jegyezni még azt is, hogy általában nem egyetlen folyamat, ill. folyamatsor játszódik le az adszorpció során. A sokféle párhuzamos reakció modellezésére aligha lehet vállalkozni. Amikor arra törekszünk, hogy bizonyos típusokba soroljuk az egyes anyagok adszorpcióját, akkor ez a legszembetűnőbb folyamatok alapján történhet, s az összes többit zavaró mellékfolyamatnak kell kezelnünk.

Összefoglalás

Telített alifás karbonsavak, alkoholok, telítetlen karbonsavak, aromás vegyületek és aceton vizsgálata alapján szerző a szerves anyagokat — adszorpció és deszorpció képesség szempontjából — két csoportra osztja, és e vegyületek adszorpciójának koncentráció- és potenciálfüggését leíró egyenletekre tesz javaslatot.

Summary

Summarizing previous observations and literature data an attempt is made to give a survey on the adsorption behaviour of different organic compounds.

On the basis of modell propositions equations have been derived for the description of the potential and concentration dependence of the adsorption.

IRODALOM

1. E. Gileadi: Electrosorption. Plenum Press. New York 1967.
2. B. B. Damaszkin, O. A. Petrij, V. V. Batrakov: Adszorpcija organyicseszkih szoedinenij na elektrodah. Nauka, Moszkva 1968.
3. J. O'M. Bockris, M. A. V. Devanathan, K. Müller: Proc. Roy. Soc. London A 274, 55 (1963).
4. B. B. Damaskin: J. Electroanal. Chem. **23,** 431 (1969).
5. Katoh, K., Schmid, G. M.: Bull. Chem. Soc. Japan **44,** 2007 (1971).
6. Gileadi, E.: Coll. Czech. Chem. Comm. **36,** 464 (1971).
7. Weber, J., Loucka, T.: Coll. Czech. Chem. Comm. **36,** 3214 (1971).
8. Brummer, S. B., Cahill, K.: Disc. Faraday Soc. **45,** 67 (1968).
9. Breiter, M. W.: Disc. Faraday Soc. **45,** 79 (1968).
10. Podlovcsenko, B. I., Gorgonova, E. P.: Dokl. Akad. Nauk. **156,** 673 (1964).
11. Breiter, M. W.: Electrochim. Acta **7,** 533 (1962).
12. Conway, B. E., Gileadi, E., Dzieciuch, M.: Electrochim. Acta **8,** 143 (1963).
13. Breiter, M. W.: Electrochim. Acta **8,** 447 (1963).
14. Breiter, M. W.: Electrochim. Acta **8,** 457 (1963).
15. Wroblowa, H., Green, M.: Electrochim. Acta **8,** 679 (1963).
16. Bagotzky, V. S., Vassiliev, Yu. B.: Electrochim. Acta **11,** 1439 (1966).
17. Shropshire, J. A.: Electrochim. Acta **12,** 253 (1967).
18. Breiter, M. W.: Electrochim. Acta **12,** 1213 (1967).
19. Gileadi, E., Duic, L., Bockris, J. O'M.: Electrochim. Acta **13,** 1915 (1968).
20 Matsuda, Y., Tamura, H.: Electrochim. Acta **14,** 427 (1969).
21. Bagotzky, V. S., Vassiliev, Yu. B., Khazova, O. A., Sedova, S. S.: Electrochim. Acta **16,** 913 (1971).
22. Marvet, R. V., Petrij, O. A.: Elektrohimija **3,** 153 (1967).
23. Minaksiszundaram, N., Vaszilјev, Ju. B., Bagockij, V. Sz.: Elektrohimija **3,** 193 (1967).
24. Minaksiszundaram, N., Vaszilјev, Ju. B., Bagockij, V. Sz.: Elektrohimija **3,** 283 (1967).
25. Sztenyin, V. F., Podlovcsenko, B. I.: Elektrohimija **3,** 481 (1967).
26. Podlovcsenko, B. I., Sztenyin, V. F.: Elektrohimija **3,** 649 (1967).
27. Petrij, O. A., Marvet, R. V., Maliseva, Zs. N.: Elektrohimija **3,** 1142 (1967).
28. Podlovcsenko, B. I., Frumkin, A. N., Sztenyin, V. F.: Elektrohimija **4,** 339 (1968).
29. Bogracsev, A. M., Psenyicsnyikov, A. G., Burstejn, R. H.: Elektrohimija **4,** 359 (1968).
30. Petrij, O. A., Lohonyai, N.: Elektrohimija **4,** 656 (1968).
31. Podlovcsenko, B. I., Sztenyin, V. F., Ekibajeva, A. A.: Elektrohimija **4,** 1004 (1968).
32. Podlovcsenko, B. I., Sztenyin, V. F., Ekibajeva, A. A.: Elektrohimija **4,** 1374 (1968).
33. Sztenyin, V. F., Kazarinov, V. E., Podlovcsenko, B. I.: Elektrohimija **5,** 442 (1969).
34. Psenyicsnyikov, A. G., Bogracsev, A. M., Burstejn, R. H.: Elektrohimija **5,** 1054 (1969).
35. Szedova, Sz. Sz., Vaszilјev, Ju. B., Bagockij, V. Sz.: Elektrohimija **5,** 1088 (1969).
36. Tjurin, V. Sz., Psenyicsnyikov, A. G., Burstejn, P. H.: Elektrohimija **5,** 1165 (1969).
37. Tjurin, V. Sz., Psenyicsnyikov, A. G., Burstejn, R. H.: Elektrohim[illegible] **5,** 1168 (1969).

38. TJURIN, V. SZ., PSENYICSNYIKOV, A. G., BURSTEJN, R. H.: Elektrohimija **5**, 1441 (1969)
39. PSENYICSNYIKOV, A. G., BOGRACSEV, A. M., BURSTEJN, R. H.: Elektrohimija **5**, 1445 (1969).
40. VOLFKOVICS, JU. M., VASZILJEV, JU. B., BAGOCKIJ, V. SZ.: Elektrohimija **5**, 1462 (1969).
41. BOGDANOVSZKIJ, G. F., SAKKAK, A. I.: Elektrohimija **6**, 288 (1970).
42. BOGDANOVSZKIJ, G. A., SAKKAK, A. I.: Elektrohimija **6**, 290 (1970).
43. PISNOGRAJEVA, I. I., VASZILJEV, JU. B., BAGOCKIJ, V. SZ.: Elektrohimija **6**, 433 (1970).
44. NIKOLOV, I., JANCSUK, B., BESZKOROVAJNAJA, SZ. SZ., VASZILJEV, JU. B.: Elektrohimija **6**, 597 (1970).
45. FASZMAN, A. B., PADJUKOVA, G. L., SZOKOLSZKIJ, D. V.: Elektrohimija **6**, 832 (1970).
46. KOLJADKO, E. A., PODLOVCSENKO, B. I.: Elektrohimija **6**, 1769 (1970).
47. KANEVSZKIJ, L. SZ., PALANKER, V. S., BAGOCKIJ, V. SZ.: Elektrohimija **6**, 1879 (1970).
48. KUDRJASOV, I. V., SZINELNYIKOV, B. M., BURMISZTROV, E. SZ.: Elektrohimija **7**, 366 (1971).
49. TJURIN, V. SZ., PSENYICSNYIKOV, A. G., BURSTEJN, R. H.: Elektrohimija **7**, 707 (1971).
50. BOGDANOVSZKIJ, G. A., SAKKAK, A. I.: Elektrohimija **7**, 713 (1971).
51. EKIBAJEVA, A. A., ZAKUMBAJEVA, G. D., SZOKOLSZKIJ, D. V.: Elektrohimija **7**, 834 (1971).
52. GROMIKO, V. A.: Elektrohimija **7**, 882 (1971).
53. GROMIKO, V. A.: Elektrohimija **7**, 885 (1971).
54. BOGRACSEV, A. M., PSENYICSNYIKOV, A. G., BURSTEJN, R. H.: Elektrohimija **7**, 902 (1971).
55. TJURIN, JU. M., VOLOGYIN, G. F., PADUCSEVA, V. SZ.: Elektrohimija **7**, 1309 (1971).
56. KANEVSZKIJ, L. SZ., ASZTAHOV, I. I., PALANKER, V. S., BAGOCKIJ, V. SZ.: Elektrohimija **7**, 1329 (1971).
57. KAZARINOV, V. E., TÜSZJACSNAJA, G. JA.: Elektrohimija **7**, 1552 (1971).
58. NAUMOV, B. I., SZMIRNOVA, L. A., AFONISIN, G. N., TJURIN, JU. M.: Elektrohimija **7**, 1872 (1971).
59. GROMIKO, V. A.: Elektrohimija **8**, 77 (1972).
60. GROMIKO, V. A.: Elektrohimija **8**, 75 (1972).
61. PODLOVCSENKO, B. I., KOLJADKO, E. A.: Elektrohimija **8**, 133 (1972).
62. SZOKOLSZKIJ, D. V., HOVIKOVA, Z. N.: Elektrohimija **8**, 197 (1972).
63. KAZARINOV, V. E., KUDRJASOV, I. V., ANDREJEV, V. N.: Elektrohimija **8**, 260 (1972).
64. MICSRI, A. A., PSENYICSNYIKOV, A. G., BURSTEJN, R. H.: Elektrohimija **8**, 276 (1972).
65. KAZARINOV, V. E., DOLIDZE, SZ. V:. Elektrohimija **8**, 284 (1972).
66. MICSRI, A. A., PSENYICSNYIKOV, A. G., BURSTEJN, R. H.: Elektrohimija **8**, 360 (1972).
67. BESZKOROVAJNAJA, SZ. SZ., VASZILJEV, JU. B., BAGOCKIJ, V. SZ.: Elektrohimija **8**, 376 (1972).
68. KAZARINOV, V. E., TISZJACSNAJA, G. JA., ANDREJEV, V. N.: Elektrohimija **8**, 396 (1972).
69. GRIGORJEV, N. B., MACSAVARIANI, D. N.: Elektrohimija **8**, 406 (1972).
70. ALUMAA, A. R., PALM, U. V.: Elektrohimija **8**, 471 (1972).
71. HRIZOLITOVA, M. A., MIRKIND, L. A., VASZILJEV, JU. B., FIOSIN, M. JA., BAGOCKIJ, V. SZ.: Elektrohimija **8**, 548 (1972).
72. KAZARINOV, V. E., TISZJACSNAJA, G. JA.: Elektrohimija **8**, 592 (1972).
73. CINCEVICS, V. M., KAC, M. B.: Elektrohimija **8**, 718 (1972).
74. KAZARINOV, V. E., TISZJACSNAJA, G. JA.: Elektrohimija **8**, 731 (1972).
75. ALUMAA, A. R., PALM, U. V.: Elektrohimija **8**, 790 (1972).
76. KAZARINOV, V. E., ANDREJEV, V. N., TISZJACSNAJA, G. JA.: Elektrohimija **8**, 927 (1972).
77. HRIZOLITOVA, M. A., MIRKIND, L. A., VASZILJEV, JU. B., FIOSIN, M. JA., BAGOCKIJ, V. SZ.: Elektrohimija **8**, 1004 (1972).
78. NAUMOV, V. I., TJURIN, JU. M.: Elektrohimija **8**, 1220 (1972).
79. KOLJADKO, E. I., PODLOVCSENKO, B. I.: Elektrohimija **8**, 1519 (1972).
80. JAKOVJEVA, A. A., KAJDALOVA, SZ. N., SZKURAMNYIK, JA. B., VESZELOVSZKIJ, V. I.: Elektrohimija **8**, 1799 (1972).
81. RIBALKA, L. E., LEJKISZ, D. I., DAMASZKIN, B. B.: Elektrohimija **9**, 62 (1973).
82. PODLOVCSENKO, B. I., GLADISEVA, T. D.: Elektrohimija **9**, 425 (1973).
83. KAZARINOV, V. E., ANDREJEV, V. N.: Elektrohimija **9**, 506 (1973).
84. BREITER, M. W.: J. Electroanal. Chem. **14**, 407 (1967).
85. BREITER, M. W.: J. Electroanal. Chem. **15**, 221 (1967).
86. KAMATH, V. N., HIRA-LAL: J. Electroanal. Chem. **19**, 137 (1968).
87. KAMATH, V. N., HIRA-LAL: J. Electroanal. Chem. **19**, 249 (1968).
88. LOUCKA, T., WEBER, J.: J. Electroanal. Chem. **21**, 329 (1969).
89. BRUMMER, S. B., CAHILL, K.: J. Electroanal. Chem. **21**, 463 (1969).
90. KAMATH, V. N., HIRA-LAL: J. Electroanal. Chem. **24**, 125 (1970).
91. BEJERANO, T., FORGACS, CH.: J. Electroanal. Chem. **27**, 69 (1970).

92. Formaro, L., Castelli, G.: J. Electroanal. Chem. **28,** 363 (1970).
93. MacDougall, B., Conway, B. E., Kozlowska, H. A.: J. Electroanal. Chem. **32,** App. 15 (1971).
94. Sidheswaran, P., Hira-Lal: J. Electroanal. Chem. **34,** 173 (1972).
95. Sobkowski, J., Wieckowski, A.: J. Electroanal. Chem. **34,** 185 (1972).
96. Loucka, T.: Electroanal. Chem. **36,** 355 (1972).
97. Loucka, T.: J. Electroanal. Chem. **36,** 369 (1972).
98. Sidheswaran, P.: J. Electroanal. Chem. **38,** 101 (1972).
99. Loutfy, R. O.: J. Electroanal. Chem. **38,** 283 (1972).
100. Brezina, M., Koryta, J., Loucka, T., Marsikova, D., Pradac, J.: J. Electroanal. Chem. **40,** 13 (1972).
101. Sidheswaran, P., Hira-Lal: J. Electroanal. Chem. **40,** 143 (1972).
102. Sobkowski, J., Wieckowski, A.: J. Electroanal. Chem. **41,** 373 (1973).
103. Gilman, S.: J. Electroanal. Soc. **113,** 1036 (1966).
104. Biegler, T., Koch, D. F. A.: J. Electrochem. Soc. **114,** 904 (1967).
105. Loutfy, R. O., Sukava, A. J.: J. Electrochem. Soc. **118,** 216 (1971).
106. Blake, A. R., Kuhn, A. T., Sunderland, J. G.: J. Electrochem. Soc. **119,** 1027 (1972).
107. Bonnemay, M., Bronoel, G., Doniat, D., Momot, E., Pesant, J. C.: Journees Int. Etude Pile Comb. 1969, 253.
108. Brummer, S. B., Makrides, A. C.: J. Phys. Chem. **68,** 1448 (1964).
109. Smith, R. E., Urbach, H. B., Harrison, J. H., Hatfield, N. L.: J. Phys. Chem. **71,** 1250 (1967).
110. Brummer, S. B., Turner, M. J.: J. Phys. Chem. **71,** 2825 (1967).
111. Brummer, S. B., Turner, M. J.: J. Phys. Chem. **71,** 3494 (1967).
112. Brummer, S. B., Turner, M. J.: J. Phys. Chem. **71,** 3902 (1967).
113. Smith, E. R., Urbach, H. B., Hatfield, N. L.: J. Phys. Chem. **71,** 4121 (1967).
114. Taylor, A. H., Brummer, S. B.: J. Phys. Chem. **73,** 2397 (1969).
115. Schuldiner, S., Piersma, B. J.: J. Phys. Chem. **74,** 2823 (1970).
116. Angely, L., Bonnemay, M., Bronoel, G., Peslerbe, G.: Metaux, Corrosion, Industrie 3 (1971).
117. Gilman, S.: Trans. Faraday Soc. **62,** 466 (1966).
118. Gilman, S.: Trans. Faraday Soc. **62,** 481 (1966).
119. Taylor, A. H., Pearce, R. D., Brummer, S. B.: Trans. Faraday Soc. **67,** 801 (1971).
120. Conway, B. E., MacDougall, B., Kozlowska, H. A.: J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. **68,** 1566 (1972).
121. G. Horányi, J. Solt, F. Nagy: Acta Chim. (Budapest) **64,** 113 (1970).
122. G. Horányi, F. Nagy: Acta Chim. (Budapest) **68,** 229 (1971).
123. G. Horányi, F. Nagy: Acta Chim. (Budapest) **72,** 261 (1972).
124. G. Horányi, P. Kőnig, F. Nagy: Acta Chim. (Budapest) **72,** 269 (1972).
125. G. Horányi, M. Novák: Acta Chim. (Budapest) **75,** 271 (1973).
126. G. Horányi: J. Electroanal. Chem. **31,** App. 1. (1971).
127. G. Horányi, D. Hegedüs, E. M. Rizmayer: J. Electroanal. Chem. **40,** 393 (1972).
128. Arnowitz, G., Flannery, R. J.: J. Electrochem. Soc. **116,** 938 (1969).
129. G. Horányi, J. Solt, F. Nagy: Acta Chim. (Budapest) **67,** 425 (1971).
130. Laser, D., Ariel, M.: J. Electroanal. Chem. **35,** 405 (1972).
131. G. Horányi, J. Solt, F. Nagy: J. Electroanal. Chem. **31,** 95 (1971).
132. G. Horányi, G. Vértes, E. M. Rizmayer: J. Electroanal. Chem. **48,** 207 (1973).
133. G. Horányi, E. M. Rizmayer: J. Electroanal. Chem. **64,** 15 (1975).
134. V. E. Kazarinov, G. Ya. Tysyachnaya, V. N. Andreev: J. Electroanal. Chem. **65,** 391 (1975).
135. L. A. Mirkind, V. E. Kazarinov, A. G. Dubinyin, M. Ja. Fiosin: Elektrohimija **9,** 1069 (1973).
136. L. A. Mirkind, V. E. Kazarinov, A. G. Dubinyin, M. Ja. Fiosin: Elektrohimija **9,** 1067 (1973).
137. P. Sidheswaran: J. Electrochem. Soc. India **24,** 81 (1975).
138. P. Sidheswaran: J. Electrochem. Soc. India **24,** 7 (1975).
139. V. E. Kazarinov, V. N. Andreev: Elektrohimija **10,** 1561 (1974).
140. V. N. Andreev, V. E. Kazarinov: Elektrohimija **10,** 1739 (1974).
141. V. N. Andreev, V. E. Kazarinov: Elektrohimija **10,** 1736 (1974).
142. A. Wieckowski, J. Sobkowski, A. Jablonska: J. Electroanal. Chem. **55,** 383 (1974).
143. J. Sobkowski, A. Czerwinski: J. Electroanal. Chem. **55,** 391 (1974).
144. J. Sobkowski, A. Czerwinski: J. Electroanal. Chem. **65,** 327 (1975).
145. A. Czerwinski, J. Sobkowski: J. Electroanal. Chem. **59,** 41 (1975).

146. A. Wieckowski, J. Sobkowski: J. Electroanal. Chem. **63,** 365 (1975).
147. P. Sidheswaran, Hira Lal: J. Electroanal. Chem. **45,** 152 (1975).
148. A. Capon, R. Parsons: J. Electroanal. Chem. **45,** 205 (1973).
149. G. Horányi: J. Electroanal. Chem. **51,** 163 (1974).
150. G. Horányi, G. Vértes: J. Electroanal. Chem. **51,** 417 (1974).

Kémiai Közlemények 9. kötet 1978, p. 143—149

AZ OSZTÁLY HÍREI

Közgyűlés. A Magyar Tudományos Akadémia 1977. évi közgyűlése alkalmából május 4-én és 5-én az Osztály nyilvános ülést tartott, melynek keretében Beck Mihály osztályelnök a Kémiai Tudományok Osztálya tevékenységéről, Korányi György a „Biológiailag aktív vegyületek kutatása" főirány tudományos kérdéseiről számolt be. Az ülés keretében került sor „A kémiai szerkezet és a biológiai hatás közötti összefüggésről" c. szimpóziumra az alábbi programmal:

Holló János r. tag: Bevezetés,

Ötvös László: Biopolimereken végbemenő reakciók sztereokémiája és gyógyszerkémiai alkalmazásai,

Friedrich Péter: Szerkezet és funkció kapcsolata az enzimek működésében,

Knoll József l. tag: Hatás és vegyi szerkezet összefüggése szelektív monoaminooxidáz bénítás esetében,

Medzihradszky Kálmán: Összefüggések a polipeptidhormonok kémiai szerkezete, és a biológiai hatása között,

Bognár Rezső r. tag, Makleit Sándor: Hatás és szerkezet közötti összefüggések a morfinsorban,

Rétsági György, Jóna Gabriella: A morfin és azidomorfin mellékhatásának vizsgálata emberen,

Darvas Ferenc: Matematikai módszerek alkalmazása a kémiai szerkezet és a biológiai hatás közötti összefüggés vizsgálatára,

Clauder Ottó: A fiziológiai konformációkról,

Nádor Károly: Hatás és szerkezet tropánvázas és analóg alkaloidok esetében,

Tóth József: Hatás és szerkezet közötti összefüggés szteroidoknál,

Mészáros Zoltán: Gyógyszertervezés piridopirimidinek körében,

Toldy Lajos: Szívre és érrendszerre ható új gyógyszerek kutatása a Gyógyszerkutató Intézetben,

Szántay Csaba l. tag, Novák Lajos: A rovarhormonok kémiája,

Jermy Tibor l. tag, Varjas László, Tóth Miklós: Rovarhormonok és feromonok gyakorlati alkalmazásának perspektívái,

Matolcsy György: Növényvédőszerek tervezése és szintézise elméleti meggondolások alapján.

A nyilvános osztályülés anyaga folyóiratunk 50. kötete 1-2. számában kerül közlésre.

A Közgyűlést megnyitó nyilvános ülésen került sor az akadémiai díjak kiosztására. Az Osztály területéről Tamás József kapott díjat a tömegspektrométeres molekulaszerkezet-kutatás magyarországi meghonosításáért, több száz szerves és elemorganikus molekulaszerkezet meghatározásáért, számos fragmentációs folyamat felderítéséért, s mintegy tíz vegyületcsoport esetében a tömegspektrum és a szerkezet, valamint az energetikai jellemzők kapcsolatának megállapításáért.

*

Osztályülés: Az Osztály 1977. június 7-én tartott ülésén meghallgatta és megvitatta a DKV telephelyén 1977. április 15-én megrendezett aromás ankétról készült beszámolót, és úgy határozott, hogy azt és a javaslatokat

mint az Osztály ajánlását a nehézipari miniszterhez terjeszti. Ezután hat rendbeli doktori kérelem véleményezésére került sor. Öt kérelemmel az Osztály egyetértett, egy esetben úgy vélte, hogy a disszertáció benyújtása még korai lenne. A véleményezésre előterjesztett egyetemi tanári és docensi pályázatokat az Osztály elfogadta azzal, hogy a jövőben kívánatosnak tartja, hogy abban az esetben, ha az egyetemi tanári állásra pályázó csak kandidátusi fokozattal rendelkezik, anyaga tartalmazzon a tudományos habitus megítélésére alkalmas információt. Az Osztály ezután az 1977. évi nívódíj javaslatokkal foglalkozott. Végül az osztályelnök bejelentette, hogy PUNGOR ERNŐ r. tagot az Osztrák Mikrokémiai és Analitikai Kémiai Társaság tiszteleti tagjává és a Z. analytische Chemie szerkesztősége szerkesztő bizottsági tagjává választotta. Örvendetes tudomásul szolgált.

*

A *Szerves Kémiai Bizottság* 1977. április 1-én tartott ülésén JOHN APSIMON (Department of Chemistry, Carleton University, Ottawa): Some Synthetic Approaches to Triterpenes c. előadása hangzott el.

*

A *Koordinációs Kémia Munkabizottság* 1977. április 6—7-i ülésszakának programja:

BECK MIHÁLY l. tag: Átmenetifém-komplexek szerepe a kémiai fejlődésben,

SÓVÁGÓ IMRE: Aminosavak és diaminok réz-, nikkel- és cink vegyes ligandumú komplexeinek képződését befolyásoló tényezők (kandidátusi értekezés ismertetése),

BRÜCHER ERNŐ: A ^{1}H-NMR spektroszkópia koordinációs kémiai alkalmazásai, I. (Egyensúlyi és szerkezeti vizsgálatok),

NAGYPÁL ISTVÁN: A ^{1}H-NMR spektroszkópia koordinációs kémiai alkalmazásai, II. (Kinetikai és szerkezeti vizsgálatok),

CSONGORNÉ PORZSOLT ÉVA: Vegyes ligandumú és több magvú komplexek képződése higany-cianid részvételével (kandidátusi értekezés ismertetése).

*

A *Szilárdtestkémiai Munkabizottság* 1977. április 8-i ülésének napirendje:

I. szekció: Volfrámkutatás

BARTHA LÁSZLÓ: A volfrámgyártás technológiájának szilárdtestkémiai vonatkozásai,

NÉMETH TIBOR: A volfrámgyártás köztitermékeinek fizikokémiai vizsgálata,

SZALAY TIBOR: Vizes ionoldatok felületi kémiai reakciói volfrámoxidokkal,

KISS ANDRÁS: Infravörös és Raman spektrofotometriás módszerek alkalmazási lehetőségei a volfrámkutatásban,

KLUG ANNAMÁRIA: Röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálatok a K_2O-WO_3 rendszerben.

II. szekció: Félvezető-kutatás

LENDVAY ÖDÖN: A félvezető anyagok kutatásának szerkezetkutatási vonatkozásai,

RÓNAI TIBORNÉ: A $^{III}B^{V}$ vegyületek folyadék epitaxiája,

GÖRÖG TAMÁS: A $^{III}B^{V}$ vegyületek kémiai transzportfolyamatai (gőzfázisú epitaxia),

SOMOGYI MÁRIA: Felületkémiai vizsgálatok $A^{III}B^{V}$ vegyületeken

STUBNYA GYÖRGY, NÉMETH TIBORNÉ: Dielektromos oxid és nitrid rétegek keletkezése Si-on.

*

A *Radiokémiai Bizottság* 1977. április 13-i ülésén HENRY LEIDHEISER (Lehigh University, Center for Surface and Coatings Research Sinclair Laboratory): Studies of Materials Processing under Microgravity Conditions c. előadása hangzott el.

*

„A petrolkémiai aromás szénhidrogének problémái" tárgykörű osztályankét — melyre 1977. április 15-én került sor az *Osztály*, a *Műszaki Kémiai Bizottság* és a *Kőolaj- és Petrolkémiai Munkabizottság rendezésében* — programja:

VAJTA LÁSZLÓ, osztályelnökhelyettes: Megnyitó,

RÁTOSI ERNŐ, a DKV igazgatója: a Dunai Kőolajipari Vállalat bemutatása,

PÉCELI BÉLA: A hazai aromás szénhidrogéngyártás és fejlesztés kérdései,

CSIKÓS REZSŐ: A pirolízis olaj hasznosításának problémái.

*

A *Műanyagfizikai Munkabizottság* 1977. április 22-i ülésének előadásai:

W. N. TSCHOEGL: Di- és triblokk kopolimerek dinamikus viselkedése szilárd állapotban,

HEMELA JÓZSEF: Szisztematikus mérési eredmény torzulások és azok korrelációja makromolekulák kromatográfiás és spektroszkópiás vizsgálatában,

SERFŐZŐ ILONA: Poliolefinek poliaxiális orientációja,

MENCZEL JÓZSEF, VARGA JÓZSEF, SOLTI ÁGNES, BELINA KÁROLY, MOLNÁR IMRE: Polimerek és polimer rendszerek vizsgálata DSC-módszerrel,

MÁTTYUS SÁNDORNÉ: Cellulóz rendszerek aktív felületének mérése, az aktív felület és a szerkezet összefüggésének vizsgálata,

MONDVAI IMRE: Polimerizációs kinetikai vizsgálatok nagy átalakulási fokokon.

*

A *Szerves Kémiai Bizottság* és a Magyar Kémikusok Egyesülete Szerves Kémiai és Gyógyszerkémiai Szakosztálya 1977. április 26-i közös előadóülésének napirendje:

MOLNÁR ÁRPÁD, BARTÓK MIHÁLY (JATE Szerves Kémiai Tanszék) Sztereokémiai vizsgálatok a diolok rézkatalizátorokon történő átalakulásában,

MERÉNYI ARMAND, TÖRÖK SÁNDOR, PAPP GABRIELLA, KISS EMIL (Egyesült Vegyiművek): Alkil-poliglikol-formál típusú tenzidek előállítása és vizsgálata.

*

Az *Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság* 1977. április 26-i ülésén az MTA Izotóp Intézete, a Gyógyszerkutató Intézet, a Chinoin, az Egyesült Gyógyszer- és Tápszergyár, valamint a Kőbányai Gyógyszerárugyár kutatói beszámolói hangzottak el. Az öt intézmény szerkezetkutatással foglalkozó részlegeinek vezetői (MINK JÁNOS, SOHÁR PÁL, GÖRÖG SÁNDOR, HORVÁTH GÁBOR és RÁKÓCZI JÓZSEF) áttekintést adtak a kutatóhelyek fontosabb tudományos kutatási témáiról, a rendelkezésükre álló kísérleti berendezésekről, műszerállományukról, a kutatógárdáról, ill. asszisztenciáról és a kutatómunka szervezeti és szervezési formáiról, továbbá a kutatók tudományos eredményeiről (közlemények, előadások, tudományos fokozatok megszerzése) és részvételükről a tudományos közéletben. Az összefoglalók után az alábbi előadások hangzottak el:

MARGITFALVI J., MINK J.: Magas hőmérsékleten lejátszódó kémiai átalakulások követése IR-módszerekkel,

SZILÁGYI T., MINK J.: Fémeken adszorbeált molekulák IR-vizsgálata,

GÁL M., MINK J.: A távoli IR-spektroszkópia néhány speciális alkalmazásáról,

KEMÉNY G., MINK J.: Alkilhigany-vegyületek rezgési spektrumának vizsgálata,

SOHÁR P., SCHNEIDER G., SÓTI F-NÉ: Geometriai izomerek és diasztereomerek PMR-szerkezetmeghatározása,

HORVÁTH GY., KOLTAI E.: A tioamidok tömegspektrumában észlelt átrendeződések vizsgálata,

JERKOVICH GY., HORVÁTH GY., AMBRUS G., BARTA I.: Néhány pirrolszármazék szerkezetmeghatározása és tömegspektrumuk jellegzetességeinek értelmezése,

HORVÁTH G.: Nitrogén-hídfős vegyületek spektroszkópiai sajátságainak tanulmányozása,

SIMON K.: A kötésviszonyok változásának tanulmányozása különböző pirido(1,2a)pirimidon-típusú vegyületekben,

PONGOR G.: Heterociklusos vegyületek szerkezetének, IR- és Raman-színképének számítása,

HORVÁTH K.: Egy heterociklusos gyűrűtranszformáció reakciókinetikai tanulmányozása kémiai és spektroszkópiai módszerekkel,

KISSNÉ KOVÁCS Á., BERÉNYI D-NÉ, SOHÁR P.: 4-szubsztituált-3-nitro-kinolinok PMR-vizsgálata,

BENKÓ P., TIMÁRNÉ GERGELY J.: Pirido-*as*-triazinok szintézise és szerkezetigazolása,

CSORDÁS L., MEDGYASZAY M., RÁKÓCZI J.: Sanegyt kristály- és molekulaszerkezete,

VEDRES A., MAROSVÁRI Á., és GÓRA L-NÉ: 8-azaszteroidok szerkezetkutatása IR és UV spektroszkópiával.

*

A *Szilikátkémiai Munkabizottság* 1977. május 2—3-i „A technológiai korszerűsítést megalapozó új kutatási irányok és célok a szilikátkémiában" tárgykörű ülésszakának programja:

Cementipar. Vitaindító bevezető: TALABÉR JÓZSEF, TAMÁS FERENC,

Finomkerámiai ipar. Vitaindító bevezető: KACSALOVA LIDIA,

Tűzállóanyagipar. Vitaindító bevezető: HORVÁTH TIBOR,

Üvegipar. Vitaindító bevezető: BOKSAY ZOLTÁN, LŐCSEI BÉLA,

Az ÉVM szilikátipati nyersanyagkutatások főbb célkitűzései. Vitaindító bevezető: FALU JÁNOS.

*

Az *Izotópalkalmazási Munkabizottság*, a *Radioanalitikai Munkabizottság* és az *Automatikus Elemzés Munkabizottság* 1977. május 11-i közös ülésén elhangzott előadások:

NAGY LAJOS GYÖRGY: Radiokémiai kutatások a BME Alkalmazott Kémiai és Radiokémiai Tanszékén,

TÖRÖK GÁBOR, NAGY LAJOS GYÖRGY: Automatizált, programozott kémiai feldolgozó rendszer biológiai anyagok aktivációs analíziséhez,

FÓTI GYÖRGY, KUTY ÁKOSNÉ: Az izotópmolekulacserés módszer alkalmazása pórusos rendszerek minősítésénél,

HEGEDÜS DEZSŐ: Kis aktivitású folyadékminták minőségi és mennyiségi analízise,

NAGY LAJOS GYÖRGY, TÖRÖK GÁBOR, LUDMÁNY ANDRÁS: Szervetlen szorbensek előállítása és minősítése egyes radioizotópok szelektív elválasztásához,

VERESS GÁBOR: (BME Ált. és Analitika Kémia Tanszék): Számítógépes adatfeldolgozás általános kérdései,

PERNECZKI GÁBOR: (MTA Közp. Fiz. Kut. Int.): Egyedülálló teljesenergia-csúcsok kiértékelése,

ÉLŐ SÁNDOR, BEREZNAI TAMÁS, BÓDISZ DÉNES, KEÖMLEY GÁBOR, NAGY MIHÁLY, SZONDI EGON (BME Tanreaktora): Házi programozható asztali kalkulátor és analizátor gamma-spektrometriai alkalmazása,

JEDLOVSZKY REZSŐ (Orsz. Mérésügyi Hivatal): Radioizotópos szennyezés-meghatározás számítógépes kiértékelése,

SZÖRÉNYI ÁRPÁD (Orsz. Mérésügyi Hivatal): Radioaktív etalonok aktivitás-mérésének számítógépes kiértékelése.

*

A *Biomérnöki Munkabizottság* 1977. május 9—11-i ülésszakán a munkaterv kialakítására és elfogadására, valamint az „Enzymengineering" témacsalád-beszámolókra került sor.

*

Az *Alkaloidkémiai Munkabizottság* 1977. május 11—13-i ülésszakán elhangzott előadások:

NÁDOR K., RAISS G., SINKÓ L.: Vizsgálatok az azabiciklusos vegyületek körében,

TAKÁCS K.: 1,2,4-Oxadiazolin-5-on vegyületek szintézisének és átalakulásának tanulmányozása. Kondenzált gyűrűs izokinolinszármazékok előállítása. (Kandidátusi disszertáció ismertetése.),

TÓTH I., SZABÓ L., SZÁNTAY CS. l. tag: 10-Metoxi-dezpiroloraurenszcin sztereoizomerek szintézise. (Kandidátusi disszertáció ismertetése),

NOVÁK L., CZIBULA L., ROHÁLY J., SZÁNTAY CS. l. tag: Pentaciklusos indolokinolizin származékok szintézise,

KEREKES P., HORVÁTH G., GAÁL GY., BOGNÁR R. r. tag: Ftalidizokinolinvázas alkaloidok szintézise Reissert-vegyületek segítségével,

MAKLEIT S., BERÉNYI S., SOMOGYI G., BOGNÁR R. r. tag: A tebain kodeinné történő átalakítása,

FÜRST ZS.: Morfinok és azidomorfinok hatás-szerkezet összefüggése biológiai szempontból.

*

A *Spektrokémiai Munkabizottság* a Magyar Kémikusok Egyesülete Debreceni Csoportjának Színképelemző Szakbizottsága, valamint az OTE, MKE és OMBKE közös Színképelemző Szakbizottságának „Biológiai, munkaegészségügyi és környezetvédelmi színképelemző" Munkabizottság kétnapos ankétjának (1977. május 12—13) programja:

PAPP LAJOS: Beszámoló a KLTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén folyó környezetvédelmi kutatásokról,

EDUARD PLŠKO: Igen kis koncentrációk és mennyiségek színképelemzési lehetősége,

FLÓRIÁN KÁROLY, NATAŠA PLIESOVŠKÁ, HELTAI GYÖRGY, ZIMMER KÁROLY: Az emissziós színképelemzés lehetőségei a környezetvédelmi analitikában,

BACSÓ JÓZSEF, KOVÁCS PÁL, HORVÁTH SÁNDOR, TAMÁSI LÁSZLÓ, DÉZSI LEVENTE: Összefüggés az emberi haj egyes szervetlen összetevői (Ca, Pb) és a szívinfarktus, ill. ólommérgezés között,

BACSÓ JÓZSEF, KISS KEVE, SZALAY SÁNDOR: Az As, Pb és más nehézfémek felhalmozódása a városi vízvezeték vas—mangán-oxid-hidroxid csapadékában,

SÁMSONI ZOLTÁN: Néhány szélsőséges talajtípuson élő növény mikroelem hiányjelenségéről,

MURÁNYINÉ SZELECZKY ANNAMÁRIA: Élelmi anyagok Mn-, Cu-, Zn- és Mo-tartalmának vizsgálata,

PAPP LAJOS: Kerekasztal-megbeszélés az üregkatód-színképatlasz kiadásáról,

NAGY ZOLTÁN: Beszámoló a DOTE színképanalitikai eredményeiről,

JULIANA RIŠOVÁ, ZIMMER KÁROLY, HOFFMANN LÁSZLÓ, LÁNG EDIT: Nyomelemek spektrográfiás meghatározása emberi szervekben,

JEZERNICZKY JUDIT, CSORBA SÁNDOR, NAGY ZOLTÁN: A szérum Cu- és Zn-koncentrációjának alakulása különböző életkorban,

NAGY ZOLTÁN, SERES PÉTER, JÓNA ISTVÁN, WINKLER ILONA, JUHÁSZ BÉLA: Az ólomkoncentráció eloszlása felnőttek, anyák és újszülöttek vérében,

DITRÓINÉ HORVÁTH ÉVA, PAPP LAJOS, POSTA JÓZSEF, BANKA ÉVA: Higanytartalom meghatározása a Hortobágyi Halgazdaságok halállományában,

JÁSZBERÉNYI ISTVÁN: Növényi anyagok Cd-tartalmának meghatározása atomabszorpciós módszerrel,

PAPP LAJOS, BAKOS ANTAL, POSTA JÓZSEF: Egri és egerkörnyéki borok szervetlen összetevőinek meghatározásáról.

*

A *Lipidkémiai Munkabizottság* 1977. május 13-i ülésén a Növényolaj- és Mosószeripari Kutatóintézet tevékenységével és kutatási feladataival foglalkozott KURUCZNÉ LUSZTIG ÉVA igazgató beszámolója alapján.

*

Az *Izotóptechnikai Munkabizottság* 1977. május 16-án a radiokémiai ioncserés és extrakciós elválasztások kérdéseivel foglalkozott a hazai kutatóhelyek ilyen irányú tevékenységéről szóló beszámolók alapján. A beszámolókat tartották: LUDMÁNY ANDRÁS (BME Alkalmazott Kémiai Tanszék), MÁDI ISTVÁN (ELTE Izotóp Laboratórium), SZIRTES LÁSZLÓ (MTA Izotóp Intézete), BÁLINTNÉ AMBRÓ IRÉN (Nehézipari Kutató Intézet), SOMLAI JÁNOS (VVE Radiokémiai Tanszék).

*

A *Műszaki Kémiai Bizottság* 1977. május 18-i ülését Pécsett tartotta és ennek során a helyi műszaki kémiai kutatási problémákkal foglalkozott az alábbi beszámolók alapján:

BIHARI OTTÓ: Tájékoztatás a Pécsi Akadémiai Bizottság munkájáról,

CZEGLÉDI BÉLA: Az uránérc-feldolgozás kémiai technológiájának néhány kérdése,

PAUKA IMRE: Műszaki kémiai kutatások a Pollack Mihály Műszaki Főiskolán.

Az ülés keretében a bizottság meglátogatta a Mecseki Ércbánya Vállalatot.

*

Az *Izotópalkalmazási Munkabizottság* 1977. május 23—24-i ülésszakának napirendje:

FARKAS TIBOR: Telítetlen zsírsavak bioszintézise,

VARGA LÁSZLÓ: A pentagasztrin metabolizmusának vizsgálata patkányban,

UDVARDY ANDOR: Magas specifikus aktivitású P-32 jelzett nukleinsav preparátumok készítése és alkalmazásai,

TÓTH GÉZA, SIROKMÁN FERENC: Triciáló berendezés ismertetése és modellreakció néhány nagy specifikus aktivitású biológiailag aktív vegyület szintézisére,

PREMECZ GYÖRGY: Kettősen jelölt biológiai minták vizsgálata Packard-égetőkemence felhasználásával,

SIROKMÁN FERENC, S. KÖVES ERZSÉBET: Auxin metabolizmus vizsgálatok C-14 jelzett vegyületek segítségével,

KARI CSABA: Izotóp alkalmazása nukleotid anyagcsere vizsgálatban,

HADLACZKY GYULA: Tricium autoradiográfia eukariótákban.

*

A *Vegyipari Rendszertechnikai Munkabizottság* 1977. május 24—25-i ülésének előadása:

BLICKLE T.: A vegyipari műveletek matematikai modelljeiről,

VIRÁG T., VAJDA T., TŐRÖS R.: Mérlegegyenletek közelítő megoldásai,

CSUKÁS B., PÉTERFINÉ-PATAKI K.: Diszperziós rendszerek matematikai modelljei,

SZÉPVÖLGYI J., NAGY E.: Kémiai reakciók matematikai modelljei,

LAKATOS B., BUCSKY GY.: Homogenizálási folyamatok matematikai modelljei,

FONYÓ ZS.: Anyagátbocsátási műveletek modellezése különböző hierarchiaszinteken,

HOLDERITH J.: Diffúziós műveleti egységek hierarchikus matematikai modelljei,

HANGOS K., HOLDERITH J.: Saját mértékek a gáz-folyadék reaktorok modellezésében.

*

A *Természetes Polimerek Munkabizottság* 1977. május 26—27-i ülésén a biológiailag aktív polimerek területére eső kutatásokkal foglalkozott (SZEJTLI JÓZSEF, NÁNÁSI PÁL, LIPTÁK ANDRÁS, TŐKE LÁSZLÓ, ZSADON BÉLA, RUSZNÁK ISTVÁN, NAGY LAJOS GYÖRGY, CZVIKOVSZKY TIBOR és KÓTAI ANDRÁS beszámolói alapján.

*

A *Szerves Kémiai Bizottság* és a Magyar Kémikusok Egyesülete Szerves Kémiai és Gyógyszerkémiai Szakosztálya 1977. május 31-i közös ülésén elhangzott előadások:

TŐKE LÁSZLÓ, PETNEHÁZY IMRE, NAGY LÁSZLÓNÉ (BME Szerves Kémiai Technológiai Tanszék): Az Arbuzov- és Perkov-reakciók mechanizmusának vizsgálata,

FARKAS ISTVÁN, F. SZABÓ ILONA, BOGNÁR REZSŐ r. tag (KLTE Szerves Kémiai Intézet): α-Dihalogén éterek alkalmazása a preparatív szénhidrátkémiában.

A Bizottság 1977. június 3-i előadó ülésén RICHARD H. MARTIN (Université Libre de Bruxelles): „The Helicenes: Synthetic Spiral Molecules" címmel tartott előadást.

*

A *Kolloidkémiai Munkabizottság* 1977. május 30—31-i ülésszakának napirendje:

SZÉKELY GYÖRGY: Vizsgálatok tenzidoldatokkal,

PÁSZLI ISTVÁN: A felületi feszültség fogalomértelmezéséről,

FAUST RUDOLF: Szilárd testek felületi szabadenergiája és a folyadék-szétterülés,

DÉKÁNY IMRE: Természetes és módosított felületű (organofil) agyagásványok elegyadszorpciós tulajdonságai (kandidátusi disszertáció munkahelyi vitája),

TÓTH JÓZSEF: A szilárd-gáz határfelületi adszorpció értelmezéséről,

BODNÁR JÁNOS: Aktív szenek vizsgálata a felhasználási vagy ahhoz közelálló, modellszerű körülmények között (kandidátusi disszertáció munkahelyi vitája).

*

A *Kovalens Szervetlen Vegyületek Munkabizottság* 1977. jún. 8-án tartotta alakuló ülését, melynek során megvitatta a munkabizottság programját. Az ülésen sor került KNAUSZ DEZSŐ: A Si—H és Ga—H kötés átalakulásával végbemenő reakciók vizsgálata c. kandidátusi értekezés munkahelyi vitájára.

*

A *Vegyipari Gépészeti Munkabizottság* 1977. június 8-i ülésén FILE MIKLÓS vezérigazgató ismertette a Chemimas Vállalat működését. Az ülés keretében KALAPOS KORNÉL a rotációs filmkészülékek fejlesztéséről számolt be. (Korreferáló: UJHIDY AURÉL és BARÁTOSI JENŐ.)

*

Az *Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság* 1977. június 14-i klubdélutánján VIZI BÉLA (VVE, Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék): Kalkogén- és pszeudokalkogén vegyületek vegyértékerő-állandói és

vibrációs közepes amplitúdói címmel tartott előadást.

*

A *Sugárhatáskémiai Munkabizottság* 1977. június 15-i ülése keretében WOJNÁROVITS LÁSZLÓ tokiói tanulmányútjáról, RÓDER MAGDOLNA a Chemical Society Faraday Division rendezésében tartott „Radioactiv Effect in Liquides and Solids" c. konferenciáról (Leicester, 1977. március 23) számolt be.

*

Az *Elektrokémiai Munkabizottság* 1977. június 20-i ülésének napirendje:

ZÁMBÓ JÁNOS: Az ALUTERV tevékenységének ismertetése,

LICHTENBERGERNÉ BAJZA EDIT: Alumíniumötvözetek feszültségi-korrózióérzékenységét meghatározó főbb tényezők,

DÖMÖLKI FERENC: Anódos oxidrétegek elektrolitikus színezése,

SZONTAGH ENDRE: Anódos oxidrétegek vizsgálatában és alkalmazásában elért fontosabb intézeti eredmények,

C. BONHAM (Dep. of Chemistry Indiana University): Use of low energy electrone as a chemical reagent,

BERECZ ENDRE: Az OMFB KÁB és az Elektrokémiai Munkabizottság együttműködése.

*

A *Szerves és Gyógyszeranalitikai Munkabizottság* 1977. június 23-i ülésének programja:

LUKÁTS BÉLA (Kőbányai Gyógyszerárugyár): Új analitikai módszerek és felhasználásuk a gyógyszerek — elsősorban kétértékű kénvegyületek — stabilitásának ellenőrzésére, ill. mérésükre c. kandidátusi értekezésének munkahelyi vitája,

SIMONYI ISTVÁN (Egyesült Gyógyszer- és Tápszergyár): Néhány új vizsgálati módszer a gyógyszergyári minőségellenőrzésben c. kandidátusi értekezésének munkahelyi vitája.

*

A *Reakciókinetikai és Katalízis Munkabizottság* 1977. június 27—28-i ülésének előadásai:

BANAI JÓZSEF (Magyar Vegyipari Egyesülés): A katalizátorok ipari alkalmazásának időszerű kérdései,

GUCZI LÁSZLÓ (MTA Izotóp Intézete): Tájékoztató a Petrolkémiai Kutatósok Középtávú tervében szereplő katalitikus problémákról,

KAPTAY GYÖRGY (Almásfüzitői Timföldgyár): Katalizátor-hordozó előállítás céljára alkalmas különleges timföldek gyártása Almásfüzitőn,

KEREKES ANDRÁS (Kőbányai Porcelángyár): Katalizátorgyártás várható kifejlődése, perspektívái,

ZSEMBERY LÁSZLÓ (Almásfüzítői Timföldgyár): Nehézfémsó tartalmú katalizátorok gyárthatóságának tanulmányozása az Almásfüzitői Timföldgyárban,

MÁNDY TAMÁS, MOLNÁR ATTILÁNÉ, SZUCSÁK LÁSZLÓ (Nagynyomású Kísérleti Intézet): Nagynyomású impulzus és átáramlásos mikroreaktor katalizátorok vizsgálatára,

GÁTI GYULA, HALÁSZ ISTVÁN (Nagynyomású Kírérleti Intézet): Az előállítási mód és az előkezelési körülmények hatása oxidkatalizátorok olefin-izomerizáló aktivitására.

*

A *Heterociklusos Kémiai Munkabizottság* 1977. június 28-i ülésén SALO GRONOWITZ, a Svéd Tudományos Akadémia tagja (University of Lund, Department of Organic Chemistry): The tautomerism and reactions of hydroxythiophenes and hydroxyselenophenes címmel tartott előadást.

*

Az *Izotópalkalmazási Munkabizottság* és a *Radioanalitikai Munkabizottság* 1977. június 30-i együttes ülésén TÖRÖK GÁBOR: Programozott roncsolásos neutronaktivációs nyomelemanalízis. Metodika, berendezés kidolgozása és alkalmazása c. kandidátusi értekezésének munkahelyi vitájára került sor.

Kémiai Közlemények 49. kötet 1978. p. 150—154

KÖNYVBÍRÁLATOK

SOHÁR PÁL: *Mágneses magrezonancia-spektroszkópia.* Akadémiai Kiadó, Budapest. 1976. 1. és 2. kötet.

Az első kötet 575 oldal terjedelmű, a második kötet, amely a szerkezetmeghatározási feladatokhoz szolgáló spektrumgyűjteményt tartalmazza, 170 oldal.

A könyv elsősorban a gyakorló szerves kémikusok számára íródott és ezért igen sok illusztrációt, példát és példamegoldást tartalmaz. Ebben a tekintetben követi a szerző igen sikeres, az infravörös spektroszkópia tárgykörében korábban megírt könyvének koncepcióját.

A szerző — helyesen — meg van győződve arról, hogy az NMR módszerek gyakorlati felhasználása csak akkor lehet igazán eredményes a szintétikus vegyészek szemszögéből nézve, ha az elméleti alapokkal — legalábbis nagy vonalakban — tisztában vannak. Ennek értelmében a könyv első része tárgyalja az atomok és molekulák mágneses tulajdonságait, a *Larmor*-processziót, a *Bloc*-egyenleteket stb. mintegy 20 oldalon keresztül. Ezt követően a kémiai eltolódásokról esik szó, beleértve az oldószerhatásokat, a siftreagenseket és egyéb befolyásoló tényezőket, ugyancsak mintegy 20 oldalt véve igénybe a rendelkezésre álló keretből. Ennél jóval részletesebben, 90 oldalon keresztül esik szó a spin-spin kölcsönhatásokról, benne a különböző (AB, AX, AX_2 stb., stb.) spinrendszerekről.

Az első kötet második része a szerves vegyületek NMR-spektrumát tárgyalja, elsőként a protonrezonancia-spektroszkópiát vegyülettípusonként, ami nagy segítséget jelent a preparatív munkával foglalkozó kutató számára az eligazodás tekintetében. Ez után esik szó a más magok rezonanciaspektrumáról, majd a mérőberendezések, felvételi technika és a különleges mérési eljárások kerülnek terítékre.

A kötet harmadik része a szerkezetmeghatározási feladatokat tartalmazza.

A könyv óriási vállalkozás sikeres megoldásaként kerül az olvasó, a felhasználó kezébe és magyar nyelven hézagpotló jelentőségű; forgatása, tanulmányozása nagy segítséget jelent a gyakorló vegyészek, a kutatók és az egyetemi hallgatók számára egyaránt.

Ebben a terjedelemben bővebben kellett volna foglalkozni a napjainkban egyre fontosabbnak bizonyuló szén magokon alapuló spektroszkópiával. Ezt a hiányt egy esetleges második kiadásban, vagy egy harmadik kötetben feltételnül pótolni kellene. Ezen túlmenően a recenzor hiába kereste a tartalomjegyzékben a CINDP címszót. Ez a technika is ma már elengedhetetlen része az NMR spektroszkópiának.

Összefoglalva megállapítható, hogy a könyv joggal igényel helyet magának a szerves kémiai laboratóriumokban, a feladatgyűjtemény az egyetemi oktatómunkában is értékes segítséget nyújt.

SZÁNTAI CSABA

MTA lev. tagja

A kémia újabb eredményei 34. kötet.

Akadémiai Kiadó Budapest, 1976.

CSAJKA MÁRIA, LAVRUHINA AUGUSZTA KONSZTANTYINOVA: *Aktivációs analízis a kozmokémiában. Meteoritok és holdminták analízise.* (100 oldal, 24 ábra, 25 táblázat és 227 irodalmi hivatkozás.)

Szerzők munkája jellemző példája az interdiszciplináris tudományok hatékonyságának és jól szemlélteti, hogy a kozmogónia, a kémia és a magfizika egyes eredményeit felhasználó kozmokémia milyen eredményesen tud hozzájárulni a világ szerkezetének megismeréséhez.

A dolgozat több mint kétszáz publikáció feldolgozása révén összefoglalja a meteoritok és holdminták aktivációs analitikai eredményeit. A dolgozatban szereplő 25 táblázatot és 24 ábrát a szerzők jó érzékkel válogatták össze, és azok megkönnyítik az olvasónak az eredmények áttekintését és az összefüggések megértését.

A munka részletesen ismerteti a meteoritok szerkezetét, típusait, és leírja az addig vizsgált holdmintákat is. Jóllehet az aktivációs analízis fizikai alapjaival nem foglalkozik — erre a sorozat egy másik dolgozata tért ki — viszont sok példával illusztrálja, hogy az aktivációs analízis során milyen fontos szerepük van a klasszikus kémia eredményeinek is a minták előkészítésében, a radiokémiai elválasztásokban stb.

Az ismertetett eredmények pontosságával, a lehetséges hibaforrások elemzésével is részletesen foglalkozik a dolgozat. Az utolsó fejezetben a szerzők meggyőzően bizonyítják, hogy az aktivációs analitika fontos eszköz a naprendszer szerkezetének és kialakulási mechanizmusának megismerésében.

A közölt ismeretanyag alkalmassá teszi a munkát arra, hogy szakemberek felhasználják monográfiaként, de számot tarthat szélesebb érdeklődésre is.

VÉRTES ATTILA

ÖRDÖGH MÁRIA: *Biológiai anyagok aktivációs elemzése* (98 oldal, 13 ábra, 9 táblázat és 76 irodalmi hivatkozás).

A munka a kémiai analízisnek egy nagyon fontos és ugyanakkor rendkívül nehéz és problematikus területével a biológiai anyagok analitikájával, pontosabban egy igen érzékeny analitikai módszernek, az aktivációs elemzésnek a biológiai nyomelemek meghatározására való alkalmazhatóságával ismerteti meg az olvasót.

A biológiai anyagok analitikájának és ezen belül az ún. nyomelemek meghatározásának fontosságát nem kell külön hangsúlyoznunk. A biológia és az orvostudomány számára ma már nélkülözhetetlenek a rendkívül kis koncentrációban jelen levő, az élő szervezetben mégis igen fontos szerepet játszó nyomelemekre vonatkozó minél pontosabb adatok. Koncentrációjuk változásának nyomon követésével közelebb kerülhetünk az egyes életfolyamatok mechanizmusának megértéséhez, más esetekben pedig betegségek korai szakaszukban való felismeréséhez segíthetnek hozzá a pontos analízis eredményei.

Az analitikus azonban nagyon nehéz és komplex feladat előtt áll, amikor nyomnyi mennyiségeket akar biológiai mintában pontosan meghatározni. Már a mintavételnél rendkívül gondosan kell eljárnia. Nemcsak a mintavétel pontos helyét kell körültekintően meghatároznia, hiszen pl. egy adott szerv különböző részein is más és más lehet a vizsgálni kívánt elem mennyisége, hanem a mintavétel eszközeit is igen gondosan kell megválasztania, nehogy nem kívánt és a vizsgálattal összemérhető mennyiségű idegen eredetű anyag kerüljön a mintába pl. egy injekciós fecskendő fém tűjéből. Nagy gondot okoz ezen kívül egyes nagy mennyiségben jelen levő komponensek zavaró hatásának e kiküszöbölése is.

A dolgozat tanúsága szerint az ilyen bonyolult feladatok megoldására igen jó eredménnyel alkalmazhatók a nagy érzékenységű aktivációs analitikai eljárások különösen akkor, ha komplex módon együtt alkalmazzák megfelelő elválasztási módszerekkel. A szerző a szakterület aktív művelője, aki számos jelentős eredményt tudott ezen a téren felmutatni.

A dolgozat bevezetőjében a szerző rövid és világos összefoglalót ad az aktivációs elemzés elvi alapjairól, majd a nyomelemek aktivációs analízisének általános kérdéseivel, illetve a konkrét elemzési problémák részletes tárgyalásával foglalkozó két fejezet következik.

Az első fejezet címe alapján már érzi az olvasó, hogy a dolgozat címe kissé félrevezető, mivel csak a biológiailag fontos nyomelemek analízisével foglalkozik a mű és nem a biológiai anyagokéval általában. A fejezet elején a nyomelemek biológiai definícióját, valamint az ún. „lényeges" és „nem lényeges" nyomelemeknek a szerző szerint is zavaros fogalmát ismerhetjük meg. Ezt követi a fontosabb nyomelemeknek a különböző típusú biológiai anyagokban való átlagos vagy ún. normál koncentrációjára, illetve annak ingadozására vonatkozó adatok és az aktivációs analízis előnyeinek ismertetése.

A nyomelemek biológiai szerepét tárgyaló rész összeállítása sajnos nem a legszerencsésebb. A biológus szakember számára az egyes elemek szerepére utaló néhány mondat nem sok újat mond. A vegyész számára ugyanakkor az egész csak egy meglehetősen zavaros információhalmaz, tetézve egy sor felesleges ismétléssel.

Ez utóbbi oka egyszerűen az, hogy ismertetés alapját képező két összefoglaló cikk anyagának nem történt meg az elvárható mértékű összedolgozása.

A következőkben a nemzetközi etanolanyagokkal, a mintavétel és mintaelőkészítés valamint a nagy aktivitást adó komponensek zavaró hatásának problémájával foglalkozik a szerző, majd ismerteti a mérések műszeres technikáját és az adatkiértékelés módszereit. Itt ismerkedhet meg a olvasó a módszer legfontosabb gyakorlati kérdéseivel, de sajnos számos túlrészletezett analitikai receptúrával is. A témakörrel ismerkedőket nem érdekelheti túlzottan az, hogy adott esetben hány ml reagenssel történt a lecsapás vagy semlegesítés, hogy redős szűrőn történt a szűrés vagy az, hogy milyen típusszámú és hány csatornás volt a mérésre használt amplitúdóanalizátor. Az olvasó azonban lépten-nyomon ilyen konkrét adatokkal találkozik, amelyek között így sokszor elvesznek a lényegi összefüggések.

A második fejezet konkrét elemzési problémákat tárgyal. A nemzetközi etanolanyag vizsgálati eredményeit, a teljes vér és a vérszérum vizsgálatának ismertetése követi a tárgyalási mód előzőekben említett hibáival.

Az emberi nyirokcsomók vizsgálatával foglalkozó rész, amely a szilikózis korai diagnózisa céljából végzett komplex vizsgálatokat összegezi, szemléletes táblázataival és az eredmények matematikai analízisével a dolgozat legjobb része. Világos a kitűzött cél, a kapott eredmények, és logikus azok értékelése is mind az analitikus, mind pedig a biológus szemszögéből nézve. Itt kidomborodik a szerző szakmai jártassága és tudása is az adott szakterületen hiszen saját eredményeit ismerteti.

Összefoglalva: a dolgozat egy érdekes és fontos szakterületről ad ismertetőt, de tárgyalásmódja meglehetősen nehézzé teszi az olvasó számára a részletproblémákból az alapvető és lényegi összefüggések kiszűrését.

LÉVAY BÉLA

NAGY GIZELLA ÁGNES: *Az Auger-jelenség.* (39 oldal, 15 ábra, 3 táblázat és 71 irodalmi hivatkozás.)

Azt a jelenséget, hogy az atomok és molekulák belső ionizációját követő elektronátrendeződés következtében felszabaduló energia nem egy karakterisztikus röntgen foton keletkezését, hanem egy héjelektron kilépését eredményezi, Auger 1925-ben a röntgensugarak gázokra gyakorolt hatásának tanulmányozása során fedezte fel. (Ilyen esetben a karakterisztikus röntgen fotonnak megfelelő energia az elektron kilépésére, ionizációra és az elektronhéjról kilépő elektron kinetikus energiájára fordítódik.)

A nukleáris folyamatokat igen gyakran kíséri belső ionizáció, és ezért a magfizikai és magkémiai kísérletek eredményeinek az értékelésénél gyakran figyelembe kell venni az Auger-hatást is.

NAGY GIZELLA ÁGNES dolgozatában a forróatom-kémiai folyamatok szempontjából vizsgálja az Auger-jelenséget. Ismerteti az effektust, és bemutatja, hogy nagyobb rendszámú elemek esetén a K vagy L héjon létrejövő belső ionizáció Auger-kaszkád elindítója is lehet, aminek eredményeképpen nagy töltésszámú ionok keletkeznek. (Pl. Xe esetén $2 \cdot 10^{-3}$ %-os valószínűséggel Xe^{20+} és Xe^{21+} is képződik.)

A belső ionizációt okozhatja magátalakulás is (pl.: elektronbefogás, belső konverzió) és ilyen esetekben az Auger-kaszkád révén kialakult iontöltések spektrumának tanulmányozása révén a radioaktív bomlások mechanizmusára vonatkozó információkhoz is lehet jutni.

A molekulákban levő atomok többszörös ionizációja jelentős kémiai átalakulások okozója lehet. Ez a jelenség az ún. Coulomb-robbanás, amit a dolgozat több példa kapcsán ismertet.

A szerző az Auger-kaszkád kémiai hatásának egy gyakorlati alkalmazását is bemutatja, ugyanis segítségével — bizonyos esetekben — jelzett vegyületek szintézisét is meg lehet valósítani.

A dolgozat röviden kitér az Auger-effektuson alapuló szerkezetvizsgáló módszerre az Auger-elektron spektroszkópiára.

Az Auger-hatás már több, mint ötven éve ismert, alkalmazási területe azonban csak az utóbbi évtizedben kezdett kiterebélyesedni. NAGY G. ÁGNES dolgozata érdekes olvasmány a nukleáris tudományok iránt érdeklődők számára.

VÉRTES ATTILA

PÉTER HEDVIG: *Dielectric Spectroscopy of Polymers.* Akadémiai Kiadó, Budapest, 1977. 431. oldal.

HEDVIG PÉTER könyve a polimerek kutatásának olyan területével foglalkozik, amely az utóbbi időben egyre rohamosabban fejlődik, és egyre több problémára képes választ adni a polimerek különböző tulajdonságaival kapcsolatban. A dipólusmomentum mérése, a dielektromos spektroszkópia korábban is széles körben felhasznált módszer volt a szerkezetkutatásban, de a polimerek dielektromos tulajdonságainak vizsgálatára a dielektromos spektrométerek, az alkalmazott mérési technikák fejlődése nyitott tágabb lehetőséget.

A könyv első fejezete a dielektromos spektroszkópia alapjaival foglalkozik, leírja a dipólusmomentum eredetét, a dipólusmomentum számítását a kötésmomentumok vektori összegezése révén. Megemlíti, hogy a molekulák általában merevek és dipólusmomentumuk a hőmozgás közben nem változik, de a makromolekuláris rendszerekre ez a megállapítás nem érvényes, a molekula alakja, így dipólusmomentuma is a hőmozgás során változik. Kondenzált fázisban ezenkívül a molekulák közötti kölcsönhatás is befolyással bír a dipólusmomentumra. A szilárd anyagban levő inhomogenitások hatása is jelentős a dielektromos tulajdonságokra. A makromolekuláris rendszer viselkedését külső perturbáció (pl. külső elektromos tér) hatására a statisztikus elméletek és fenomenológikus modellek segítségével is — tárgyalja a szerző. A bevezető fejezetről általánosságban meg lehet állapítani, hogy nem alapfokon kezdi a fogalmak ismertetését, az olvasó bizonyos elméleti tájékozottságát adottnak tételezi fel. Korszerű tárgyalásmódját jellemzi a kvantumkémia apparátusának felhasználása is.

A második fejezet a polimerekben lejátszódó szerkezeti átalakulásokat foglalja össze. A polimerek különböző kristályformákban létezhetnek, különböző aggregátumokat képezhetnek egyidejűleg. Ezek között átalakulások mehetnek végbe. A kristály megolvadása is szerkezeti átmenetnek tekinthető, amelynek során a rendezett rendszer rendezetlenné vagy kevésbé rendezetté válik. Felsorolja a könyv az átmenetek jellemző vonásait, példákat említ a szerkezeti átmenetek különböző típusiara, ismerteti az ezekkel kapcsolatos fontosabb elméleteket.

A harmadik fejezet a dielektromos spektroszkópia kísérleti technikáival foglalkozik. Polimerek dielektromos permittivitásának és veszteségének mérésére kevés regisztráló módszer fejlődött ki. A spektrumok regisztrálását a frekvencia függvényében különböző, rögzített hőmérsékleteken kívánatos elvégezni. A megfelelően széles frekvencia tartományt (10^{-3} Hz — 10^{9} Hz) csak a Fourier-transzformációs módszer révén lehet megvalósítani, ez a technika a spektrométerhez közvetlenül csatlakozott számítógép felhasználását igényli. Bár a regisztráló módszerek jelenleg hazánkban nehezen alkalmazhatók, a szerző a klasszikus hídmódszereket nem ismerteti, csak a regisztráló módszerekkel foglalkozik (külön kiemelendő a rendkívül fontos dielektromos depolarizációs spektroszkópia tárgyalása). Néhány olyan kísérleti módszert megemlít viszont röviden, amelyeknél lehetőség van a dielektromos technikával való kombinálásra, ill. a mérési eredmények és a dielektromos spektrumok között korreláció tanulmányozására (termokémiai mérések, mechanikai relaxációs spektroszkópia, differential scanning kalorimetria, magmágneses rezonancia).

A negyedik fejezet számos példával illusztrálva mutatja be tiszta polimerek dielektromos spektrumait a következő csoportosítás szerint: apoláris polimerek (polietilén, politetrafluoretilén), polimerek flexibilis poláris oldalcsoportokkal (különbözően szubsztituált polivinil akrilátok és metakrilátok; polivinil észterek, polivinil alkiléterek), polimerek az apoláris főlánchoz mereven csatlakozó poláris oldalcsoportokkal (polivinilklorid, polivinilacetátok), polimerek poláris főlánccal (oxidpolimerek, poliészterek, polikarbonátok, polietilén-tetreftalát), hidrogénkötéssel rendelkező polimerek (polivinil-alkohol, poliamidok, poliuretánok, cellulóz származékok).

A könyv legmodernebb, előremutató részét alkotja az ötödik, hatodik és hetedik fejezet, amely a homogén és heterogén polimer vegyületek, kopolimerek, polimer keverékek dielektromos spektrumaival foglalkozik, valamint a térhálósodási és öregedési folyamatok tanulmányozásával kapcsolatos kutatási eredményeket foglalja össze. Ebben a témakörben olyan gyakorlatilag fontos kérdéseket tárgyal a szerző, mint a lágyítók, stabilizátorok, színezékek, monomer és oldószer szennyezések hatása a polimerek dielektromos tulajdonságaira. A térhálósodás folyamatának vizsgálata (gumik, epoxi, poliészter és fenolformaldehid gyanták szerepelnek a könyvben példaként) a nem regisztráló dielektromos spektrométerekkel rendkívül időigényes volt, a spektrumok sorozatát nehézkes volt kimérni a térhálósodás különböző fázisaiban. A regisztráló dielektromos spektrométer révén a folyamatok kényelmesebben tanulmányozhatók.

Az öregedési folyamatok (a textúra változása, molekuláris szerkezet változása) dielektromos úton történő vizsgálatát a szerző a polietilén oxidatív degradációjának és a PVC öregedésének példájával szemlélteti.

A könyv függelék részében 31 polimer relaxációs térképe szerepel. A 492 irodalmi utalás lehetőséget ad arra, hogy az érdeklődők a könyvben említett elméleteknek, vizsgálatoknak részletesebben utánanézzenek. A szerző sok esetben saját kutatási eredményeire hivatkozik.

A rendkívül magas színvonalú könyv sajnálatos módon gyenge minőségű papíron került nyomtatásra, előfordul, hogy a képletekben egyes számok, jelek nehezen kivehetők. Ajánlatos lenne, ha a könyv magyar nyelven is rendelkezésre állna.

NAGY JÓZSEF

1828—1978

Megjelent az Akadémiai Könyvkiadás
150. évében

Printed in Hungary

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója — Műszaki szerkesztő: Salgó István

A kézirat nyomdába érkezett: 1978. I. 11. — Terjedelem: 13,65 (A/5) ív

78.5124 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

СОДЕРЖАНИЕ

Вступительный Воклая

Э. Пунгор, член АН: Роль электрохимических методов в аналитической химии 1

Обзоры

А. Надь: Узучение химических последствий ядерных превращениц при помощьи спектроскопии Мэссбауера 21

В. Мейзел: Фазовый анализ в спектрометрии Мэссбауера и его применение в изучении коррозии 41

Дь. Хорани: Электрокаталитические и каталитичегкие свойства карбида вольфрама 75

Дь. Хорани: Изучение адсобрции и электросорбции органических материалов на электроде из платинированной платины с помощью меченых атомов 101

Новости Отделения 143

Рецензии книг 150

CONTENTS

Inaugural Lecture

Pungor, E.: The role of the electrochemical methods in the analytical chemistry ... 1

Reviews

Nagy G., Á.: Investigation of the chemical consequences of nuclear transformations with the use of Mössbauer spectroscopy 21

Meisel, W.: The Mössbauer-spectrometroscopic phase analysis and its application in corrosion research 41

Horányi, Gy.: Electrocatalytic and catalytic properties of tungsten carbide 75

Horányi, Gy.: Investigation of the adsorption, electrosorption of organic substances on a platinized platinum electrode, by means of tracer technique 101

News of the Department of Chemical Sciences 143

Book Reviews 150

30,— Ft

TARTALOMJEGYZÉK

Székfoglaló előadás

Pungor Ernő: Az elektrokémiai módszerek szerepe az analitikai kémiában 1

Összefoglaló értekezések

Nagy G. Ágnes: Magátalakulások kémiai következményeinek vizsgálata Mössbauer-spektroszkópiával 21

Werner Meisel: A Mössbauer-spektrometriai fázisanalízis és alkalmazása a korrózió-kutatásban 41

Horányi György: Volfrám-karbid elektrokatalitikus és katalitikus sajátságai 75

Horányi György: Szerves anyagok adszorpciójának, elektroszorpciójának vizsgálata platinázott platina elektródon nyomjelző technikával 101

Az Osztály Hírei 143

Könyvbírálatok 150

Megjelent 1978. IV. 14-én.

Index: 26.491

ISSN 0022—9814

Kémiai Közlemények

49 kötet 3-4

Főszerkesztő
Beck Mihály

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1978

KEKOAS 49(3—4) 155—349 (1978)

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

49. KÖTET 3—4. SZÁM

Főszerkesztő:
BECK MIHÁLY

Szerkesztő:
CSÁKVÁRI BÉLA

A szerkesztő bizottság tagjai:
HOLLÓ JÁNOS, LENGYEL BÉLA, PUNGOR ERNŐ,
SCHAY GÉZA, SZABÓ ZOLTÁN, SZÁNTAY CSABA,
TÜDŐS FERENC, VAJTA LÁSZLÓ, VAS KÁROLY

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, nemzetközi rendezvényekről szóló beszámolók, könyvbírálatok stb. kerülnek közlésre.

A kéziratokat a 48. kötet 277—278. oldalán közölt Tájékoztató szerint elkészítve, valamint 5—15 soros magyar és angol nyelvű összefoglalással ellátva CSÁKVÁRI BÉLA, Budapest VIII., Múzeum körút 6—8. címre (postai küldemény esetén: 1445 Bp. 8. pf. 323) 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" Külkereskedelmi Vállalat (1389 Budapest I., Fő utca 32. — Pénzforgalmi jelzőszám: 218—10990) útján eszközölhetők.

Kémiai Közlemények 49. kötet 1978 p. 155—194

BIOMÉRNÖKI KUTATÁSAINK AZ EZREDFORDULÓ PROBLÉMÁINAK TÜKRÉBEN*

HOLLÓ JÁNOS

az MTA rendes tagja

(Budapesti Műszaki Egyetem Mezőgazdasági Kémiai Technológiai Tanszék)

Érkezett 1977. április 6-án

1. Bevezetés

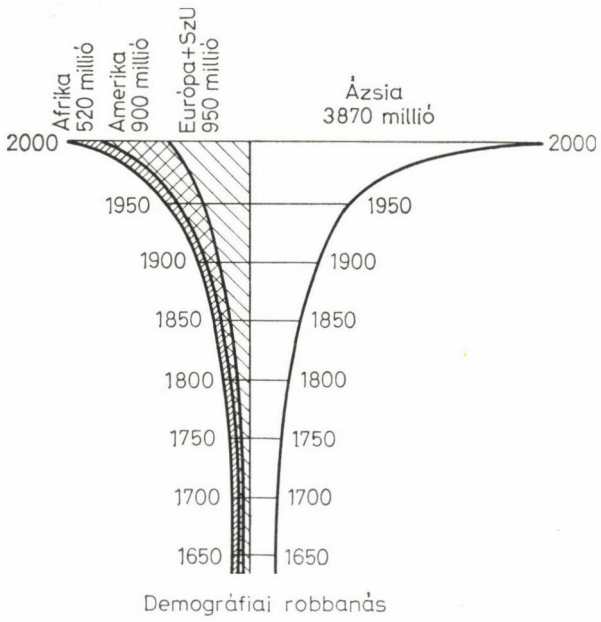
Az elmúlt másfél évtizedben mind a szak-, mind a napisajtóban egyre gyakrabban merül fel a kérdés: a világ élelmiszertermelése lépést tud-e tartani a népesség növekedésével? Nem haladunk-e egy malthusi krízis felé? Már az 1968-as székfoglaló előadásomban bemutattam a demográfiai robbanás ismert görbéjét (1. ábra) [1].

SIR CHARLES DARWIN, a nagy DARWIN dédunokája szerint [2] a túlnépesedés következménye egy kifosztott bolygó lesz, a növény- és állatvilág kipusztulása, azt követő éhínség, majd újabb kegyetlen harc az életért a megmaradt emberek között. Ez az állapot egyesek szerint oda vezethet [3], hogy a jövő ifjúsága számára a tiszta levegő és a jó víz olyan kuriózum lesz, mint az eltűnt amerikai indiánok „utolsó mohikán"-ja.

A római klub 1972-es nevezetes első vitaülésének egyik általános világmodellje (2. ábra) az egymással is összefüggő 5 legfontosabb paraméter változását mutatja be [4]. Ezek a görbék az elmúlt évszázad trendjei alapján számítógépes extrapolálással készültek. Az itt bemutatott és a hasonló modellekből levonható tragikus következtetésekkel egyetérteni nem lehet, azonban a probléma fontosságára felhívták az egész világ közvéleményének figyelmét.

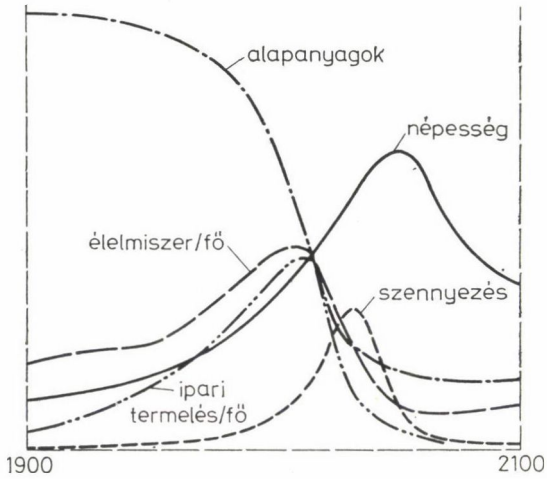
A népességnövekedési görbe lefutása rendkívül hasonlít a mikrobák szakaszos szaporodásának általános görbéjéhez. Ha tehát ennek alapján a mikroba-szaporodásnál ismerteket próbáljuk az emberiségre alkalmazni, akkor megfelelő, tudatos és ökonomikus tápanyagellátás és a szennyező anyagok gátló hatásának kiküszöbölése, előbb-utóbb az állandósult állapot beállását teszi lehetővé. Mikrobáknál folytonos tenyésztési rendszerben ez bizonyos körülmények között még nagy mikrobakoncentrációnál is elérhető.

* Az MTA Kémiai Tudományok Osztályának 1977. március 22-i ülésén tartott székfoglaló előadás.



1. ábra

Nyilvánvaló tehát, hogy az emberiségnél is megfelelő mennyiségű C-forrás (cukor) és N-forrás (fehérje) előteremtésével, valamint a környezeti szennyezés minél tökéletesebb eltüntetésével megállítható, esetleg elkerülhető a jósolt katasztrófa. További feltétel még ehhez a rendelkezésünkre álló energia, vagyis a fotoszintézis-adta lehetőségek minél teljesebb kihasználása.



2. ábra

A biomérnöki tudomány, mely mérnöki elvek alkalmazása biokémiai, mikrobiológiai és egyéb „élő" rendszerekre, az előbb vázolt problematikával van a legszorosabb kapcsolatban. Az elkövetkezőkben néhány szerény eredményünkön fogom bemutatni, miként próbálunk hozzájárulni e világprobléma súlyosságának csökkentéséhez.

2. A cukorbázis kiszélesítése

2.1. *Tengeri alapú glükóz-fruktóz szirup*

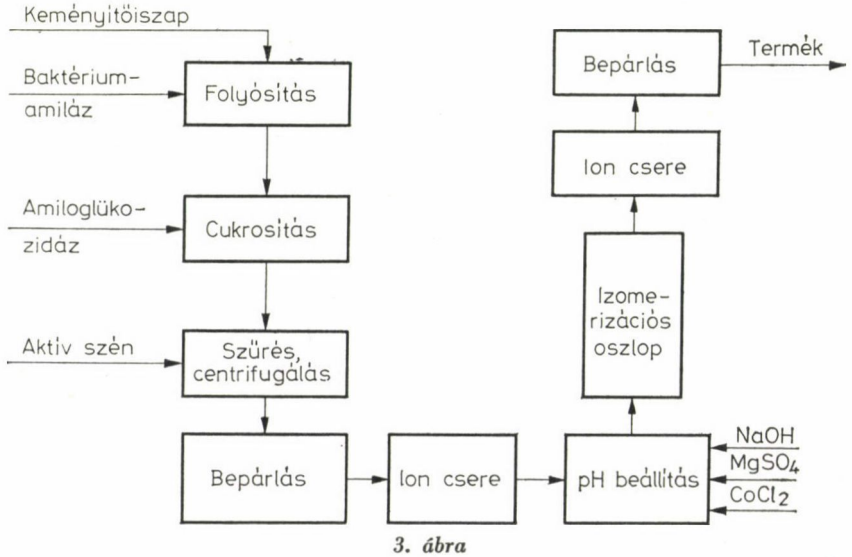
Közismert, hogy sem a cukorrépa-, ill. cukornádtermelés, sem a feldolgozó üzemek kapacitása nem tudott lépést tartani az utóbbi évtizedben a világ cukorfogyasztásának dinamikus növekedésével.

Az ipari cukorszükséglet biztosítására potenciális lehetőséget nyújt a korszerű nagyüzemi tengeritermelés növekvő terméshozama, a keményítőfolyósító- és cukrosító enzimek, valamint a glükózizomeráz készítmények a korszerű enzimes technológia bevezetésével.

A 3. ábrán a tengeriből történő glükóz-fruktóz szirup előállításának folyamatábrája látható.

A Mezőgazdasági Kémiai Technológiai Tanszéken azonnal az izomerázenzim megjelenése után megkezdtük a felhasználási és a mechanizmust feltáró kísérleti munkát, és már 1972-ben az Ászári Keményítőgyárban az

Glükóz-fruktóz szirup előállításának folyamatábrája.

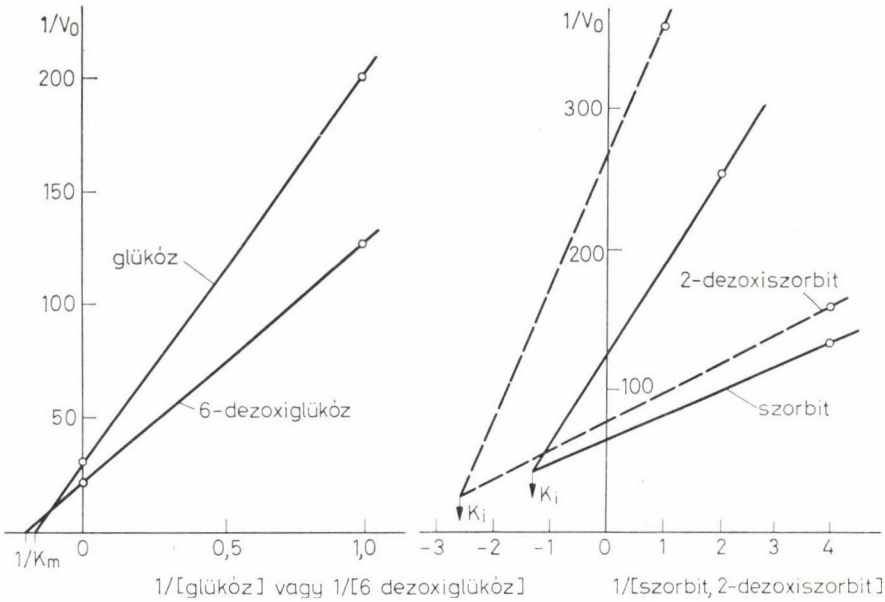


3. ábra

ipari felhasználók számára szakaszos technológiával néhány tonna izomerizált szörpöt állítottunk elő.

A glükózizomeráz készítmények magas világpiaci ára, valamint az izomerizáció viszonylag kis sebessége következtében a nagyüzemi technológia gazdaságossága a glükóz-izomerizációs lépés hatásfokától és gazdaságosságától függ.

A folyamatot katalizáló, eredetileg xilóz-izomerázként ismert enzimnek azonban néhány hátrányos tulajdonsága van:



4. ábra

A xilóznál lassúbb a glükóz izomerizációjának sebessége, ami azt jelenti, hogy az enzimszükséglet nagy, tehát az eljárás költséges. Ez csökkenthető immobilizált enzimkészítmény alkalmazásával, mert ez többször is felhasználható.

Mind az oldott, mind pedig a rögzített enzimkészítmény Ca-ionokra érzékeny, mert jelenlétükben a kobalt-kofaktorból inaktív Ca-enzimkomplex jön létre.

A xilóz-izomeráz enzim pH-optimuma 8,5; az alkálikus pH glükóznál néhány nemkívánatos reakciót is eredményezhet, pl. fruktózbomlást, vagy pszihóz képződést.

Az eljárás teljesebb megismerése céljából, ezek közül részletesen foglalkoztunk a glükóz izomerizáció sebességének vizsgálatával.

Reakciókinetikai módszerrel próbáltuk meghatározni az enzimes katalízis sebesség-meghatározó leglassúbb elemi folyamatát [5].

1. táblázat

Szubsztrát vagy inhibitor	K_m (M/L)	K_i (M/L)	Affinitás		Relatív affinitás (glükóz = 1)	Redukálás $NaBrH_4$-el	
			$1/K_m$	$1/K_i$		k- min^{-1}	rel
Glükóz	0,037	—	27	—	1	$7 \cdot 10^{-3}$	1
2-dezoxiglükóz	—	0,049	—	204	7,6	$5{,}4 \cdot 10^{-2}$	7,7
6-dezoxiglükóz	0,021	—	47	—	1,7	$1{,}2 \cdot 10^{-2}$	1,7
Szorbit	—	0,010	—	100	3,7	—	—
2-dezoxiszorbit	—	0,016	—	63	2,3	—	—

Ebből a célból meghatároztuk Michaelis-kinetika alapján a glükóz és glükóz-származékok, ill. szorbit és 2-dezoxi-szorbit kinetikai állandóit (4. ábra); a kinetikai görbéket lineáris regresszióval komputerrel elemeztük.

A diagramok alapján számolt Michaelis-állandókat és inhibiciós állandókat az 1. táblázatban foglaltuk össze. A táblázatból látható, hogy a glükózizomeráz enzim a glükózt köti a legkisebb, a szorbitot közepes és a 2-dezoxiglükózt a legnagyobb affinitással. A mérési adatok egy nyílt alakú — nempiranózgyűrűs — kötődést sejtetnek. Ennek bizonyítására kimértük az egyes glükóz-származékok Na-borohidrides redukciósebességét is. Irodalmi adatok szerint ugyanis a redukció sebessége arányos a nem-gyűrűs szerkezetű cukrok egyensúlyi koncentrációjával. A redukciósebesség és a kezdeti sebesség értékeit szintén az 1. táblázatban tüntettük fel.

Megállapítható, hogy nagyon szoros összefüggés van a reakciósebesség és a kötődési affinitás között, vagyis az enzim feltehetően aciklikus formában köti meg a szubsztrátumot. Például a 6-dezoxi-glükóz esetében az izomerizáció sebessége is kb. 1,7-szer nagyobb mint a glükózé, tehát az enzimes izomerizáció sebesség meghatározó elemi folyamata a szubsztrátum megkötése, ill. a nem-enzimes gyűrű-felnyílás egyensúlyi reakciója. E táblázatban közölt affinitásértékek felhasználhatók a szubsztrátum kötődés mechanizmusának felderítésére is. A 2-dezoxi-glükóz és a 2-dezoxiszorbit affinitás-különbsége megadja azt az affinitást, amellyel a glükóz aldehid-csoportja kötődik az enzimhez. A kapott értékből számolható az a minimális szabadenergia változás, amely a kötődésnél jelentkezik (azért minimális, mert a 2-dezoxiglükóz sem nyílt teljesen).

A 2. táblázat adatai és az enzim specifitása alapján feltételezhető*t* hogy az aldehid csoport jelentős energiával kapcsolódik az enzimhez. Ugyanakkor a glükóz molekula további része csak nagyon gyenge van der Waals-erőkkel kötődik. Ezek közül a C_2 szénatom protonja mint gyenge dipólus kapcsolódik az enzim bázikus csoportjához. Még ennél is gyengébb kötődési energiát kaptunk a C_4 szénatom protonja esetén.

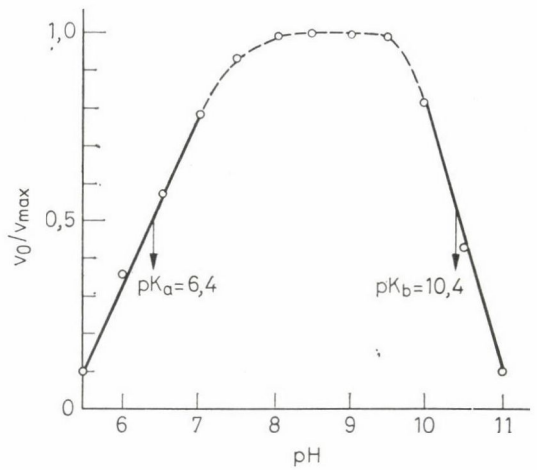
Az enzimes glükózizomerizációnál víz részvétele nélkül játszódik le a C_2-es proton átvitele a C_1-es szénatomra. Feltehető, hogy az enzim bázikus csoportja köti meg ezt a protont.

2. táblázat

Atomcsoportok a glükózban	A meghatározás alapja	Szabad energia változás (ΔG cal/mól)
$H-C_1=O$	$-RT \ln(A_{2dG} - A_{2dS})$	−3300
$H-C_2-OH$	$-RT \ln(A_S - A_{2dS} + A_{2dG}) - [\Delta G_{C_{1=0}} + RT \ln(A_S - A_{2dS})]$	− 310
$HO-C_3-H$	$-RT \ln(A_S - A_{2dS} + A_{2dG}) - (\Delta G_{C_{1=0}} + \Delta G_{C_2})$	− 40
$H-C_4-OH$		
$H-C_5-OH$		
H_2-C_6-OH	$-RT \ln(A_G - A_{6dG})$	0

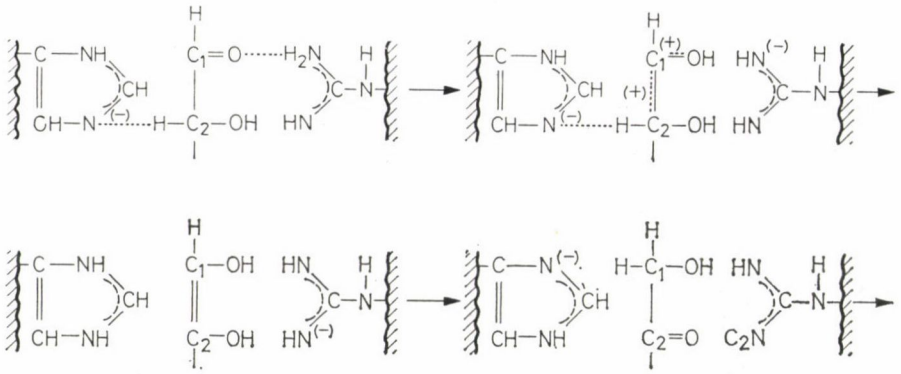
Jelölések: A_{2dG} = 2-dezoxiglükóz affinitása
A_{2dS} = 2-dezoxiszorbit affinitása
A_S = szorbit affinitása
A_G = glükóz affinitása
A_{6dG} = 6-dezoxiglükóz affinitása
$\Delta G_{C_{1=0}}$ = glükóz aldehid csoportjának szabad energia változása
ΔG_{C_2} = glükóz C_2 szubsztitúcióinak szabad energia változása

Reakciókinetikai vizsgálatok alapján megállapítottuk (5. ábra) az enzim funkciós csoportjainak pK értékeit, melyek hisztidil-, ill. arginil-oldalláncnak felelnek meg.



5. ábra

A vizsgálatok alapján a következő mechanizmust tételezzük fel: Az enzimes reakció első lépése (6. ábra) az aldehid-csoport hidrogénkötéses kapcsolódása az enzim arginil oldalláncának guanidil csoportjához és a C_2-proton dipol-ion kapcsolódása az enzim hisztidil oldalláncának imidazolium N atomjához. Ezután protonálódik az aldehid oxigén atomja, miáltal parciális elektron eltolódással lazítja a C_2-szénatom és protonja közötti kapcsolatot. Ennek



6. ábra

következtében a protont az imidazol nitrogén veszi át és létrejön az endiol. A következő lépésben ez a proton transzferálódik a C_1-szénhez, a C_2-szénatomon pedig kialakul a keto-csoport.

A fruktóz izomerizációjakor, ami ellenkező irányú folyamat — a funkciós csoportok szimmetrikus szerkezete alapján — a ketocsoport és a C_1-proton kapcsolódik az enzimhez és az izomerizáció itt is az ábrán bemutatott módon játszódik le.

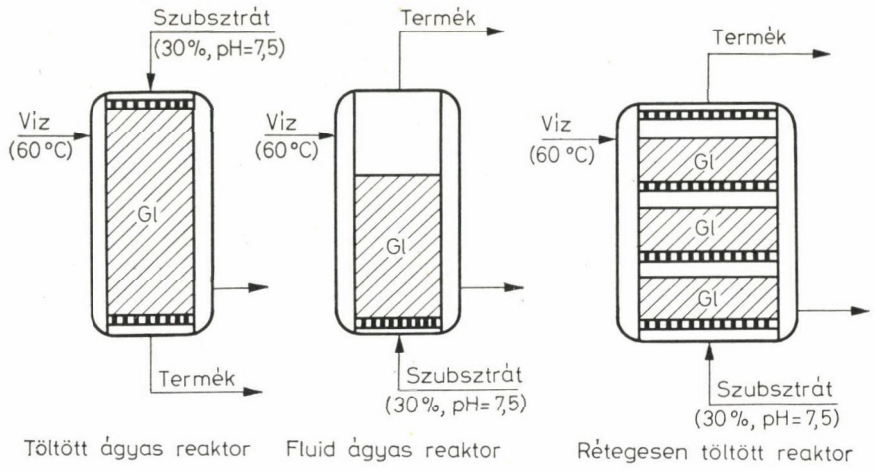
Az enzimhez legerősebben az aldehidcsoport kapcsolódik; a gyűrű felnyílás pedig az enzim hatásától függetlenül játszódik le. Tehát a glükózizomerizáció sebessége azért kicsi, mert a folyamat sebesség-meghatározó lépése az aciklikus szerkezetű glükóz kötődése az enzimhez. Vagyis az izomerizáció sebessége csakis a piranóz gyűrű felnyitásának indukálásával növelhető, ami modell-kísérletekben megvalósítható, de ipari véghezvitele jelenleg még nem oldható meg.

Az enzim rögzítésével azonban, amelynek révén többszöri felhasználás érhető el, az enzimköltség is tetemesen csökkenthető. Az enzim rögzítés legegyszerűbben ionos kötéssel valósítható meg. Ebből a célból a DEAE-cellulóz ioncserélőhöz kötöttük a glükózizomeráz enzimet, majd az így nyert töltött reaktorokat tanulmányoztuk [6, 7].

Az alkalmazott különböző reaktor típusok és a főbb jellemzőik a 7. ábrán láthatók.

A kísérletek során a különböző típusú reaktorokban mért lényeges paramétereket a 3. táblázatban foglaltuk össze. Megállapítható, hogy a különböző típusú reaktorok közül egyedül a rétegesen töltött reaktor alkalmazása gazdaságos. Ebben az esetben ez egységnyi fruktóz konvertálásához a szakaszos enzimes technológiában használt enzim mennyiség egyharmada is elegendő.

A reaktor egy töltettel körülbelül egy hónapig üzemeltethető folyamatosan. További előny, hogy — mivel a reaktorban lényegesen rövidebb a



7. ábra

3. táblázat

Reaktor típus	Műveleti idő (nap)	Oszlop kapacitás		Felezési idő (nap)	GIU/gFr
		GIU/cm³	gFr/ cm³ · h ·10²		
Töltött ágyas reaktor	6	165	2,2	3,5	50
Fluid ágyas reaktor	11	81	2,0	6,0	32
Rétegesen töltött reaktor	27	270	3,6	27,0	12,5
Oldott enzim					38

Jelölések: GIU = glükózizomeráz egység

szubsztrátum tartózkodási ideje — az izomerizációt D-pszihóz képződés veszélye nélkül az enzim működése szempontjából jelentősen kedvezőbb 7,5—8,0-as pH-n lehet üzemeltetni. A termék gyakorlatilag színtelen és így szükségtelen a kobalt és a magnézium eltávolítása után színtelenítő ioncserét alkalmazni.

Mindezen előnyökhöz járul a folytonos reaktorok csökkent energiaigénye, mert aıkalmazásukkor legalább két nagyságrenddel kisebb felület hőntartásáról kell gondoskodni, mint az oldott enzimes eljárásoknál.

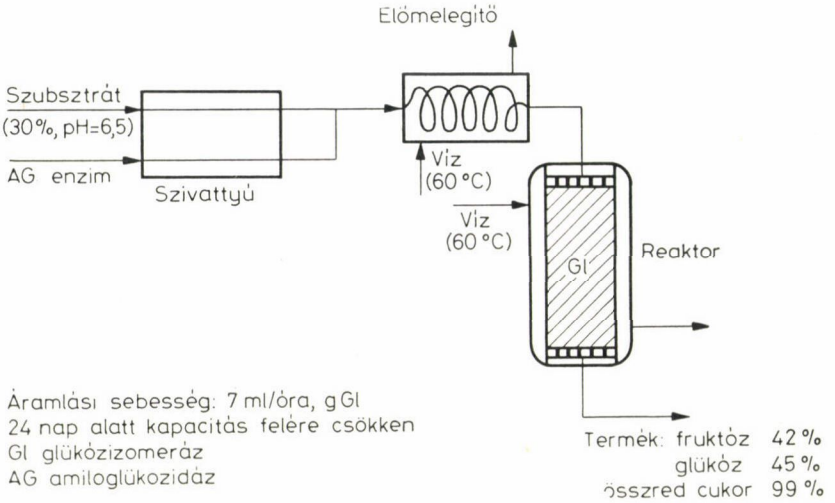
A gazdaságos glükóz-fruktóz szirup termelés másik lehetősége a glutáraldehiddel rögzített izomeráz-enzimkészítmények alkalmazása. A kísérlet körülményei a 4. táblázatban láthatók. A rendszer elvi menetét a 8. ábra szemlélteti.

Végül megvizsgáltuk a reakció körülményeit, ha mindkét enzimet kötötten és szimultán rendszerben alkalmazzuk; ekkor immobilizált glükózizomeráz és poliakrilamid gélbe zárt amiloglükózidáz készítményekkel dolgoztunk. Az elvi blokkséma és az egyensúly beállása után az egyes oszlopokban kialakult fruktóztartalom a 9. ábrán látható.

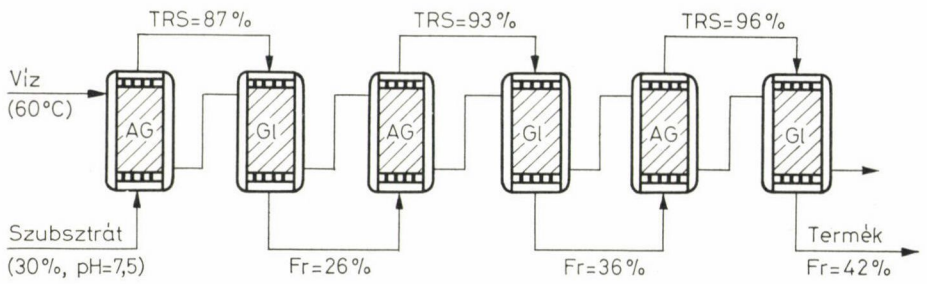
4. táblázat

A reakció hőmérséklete 60 °C	
Anyagok	Koncentrációk
Szubsztrátum	30% tengeri keményítő Tenase-zal folyósítva 18 DE-ig
Oldott amiloglükózidáz	100 AGU/100 g szubsztrátum
Oldhatatlan glükózizomeráz	33 GIU/100 g szubsztrátum
$MgCl_2 \cdot 6\ H_2O$	0,2%
$CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$	0,02%
Puffer	0,1 M citrátpuffer (pH = 6,5)

Jelölések: AGU = amiloglükózidáz egység
GIU = glükózizomeráz egység



8. ábra



Reaktorok: 3x10 g. glükózizomeráz
3x10 g. nedves amiloglükozidáz
Átfolyási sebesség: 80 ml/ó
24 nap alatt Gl aktivitása 50%-kal csökken
AG aktivitása 20 %-kal csökken

TRS=teljes redukáló cukortartalom

9. ábra

5. táblázat

Enzim rendszer	Oszlop kapacitás ($gFr/cm^3 \cdot h \cdot 10^2$)	Enzim mennyiség	
		GIU/gFr	AGU/g keményítő
Oldott AG és immobilizált GI	10,2	3,2	1,0
Immob. AG és immob. GI	9,8	3,5	0,05
Rétegesen töltött oszlop (DEAE-cellulózhoz kötött GI és oldott AG)	3,6	12,5	0,3
Oldott AG és oldott GI	—	38,0	0,3

Jelölések: AG = amiloglükozidáz
GI = glükózizomeráz

Az 5. táblázatban közöljük összehasonlítás céljából a szimultán enzimes kísérletekben mért jellemző paramétereket [8], továbbá a rétegesen töltött reaktor, valamint az oldott enzimrendszer jellemzőit is.

Az adatok egyértelműen bizonyítják a szimultán reakció és az oldhatatlan enzimek használatának előnyeit. Jelentősen csökken az egységnyi fruktóz előállításához szükséges glükózizomeráz mennyisége: az oldott enzimes technológiához képest 10-szer, míg a DEAE-cellulózhoz kötött és rétegesen töltött reaktorhoz képest 3-szor kisebb a fajlagos enzimfelhasználás. Az immobilizált amiloglükozidáz alkalmazásával 5—6-szor kisebb a keményítő cukrosításához szükséges enzim mennyisége is.

Biztos vagyok benne, hogy az évi 120 ezer tonna tengerit feldolgozó — Szabadegyházán épülő — üzemünk, mely mint ilyen az egyik legnagyobb lesz a világon, a jövőben is igénybe veszi keményítőenzimológiai ismereteinket.

2.2. *Maltit: csökkent kalóriatartalmú, diabetikus szer*

Gazdagabb országokban a jövedelem növekedésének sajátos következménye, hogy egyes kalóriavivő tápanyagok nemkívánatos szinthez közelítenek. Az elhízásban is elsősorban az a szénhidrát-többlet játszik szerepet, amely ún. luxus kalóriaképpen kerül fogyasztásra.

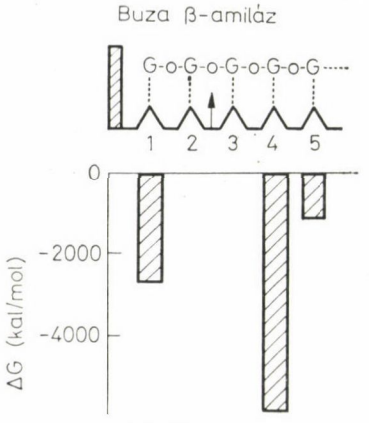
Szükséges tehát olyan élelmiszer-alapanyagok kutatásával, előállításával foglalkozni, amelyek teljes élvezeti értékűek, ugyanakkor csökkent kalóriatartalmúak, rosszabbul hasznosulók, illetve diabetikus élelmiszerek is készíthetők segítségükkel.

Ebből a szempontból a redukált szénhidrátok vegyületcsoportja jön tekintetbe. Gazdasági, fiziológiai és organoleptikus jellemzők figyelembevételével a szóbajöhetők közül a maltit a legmegfelelőbb.

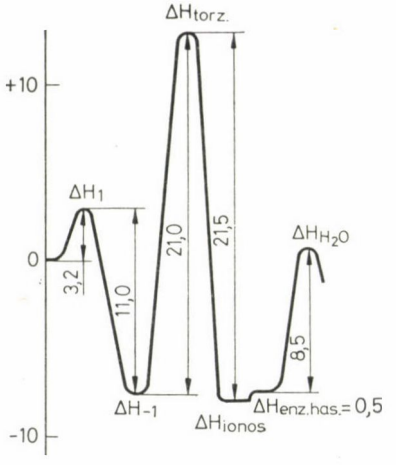
A maltit előállításának első lépése a maltóz enzimes gyártása keményítőből. Az eljárás csak akkor gazdaságos, ha a keményítő teljes mennyiségét sikerül maltózzá alakítani. Ennek legfontosabb feltétele az amilopektin el-

6. táblázat

Aminosav oldallánc	Funkciója	Meghatározás módja
Triptofil	Szubsztrátkötő	Oxidáció (N—Br-Szukcinimid)
Tirozil	Szubsztrátkötő	Acetilezés (N-acetilimidazol)
Hisztidil	Szubsztrátkötő	Karbetoxilezés (Dietilpirokarbonát)
Karboxil	Protondonor	Amidálás (NH_4Cl és vízoldható karbodiimid)
Karboxilát	Vízdonor	



10. ábra



ΔH_1 = E+S aktiválás (3,2 kcal/Mol)
ΔH_{-1} = [E+S] képzés (11,0 kcal/Mol)
$\Delta H_{torz.}$ = glükozidos kötés torzítása (21,0 kcal/Mol)
ΔH_{ionos} = a torzításban résztvevő csoportok ionos kötődése (21,5 kcal/Mol)
$\Delta H_{enz.has.}$ = glükozidos kötés hasítása (0,5 kcal/Mol)
ΔH_{H_2O} = víz támadás (8,5 kcal/Mol)

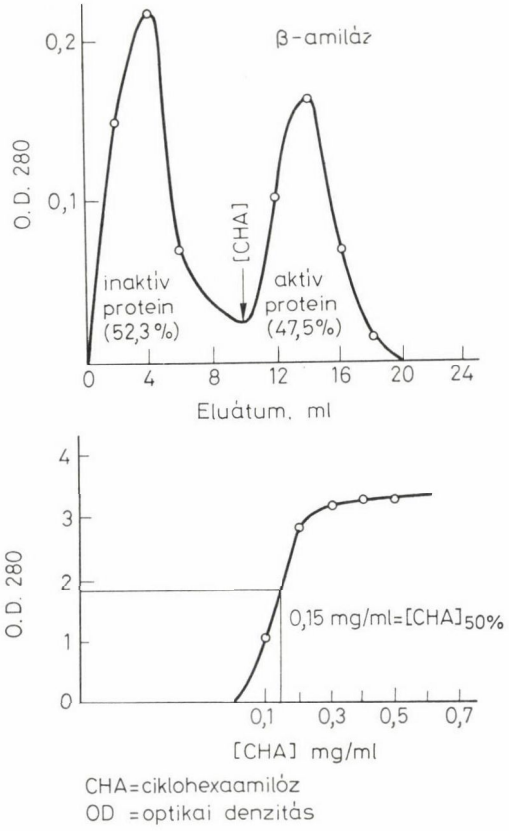
11. ábra

ágazó α-1,6-os kötéseinek bontására alkalmas ipari enzimkészítmény olcsó előállítása. Ilyen lehet a pullulanáz, vagy az izoamilázok.

Az elágazások lehasítása után a lineáris polimer láncokat β-amilázzal lehet maltózzá alakítani. Ezért foglalkoztunk a lineáris amilózláncok β-amilolitikus hidrolízise elemi lépéseinek kémiai és termodinamikai vizsgálatával.

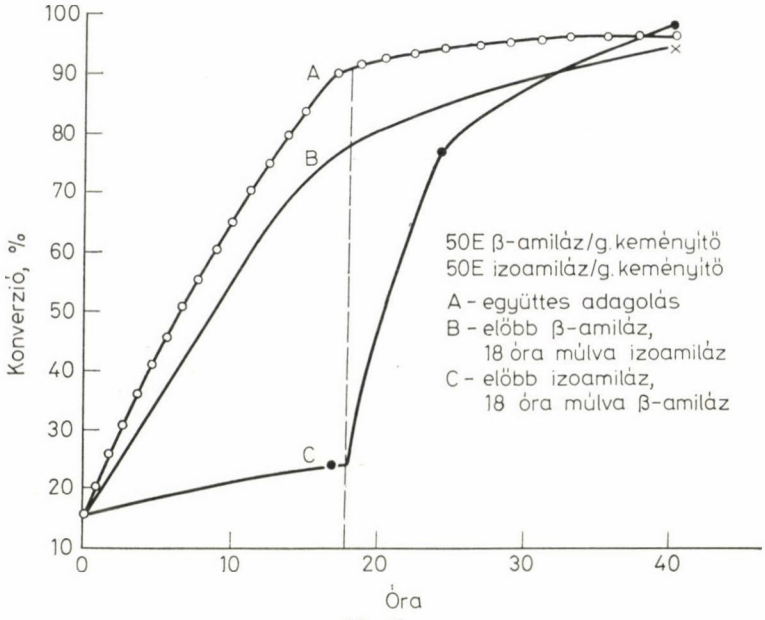
Specifikus fehérjereagensekkel meghatároztuk a szubsztrátumkötő-, ill. katalitikus csoportokat (6. táblázat). A szubsztrátumkötő csoportok affinitásából számolt szabadenergia változások láthatók a 10. ábrán, amely szerint a β-amiláz aktív centrumában optimálisan 5 glükózegységnek kell megkötődni [9].

A katalízis elemi lépéseinek termodinamikai jellemzőit C^{14}-el jelzett amilózzal határoztuk meg [10, 11]. A tényleges sebességi állandók, az általános protonkatalízis, valamint az enzim vízkötésének hőfokfüggéséből számolt entalpia-változások alapján szerkesztettük meg a 11. ábrán látható termodinamikai sémát. Az egyes entalpia-értékeknek megfelelő részfolyamatokat is bemutatjuk az ábrán [12].



12. ábra

Az első két elemi lépés fenti termodinamikai adatait figyelembe véve, a β-amiláznak a szubsztrátumhoz, vagy szubsztrátum analóghoz kötődése felhasználható az enzim biospecifikus — affinkromatográfiás — kinyerésére. Az egyedi sebességi állandók megváltoztatása révén lehetőség nyílik komplexképződés elősegítésére, ill. visszanyerés esetén a komplex megbontására [13]. Ezt az elvet alkalmaztuk búza-β-amiláz kinyerésére (12. ábra), amikor is csak az enzim kötődött meg a ciklodextrin szubsztrátumanalógot tartalmazó agaróz gélen. Az enzim visszanyerését vízben oldott ciklodextrinnel végeztük, s így egy lépésben állítottunk elő szennyező enzimmentes β-amiláz készítményt.

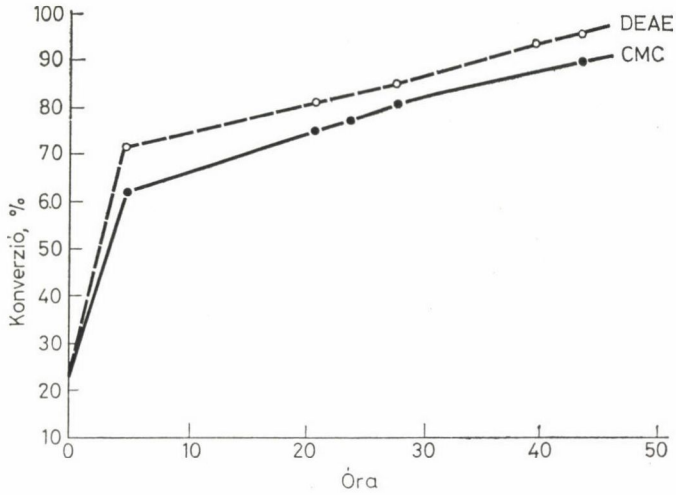


13. ábra

A legmegfelelőbb és leggazdaságosabb maltit technológia kialakítása céljából laboratóriumi kísérleteket végeztünk. Oldott búza-β-amiláz és Pseudomonas izoamiláz alkalmazásának három módját láthatjuk a 13. ábrán. Ennek alapján az együttes alkalmazás és az izoamiláz először adagolása látszik jobb megoldásnak [14].

A β-amiláz gazdaságosabb kihasználása érdekében kísérleteket végeztünk ion-cserélőhöz kötött enzimkészítményekkel is (14. ábra). Így is hasonló bontásfok érhető el az előzőeknek megfelelő idő alatt, az enzimek többször is felhasználhatók, mivel az ioncserélőről nem eluálódnak.

Az oldott, ill. ion-cserélőkhöz kötött β-amilázzal készített maltóz oldatokat aktív-szenes derítés után laboratóriumi hidrogénezőben redukáltuk.



14. ábra

A kapott maltit oldatok 70% szárazanyagtartalomra bepárolva jól tárolhatók és mellékíztől mentesen édes ízűek.

Az eljárás továbbfejlesztésére félüzemi kísérleteket végeztünk ultraszűréses enzimrögzítési technológia kialakítása céljából.

3. Munkánk a fehérje-probléma súlyosságának csökkentésére

Az élelmiszerkrízisen belül külön hangsúllyal szerepel a fehérje-probléma. Az egészséges táplálkozást biztosító állati fehérje előállításánál a világ ugyanis teljesen ki van szolgáltatva növényi fehérjét (elsősorban szójadarát) és hallisztet exportáló néhány ország nagykereskedelmi politikájának, de a 80-as évekre már saját maguk számára sem látják biztosítva ezek az országok a nagyüzemi intenzív állattartás fehérje-szükségletét.

Ez az oka, hogy a biomérnöki kutatások döntő többsége a világ minden részén ezzel a problémával foglalkozik, sőt az USA-ban a kormányzat egy évvel ezelőtt külön tanulmányt készíttetett vezető szakemberekkel a fehérjeforrások és technológiák helyzetéről, valamint ezek kutatási szükségletéről [15].

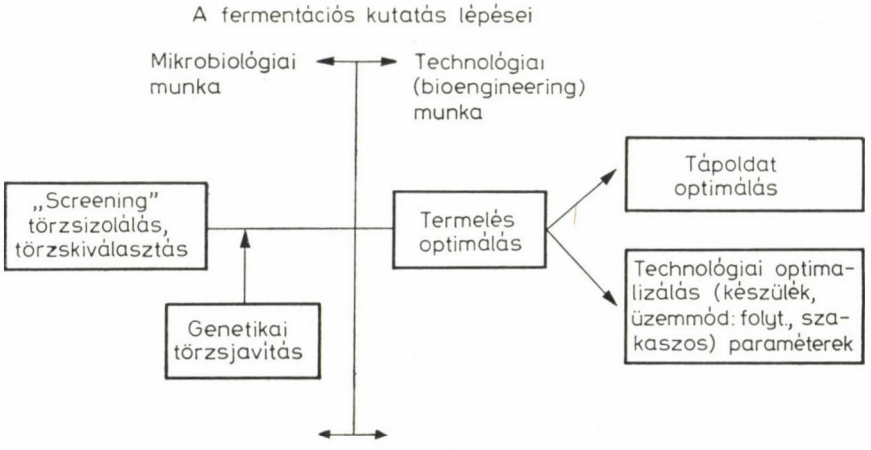
3.1. *A fermentáció-adta lehetőségek*

A következő összehasonlítás (7. táblázat) világosan kínálja az egyik kutatási irányt az egysejtfehérje (Single Cell Protein = SCP) előállítása útján. Ugyanis élesztőkkel és baktériumokkal — kis generációs idejük miatt — gyorsan lehet nagytömegű, sok fehérjét tartalmazó sejttömeget előállítani a szerves hulladékok, sőt újabban ásványolaj-termékek felhasználásával is.

7. táblázat

Kétszerezési idők (sejtanyag megduplázódik)	
Élesztő-baktérium	20—120 perc
Komplex mikroorganizmusok (pl. algák)	2—48 óra
Kaszásnövények (fű, lucerna)	1—2 hét
Baromfi	2—4 hét
Sertés	4—6 hét
Szarvasmarha	1—2 hónap
Mikroorg. növekedési sebessége:	
Kaszásnövényeket	500×
Szarvasmarhát	10 000× múlja felül

Valamely fermentációs probléma megoldása során követendő lépések (15. ábra) a törzs-izolálástól a fermentációs technológia optimalizálásáig vezetnek, természetesen az itt vázoltnál bonyolultabb módon, többszörös visszacsatolással [16]. A mi kutatásunk műszaki-kémiai beállítottságú, elsősorban műveleti kérdésekkel foglalkozik. Ez megegyezik a fermentációs ipar és kutatás általános trendjével: az 1972-es kiotoi Nemzetközi Szimpózium egyik alapvető megállapítása szerint [17] az elkövetkezendő években a fermentációban a fejlődés elsősorban nem a törzsjavítási munka hatékonyságától várható, hanem a folyamatok nagymértékű műszerezésétől, automatizálásától, közvetlen számítógépes irányításától, valamint a folytonos technológiák bevezetésétől. Az amerikai fehérjetanulmány is az SCP kutatás főproblémájának a tápanyag és a folyamat optimalizálását, modellezését jelölte meg.

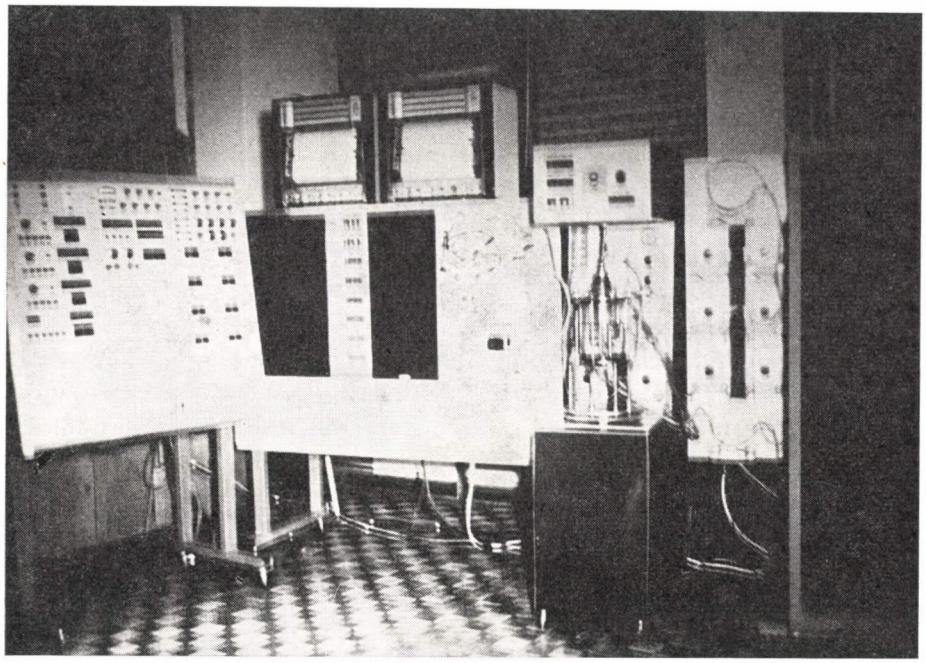


15. ábra

3.1.1. Berendezés a fermentáció dinamikus optimalizálására

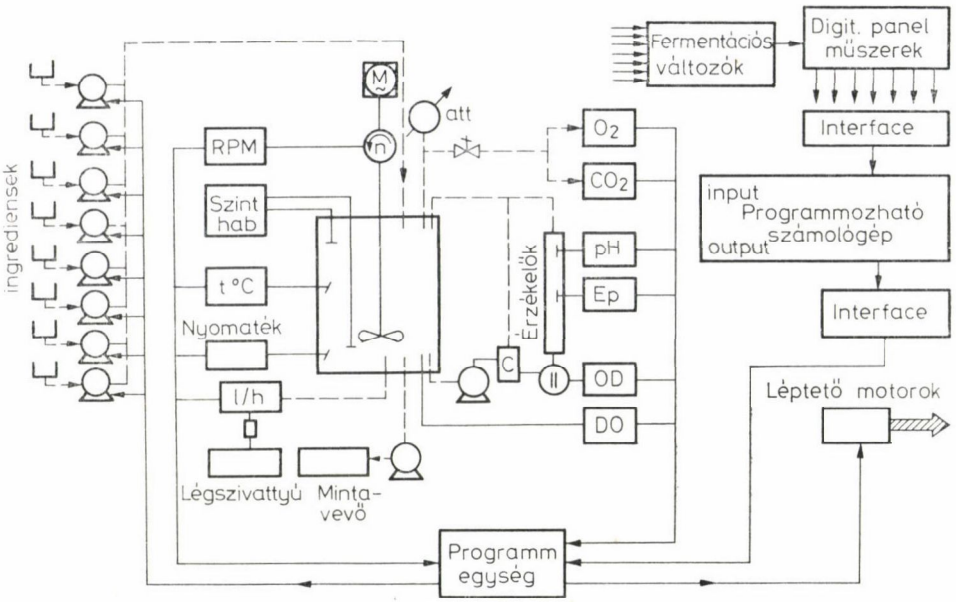
A vázolt feladatok vizsgálatára számítógéphez kapcsolható, de anélkül is, programvezérléssel automatikusan működő fermentációs rendszert alakítottunk ki, mely flexibilis és a fermentációs folyamat dinamikus, önoptimalizáló megoldására alkalmas [18].

Először programegységgel vezérelt rendszert hoztunk létre [19] (16. ábra), amelyhez később adatgyűjtőt illesztettünk. Így off-line, majd programozható számítógép hozzákapcsolása után az on-line manipulációk hardware lehetőségeit teremtettük meg [20]. A következő ábra berendezésünk rendszertechnikai felépítését (17. ábra) mutatja.

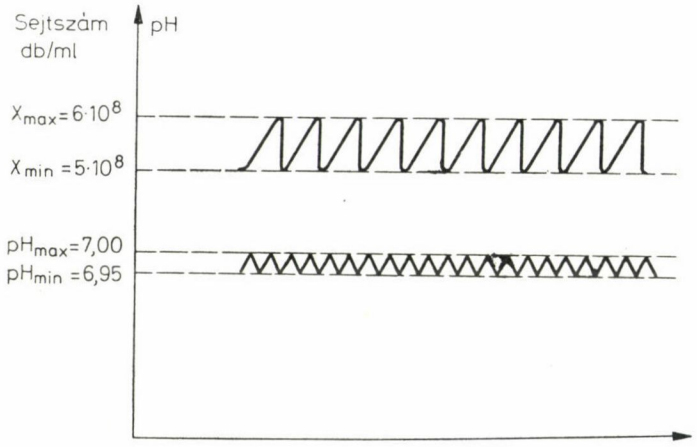


16. ábra

A programegység segítségével más-más program, más-más működés valósítható meg. Ilyenek pl. félfolytonos tenyésztés idővezérléssel, a sejtkoncentráció változással vezérelt turbidosztát elvű folytonos tenyésztés stb. A 18. ábra a mikrobasűrűség (optikai denzitás), ill. a pH-szabályozott értékének minimális ingadozását mutatja. A 19. ábra a szabályozás működését reprezentálja. Ez egyszersmind rendszerünk felépítésének előnyeire is rámutat. Ugyanis a mikrobapopuláció aktivitását jellemző változók értéktartó szabályozására olyan módszert választottunk, amely lehetővé teszi, hogy ne csak e jellemzők abszolút értékét, hanem a sebességét is mérhessük. Így a bemutatott optikai



17. ábra

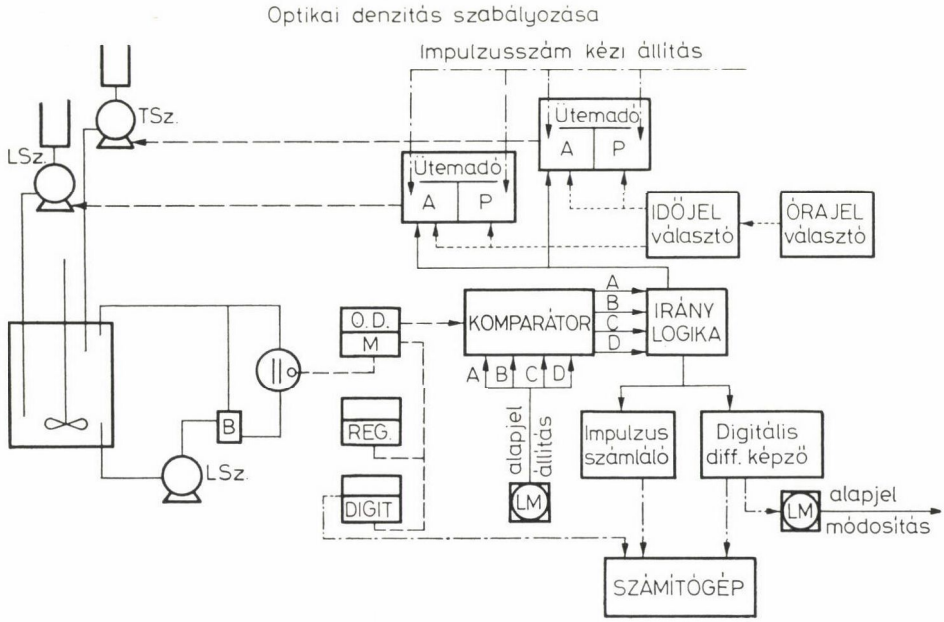


18. ábra

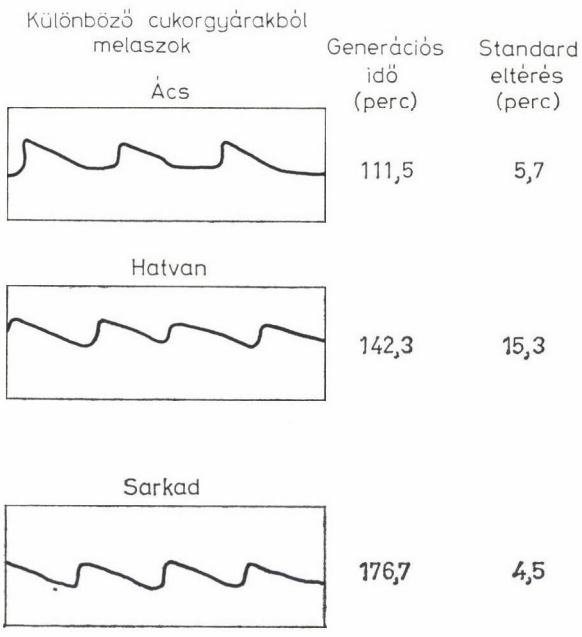
sűrűség-szabályozó rendszerrel lehetőségünk van az egyik legfontosabb állapothatározó változónak, a generációs időnek mérésére is [21].

Szignifikáns eltérés mutatkozik pl. különböző minőségű melaszokon elszaporított ugyanazon Sacharomyces cerevisiae élesztőtörzs generációs idejében (20. ábra), amely a lefejtési-növekedési periódusok időtartamának különbözőségével arányos Így e módszer alkalmas különböző cukorgyárakból származó melaszok pékélesztő gyártására szolgáló objektív minősítésére.

A következő ábrán (21. ábra) a fermentor adatgyűjtő illesztés felépítését mutatjuk be [22]. A programegység kimenetén jelennek meg a folyamatvál-

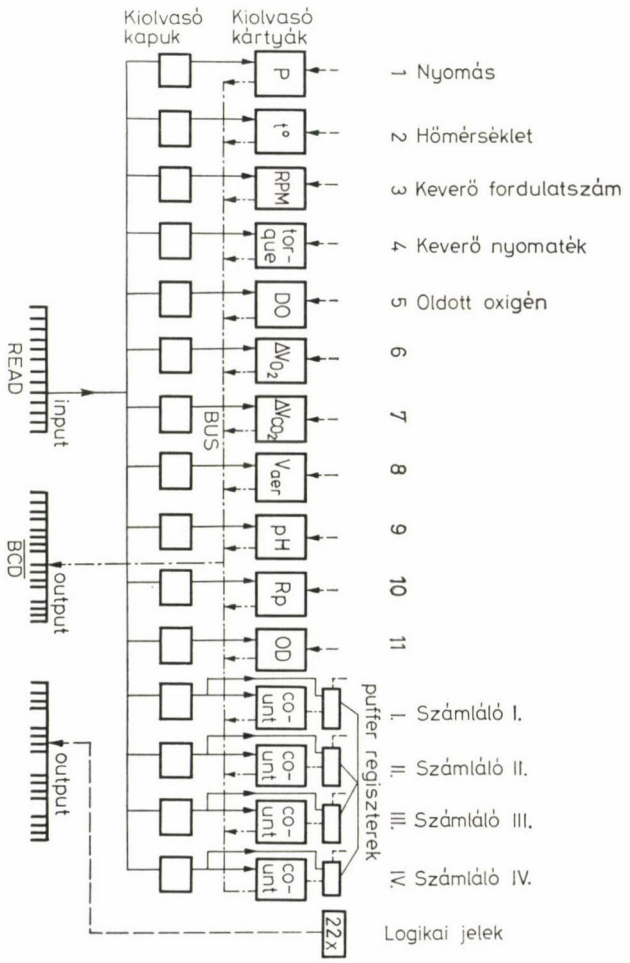


19. ábra

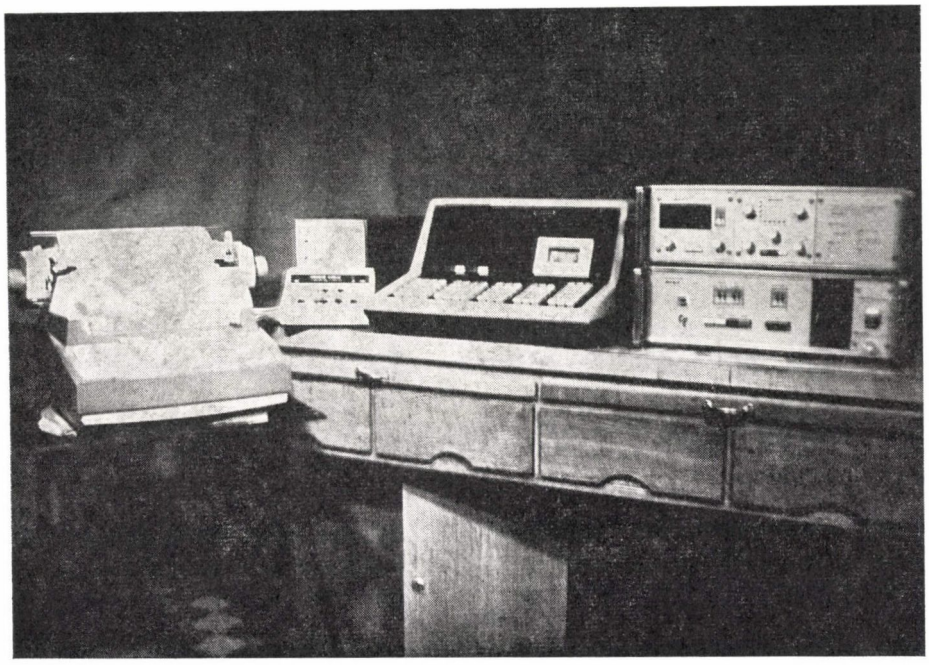


20. ábra

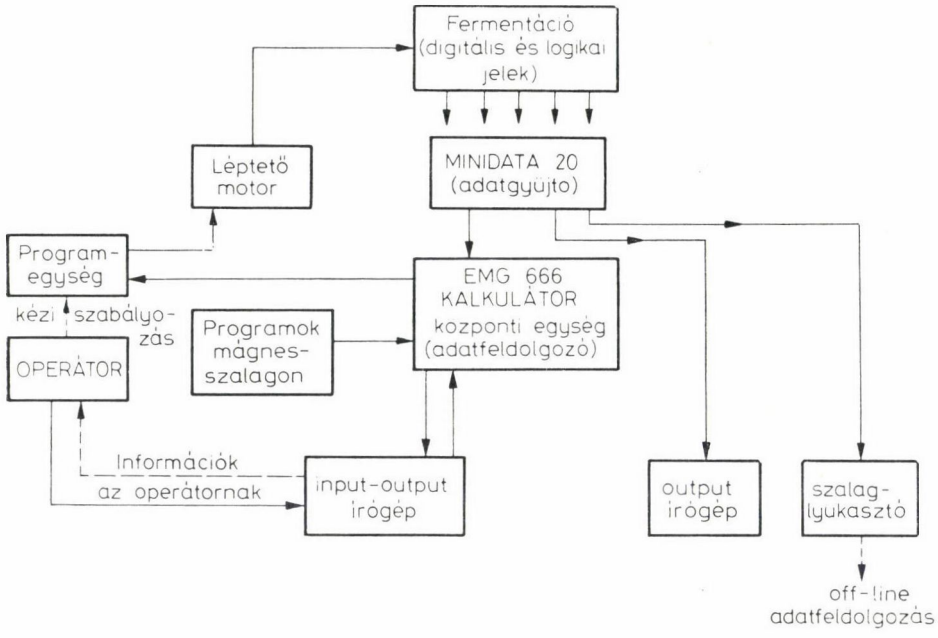
tozók aktuális értékei (1—11. jelek az ábrán), az aritmetikai egységek (I—IV számlálók) sebesség jellegű értékei (pl. adagoló szivattyúk működési ideje), valamint a szabályozók és részegységek logikai jelei (pl. turbidosztat rendszernél az OD_{max}, OD_{min}, hibajelek igen-nem jelek formájában). Az on-line adatfeldolgozás feladatának, vagyis a sebességek, statisztikai próbák kiszámításának megoldására egy programozható kis számítógépet alkalmaztunk, amely illesztőegységen keresztül csatlakozik az adatgyűjtőhöz (22. ábra). Az input-output írógépen jelennek meg a mért adatokból számolt és a biomérnöki munkában fontos kinetikai mennyiségek, statisztikai jellemzők és vészjelzések. Az írógép vezérlőpultjának segítségével lehetőség van beavatkozni a folyamatba. Az automatikus fermentációs berendezésünk rendszertechnikai képét összefoglalóan a következő ábra (23. ábra) mutatja be.



21. ábra



22. ábra



23. ábra

8. táblázat

Generációs idő: $t_g = \frac{\ln 2}{\mu_x}$,

ahol: μ_x fajlagos növekedési sebesség

Fajlagos légzési sebesség:

$$Q_{O_2} \equiv \frac{dO_2}{x \cdot dt} = \frac{2}{x_{max} + x_{min}} \cdot \frac{\Delta O_2 \cdot 10 \cdot q}{V_{act} \cdot V}$$

Fajlagos CO_2 fejlődési sebesség:

$$Q_{CO_2} \equiv \frac{dCO_2}{xdt} = \frac{2}{x_{max} + x_{min}} \cdot \frac{\Delta CO_2 \cdot 10 \cdot q}{V_{act} \cdot V},$$

ahol:
V — fermentlé térfogata
$V_{act} = \frac{T_{act} \cdot P_N}{T_N \cdot P_{act}} \cdot 22\,410$
q — kimenő gáz térfogati sebessége
ΔO_2, CO_2 — oxigén vagy CO_2 koncentráció különbsége a kimenő és bemenő gáz között
x_{max}, x_{min} — optikai denzitás max. és min. értéke

Légzési hányados:

$$RQ \equiv \frac{Q_{CO_2}}{Q_{O_2}}$$

Fajlagos cukor fogyási sebesség:

$$\mu_{glükoz} = \frac{dS_{glükxz}}{x \cdot dt} = \frac{2}{x_{max} + x_{min}} \cdot \frac{K_C \cdot t_C \cdot C_{glükóz}}{\Delta t_x \cdot V},$$

ahol:
K_C — adagoló szivattyú kapacitása
t_C — adagolási idő egy periódus alatt
$C_{glükóz}$ — glükóz koncentráció
Δt — egy periódus ideje

9. táblázat

1. A fermentáció kontroll- és állapotváltozóinak identifikálása
2. A fermentációs folyamatváltozók mérésének megoldása (OD, DO, pH stb.)
3. A kontrollváltozók értéktartó szabályozásának megvalósítása (pH, hőmérséklet, DO stb.)
4. Sebességek folytonos mérése (dx/dt, $d \cdot pH/dt$ stb.)
5. Adatok gyűjtése (kompenzográf, digitális adatgyűjtő rendszer)
6. Kísérleti eredmények értékelése és feldolgozása (statisztikai próbák, rejtett információk: adatanalízis)
7. A fermentációs folyamat matematikai modelljének megalkotása (modellépítés, illesztésvizsgálat, modellfinomítás, paraméter optimálás, „in numero" kísérletvégzés számítógéppel off-line módon)
8. Az on-line működésű számológép fogadásának előkészítése (interface kiépítés, realtime periféria, irányítási algoritmusok kidolgozása)
9. A fermentációs rendszer—számológép on-line működése (dinamikus optimálás megvalósítása)

Berendezésünk a változók közvetlen mérésén és szabályozásán túl néhány ún. rejtett információ számítására is alkalmas. Ilyeneket a 8. táblázat mutat be. Ezek az adatok nélkülözhetetlenek, amikor a fermentációs rendszerek mélyebb megismerésére, a kinetikai összefüggések feltárására, matematikai modellezésre törekszünk.

Fermentációs berendezésünket, a fokozatos kiépítést és a bővíthetőséget biztosító flexibilitással fejlesztettük ki. Munkánkban követtük — ha nem is szekvenciálisan — azt a logikai vonalat, amelyet a 9. táblázatban vázolok és amely egy fermentációs folyamat dinamikus, vagy önoptimalizálása terén az általánosan is követendő út.

Viszonylag olcsó rendszerünk mindazon feladatok ellátására alkalmas, amelyeket ma még csak drága computer-real-time rendszerekkel érnek el. Véleményünk szerint ugyanis alig képzelhető el — bármilyen magas színvonalon műszerezett üzemi fermentációs rendszerünk lesz is —, hogy a benne lefolytatandó különböző fermentációkat közvetlenül számítógéppel irányítsuk. A reális cél inkább az, hogy laboratóriumi méretekben előre megállapítsuk egy-egy technológiai folyamat szubsztrátum és fizikai optimumát, s ezen eredményeket — léptéknövelés útján — ültessük át üzemi viszonyokra.

Berendezésünkkel ez a feladat megoldható. Erre modellként Acetobacter suboxydans glükonsav fermentációjának off-line optimalizálását választottuk, nagy transzformációs hányadosa és kedvező analitikai adottságai miatt [23, 24].

A berendezéssel és a modellezéssel szerzett ismereteink és eredményeink [25] birtokában elkezdtük az eredeti célt: SCP előállítását olcsó és a jövőben nagy tömegben rendelkezésre álló szubsztráton: elsősorban mezőgazdasági hulladékokon és metanol bázison.

Másik célunk esszenciális aminosavak (triptofán, lizin) előállítása nemteljes értékű fehérjék komplettálására. A lehetőségeket mutatja, hogy a teljes faktorterves szubsztrát-optimalizálás segítségével hazai alapanyagokon sikerült elérnünk laboratóriumi szinten a gazdaságosnak tartott lizin-hozamot (10. táblázat) [26].

10. táblázat

A lizinfermentáció optimalizálása Brevilbactérium sp. 22LD. törzzsel laboratoriumi fermentorban

	N	X_1	X_2	X_3	X_1	X_2	X_3	Lizin g/l			
								A	*B*	*C*	átlag
Kiindulási szintek (x_{i0})	9				15	1,5	60	31	31	32	31
Lépésközök (λ_i)					5	1,0	12				
Teljes faktorterv	1	—	—	—	10	0,5	48	26	22	23	24
	2	+	—	—	20	0,5	48	34	37	37	36
	3	—	+	—	10	2,5	48	34	33	32	33
	4	+	+	—	20	2,5	48	46	46	45	46
	5	—	—	+	10	0,5	72	16	15	20	17
	6	+	—	+	20	0,5	72	28	25	30	27
	7	—	+	+	10	2,5	72	25	25	26	25
	8	+	+	+	20	2,5	72	36	37	36	36
Regressziós koefficiensek		6,4	5,2	—4,5							
Új lépésközök					1	0,1	—3				
Az optimum megközelítése	10				15	1,5	60	28	29	32	30
	11				16	1,6	57	33	34	34	34
	12				17	1,7	54	37	40	40	39
	13				18	1,8	51	41	43	42	42
	14				19	1,9	48	43	44	44	44
	15				*20*	*2,0*	*45*	46	45	45	*45*
	16				21	2,1	42	29	41	40	40

Jelölések: X_1 = melasz (%)
X_2 = kukoricalekvár (%)
X_3 = fermentációs idő (óra)

3.2. *A fotoszintézis adta lehetőségek és a fehérje előállítás*

3.2.1. A fotoszintetizáló rendszerek kapacitása kihasználásának növelése

Az elsődleges szerves anyagok — így a növényi és állati eredetű tápanyagok előállítása is — autotróf szervezetek (növények) fotoszintetikus aktivitásának eredménye.

Az anyagcsere közti-termékeiben a szén megkötése biztosítja az energiaszükségletet más tápanyagok, pl. aminosavak, fehérjék szintéziséhez, vagyis az életfolyamatokhoz. Az asszimiláció végtermékei a kultúrnövényeknél nagyrészben hasznosításra kerülnek, a földtörténeti előidőkben pedig a jelenlegi fosszilis energiahordozók forrásává váltak.

Ha lehetőség nyílik a fotoszintetizáló rendszerek kapacitásának, vagy hatásfokának növelésére, azzal együttjár az elsődleges szerves-, ill. a másodlagos tápanyagtermelés fokozása is.

A kérdés részletesebb vizsgálatát az is indokolja, hogy a széndioxid fixálásának, tehát a szűkebb értelemben vett fotoszintézisnek a hatásfoka meglehetősen nagy: cca. 20—30%, ezzel szemben a szárazanyag előállítása a tenyészidőt figyelembe véve, a fotoszintetikusan aktív sugárzásra vonatkoztatva csak 1—2% hatásfokot ér el még a fejlett mezőgazdasági rendszerekben is [27].

A fotoszintézis során létrejövő tápanyag termelés lényegileg a föld felületét elérő sugárzó energia átalakítása a szerves anyagok kémiai energiájává. A sugárzó energia mennyisége változik a földrajzi szélességnek és a meteorológiai viszonyoknak megfelelően. Közelítőleg állandó az egyenlítő környékén, de jelentős ingadozásokat mutat a mérsékelt égövön. A 11. összefoglaló táblázat erről ad érdekes adatokat [28].

Egy gramm szintetizált szárazanyag energiatartalma átlagosan 17,8 kJ [29]. Azt is számításba kell vennünk, hogy a teljes sugárzó energiamennyiségből a fotoszintézis szempontjából csak kb. 45% az aktív sugárzás [30], mégis még mérsékelt égöv alatt is 100—200 to/év/ha szárazanyag termékre lenne elegendő a sugárzó energia. Ez irreális érték, de mindenesetre mutatja, hogy a sugárzó energia oldaláról nincs akadálya a tápanyagtermelés növelésének (12. táblázat) [31].

A fotoszintézisre rendelkezésre álló széndioxid mennyiséget, különleges körülményektől eltekintve, állandónak vehetjük, ezért a fotoszintetizáló rendszeren belül a széndioxid transzportja a limitáló tényező [32]. A szerves anyag szintézisét tehát minden olyan módszer elősegíti, amely pl. nagyobb levélfelület-rendszert állít elő, még akkor is, ha ezek a módszerek oda vezetnek, hogy a növénysűrűség megakadályozhatja a hagyományos módon előállított növényi részek, termések kialakulását.

A széndioxid hasznosításában további lehetőség a C_3, ill. C_4 asszimilációs úttal rendelkező növények környezeti feltételekhez jobban igazodó kiválóga-

11. táblázat

Éves és évszakos sugárzó energia-mennyisége különböző égövekben

	Földrajzi szélesség	Telj. sug. energia éves menny. (kJ cm^{-2} $év^{-1}$)	Évszakos ingadozás havi átlag Jcm^{-2} nap^{-1}	
			min.	max.
Mérsékelt égöv				
Aberystwyth UK	52 °N	350	210	1880
Berlin	53 °N	400	170	2010
Tokió	36 °N	420	630	1510
Wellington	41 °S	480	500	1970
Madison	43 °N	500	540	2220
Szubtrópusi égöv				
Deniliquin Ausztr.	36 °S	650	880	2930
Davis	39 °N	670	750	2720
Algír	37 °N	690	880	2800
Brisbane	28 °S	710	1250	2720
Imperial Valley	33 °N	730	1130	2760
Trópusi égöv				
Manila	15 °N	540	1130	1920
Hawai	21 °N	650	1340	2180
Singapur	1 °N	650	1670	2010
Puerto Rico	18 °N	670	1550	2130
Townsville	19 °S	750	1670	3590

tása. A C_3 típusú asszimilációs út a Calvin-ciklus szerint folyik, a C_4 típusúban emellett a dikarbonsavnak is szerepük van; ezekben ugyanis a kloroplaszt két sejttípusban oszlik el [33]. A C_4 típusú növények a nagy hőmérsékletet jobban tűrik, vízhasznosításuk effektívebb, respirációjuk és netto fotoszintetikus teljesítményük sok esetben kedvezőbb.

A fotoszintetizáló rendszerek csak akkor dolgoznak a kívánt hatásfokkal, ha a környezeti paraméterek nem érnek el olyan értéket, mely stresszt, vagy a funkció teljes beszüntetését jelentené. Ezek elhárítása, vagy kontrollja nagyrészt az agronómia hatáskörébe esik.

A fotoszintetizáló rendszert effektívebbé tehetjük, ha különválasztjuk a primer szervesanyag szintézisét, melynek helye elsődlegesen a levél, az asszimiláták különböző formában történő deponálására szolgáló növényi részektől. A vegetatív állapot gyors növekedési szakaszában a fotoszintézis hatásfoka a 10%-ot is elérheti [34]. Emellett a rendszernek jelentős energiamennyiséget kell fordítania a tápanyagok előállítására és transzportjára. Tehát az egyik lehetőség a szokásosnál nagyobb mennyiségű szervesanyag előállítására olyan növények kiválasztása, melyekkel gyorsan, zárt levélrendszer alakítható ki és amelyeket a leggyorsabb növekedési szakaszt követőleg hasznosíthatunk (13. táblázat) [35].

Ha csak bizonyos növényi részeket, magvakat, vagy meghatározott anyagcsere termékeket állítunk elő, ez jelentős transzformációs veszteségekkel jár. Ha a fotoszintézis primer szárazanyagtermelését hasznosíthatnánk,

12. táblázat

Néhány mezőgazdasági növény produkciója és a sugárzó energia konverziója

Növény	Észl. hely	Termék	Hozam t/ha	Teny. idő nap	Sug. en. konverzió %	
					év	teny. idő
Mérsékelt égöv						
A) Tak. növ.						
Olaszperje	Anglia	tak.	25	365	3,0	3,0
Olaszperje	Hollandia	tak.	22	365	2,4	2,4
Tak. káposzta	Anglia	tak.	21	140	2,4	3,8
Sorghum	USA	tak.	16	140	1,2	2,2
Kukorica	Hollandia	tak.	15	88	—	4,4
Kukorica	Anglia	tak.	17	160	1,9	3,0
Kukorica	USA	össz. sz. a.	22	129	1,7	3,4
Kukorica	Olaszo.	össz. sz. a.	40	140	3,2	6,4
B) Magvak						
Kukorica	Anglia	mag	5	160	0,5	1,1
Kukorica	Japán	mag	14	—	1,3	—
Kukorica	USA	mag	10	127	0,7	1,4
Kukorica	USA	mag	9	141	0,6	1,6
Búza	Anglia	mag	5	160	0,5	0,7
Búza	Hollandia	mag	6	153	—	1,1
		össz. sz. a.	12	69	—	3,7
Búza	USA	mag	12	—	0,9	—
		össz. sz. a.	30	—	2,4	—
Szubtrópus						
A) Tak. növ.						
Bermudafű	USA	tak.	27	365	1,8	1,8
Lucerna	USA	tak.	33	250	2,1	—
Szudánifű	USA	tak.	30	160	1 9	3,4
B) Magvak						
Kukorica	USA	mag	13	130	0,8	1,5
		össz. sz. a.	26	130	1,7	3,3
Kukorica	Egyiptom	mag	12	—	0,5	—
		össz. sz. a.	29	—	1,4	—
Búza	Szíria	mag	8	—	0,4	—
Búza	Mexico	mag	7	—	0,4	—
		össz. sz. a.	18	—	1,0	—
Trópusi égöv						
A) Tak. növ.						
Elefántfű	Salvador	tak.	85	365	5,4	5,4
Elefántfű	Puerto Rico	tak.	85	365	4,9	4,9
B) Cukornád	Hawai	cukor	22	365	1,2	1,2
		össz. sz. a.	64	365	4,0	4,0
C) Magvak						
Kukorica	Thaiföld	mag	7	103	0,4	1,2
		össz. sz. a.	16	103	1,0	2,7
Kukorica	Peru	mag	10	—	0,7	—
		össz. sz. a.	26	—	1,7	—

akkor lényegesen — esetleg nagyságrenddel — lehetne növelni a terméshozamot, ill. a fényenergia hasznosításának hatásfokát is. Természetesen a fotoszintetizáló rendszerek ilyen kihasználásával nem az lenne a célunk, hogy helyettesítsük a konzervatív humán tápanyagellátás alapanyagait, hanem mód nyílnék arra, hogy a többlethozamokat takarmányként hasznosíthassuk.

13. táblázat

Különböző növények szárazanyag-termése

Növény	Asszimilációs út	Észl. hely	Éves sz.a. termés t/ha	Megjegyzés
Kukorica	C_4	Chillon, Peru	25,8	10,3 t/ha mag (40%)
		Torino	34,0	140 nap
Cukornád	C_4	Hawai	67,3	
		Swaziföld	63,0	23,7 t/ha szaharóz
Sorghum × szudánifű	C_4	El Centro	46,6	210 nap
Bermudafű	C_4	Puerto Rico	37,3	365 nap
Elefántfű	C_4	Puerto Rico	85,9	365 nap
Cukorrépa	C_3	Hawai	30,7	13,8 t/ha szaharóz 2×-es termelés
		El Centro	33,8	240 nap 19,1 t/ha szaharóz
Lucerna	C_3	Fresno	29,7	365 nap 8—10 vágás
		Davis	27,6	365 nap 8—10 vágás
Szója	C_3	Kumamoto	6,3	120 nap
Búza	C_3	Sonora	18,3	7,3 t/ha mag
		Pullman	29,8	11,9 t/ha mag
Rizs	C_3	Davis	22,4	11,2 t/ha mag
Olaszperje	C_3	Hollandia	22,0	

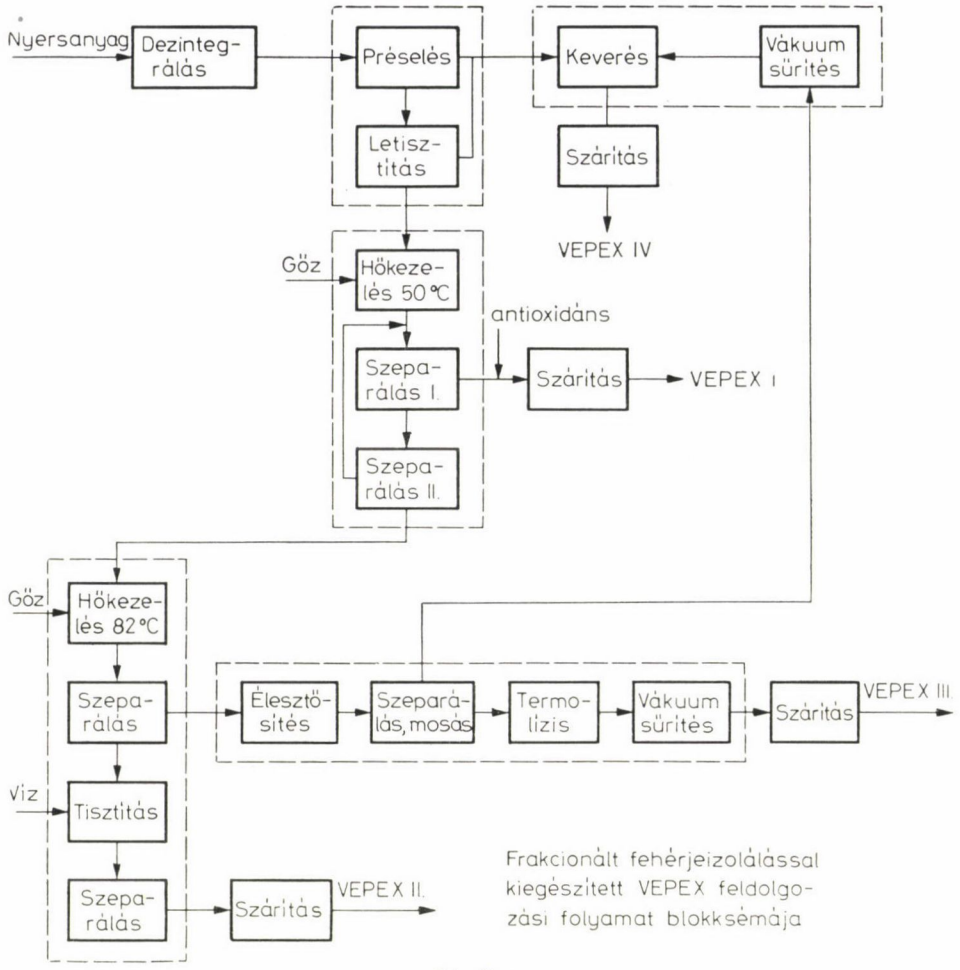
3.2.2. VEPEX eljárásunk újabb eredményei

Az előző elveknek megfelelően, a vegetatív állapotú zöldnövények feldolgozására alakítottuk ki a VEPEX (Vegetable Protein Extract) eljárásunkat. A VEPEX rendszer alaptechnológiáját már az 1968-as székfoglaló előadásomban ismertettem [1], így most — az alapgondolatnak az előzőekben történt felvázolása után — csak néhány újabb eredményünkre térek ki.

A VEPEX alap-eljárásban a növényi nyersanyagot két frakcióra: lére és rostra bontjuk fel [35]. A présléből izoláljuk a fehérje koncentrátumot, mely a nyersanyagra jellemző megoszlásban tartalmazza a kloroplaszt- és citoplazmás fehérjéket.

Mivel eljárásunk lehetőséget nyújt a nyersanyag lényeges értéknövelésére és a felhasználás igényeinek megfelelő maximális flexibilitásra, kidolgoztuk a préslé frakcionált hőkezelését. Ezzel két izolált fehérjefrakció külön termékként történő előállítását sikerült megoldanunk (24. ábra).

A frakcizonált hőkezelés során először leválasztjuk a kloroplaszt fehérje frakciót. Ennek elkülönítése után távolítjuk el a citoplazmás fehérjét. Természetesen a két frakció koagulálása az adott hőmérsékleteken nem határolható el élesen, ezért a hőkezelés és elválasztás kiviteli körülményei is döntőek. A különböző növényekben a két fehérje frakció aránya lényegesen különbözhet; pl. lucernánál a kloroplaszt frakció 2—4-szerese a citoplazmáénak. A két frakció tulajdonságaiban és használati értékben is jelentősen eltér egymástól. Erre utal az összetételükben mutatkozó jelentős különbség is (25. ábra). A fehérje-koncentráció és-minőség, a lipidek és a domináns festékek hiánya



24. ábra

VEPEX I. (Kloroplaszt fehérje frakció)		VEPEX II. (Citoplazma fehérje frakció)	
nedvesség	6 %	nedvesség	6 %
nyers fehérje	50 %	nyers fehérje	70 %
ásványi anyagok	14 %	ásványi anyagok	6 %
lipidek	16 %	lipidek	2 %
nyers rost	1 %	nyers rost	—
NFE	17 %	NFE	16 %
ß karotin, Xantofil	1500–2000 mg/kg	ß karotin, Xantofil, Klorofil	—

25. ábra

alkalmassá teszi a VEPEX II terméket tetszőleges fehérjeigény fedezésére. Szóba jöhet nemcsak takarmányozásnál, hanem potenciálisan humán élelmezésnél is. A frakcionálással a VEPEX I termék értéke is növekedett a karotinoid pigment-tartalom emelkedése miatt.

Az eljárással előállítható jelenlegi négy végtermék használhatóságát ma már üzemi tapasztalatok is alátámasztják.

A VEPEX I-et, annak ellenére, hogy fehérjetartalma és minősége a szójadaráénak felel meg, közelítőleg kétszeres áron lehet exportálni. Ennek oka az igen nagy karotinoid tartalom és azok egyelőre még nem azonosított beltartalmi anyagok (UGF = Unidentified Grass Factor), melyeknek a zárt állattartásban van jelentőségük.

A VEPEX II üzemi gyártásra még nem került, de összetétele és tulajdonságai alapján a kukoricaglutén és halliszt közötti használati értékkel rendelkezik.

A VEPEX III a feldolgozási folyamatban keletkező szubsztráton előállított takarmányélesztő [36]. Tulajdonságai és értékei is azonosak az egyéb élesztőkével.

A VEPEX IV frakció (zöldliszt, vagy pelett) értéke igazolja magát a feldolgozási elvet is: a nyersanyag frakcionálásával nemcsak értéknövelt termékeket állíthatunk elő, hanem a termékek lényegesen jobban megfelelnek a felhasználási igényeknek és racionálisabban is alkalmazhatók. A VEPEX IV termék több éves export ára— kisebb fehérjetartalma ellenére — az első osztályú lucernaliszt áránál csak kb. 10%-kal volt alacsonyabb, elsősorban az eljárás adta biológiai értékmegőrző feldolgozásmód miatt.

1972-ben Tamásiban megindult a termelés a világ első levélfehérje üzemében [37]. Termékeinkkel széles körű állatkísérletek folytak — többnyire külföldi intézményekben.

A VEPEX I termékkel tojótyúkoknál a növényi fehérjéket teljesen, az állati fehérjéknek pedig nagyrészét lehetett helyettesíteni, a tojás minősége jobb lett. Broilereknél a nevelő-periódusban csak csekély mennyiségben, a hizlaló és befejező szakaszban 50%-ban lehetett a fehérjehordozókat VEPEX-szel helyettesíteni; a hús kedvező színének kialakulásához pedig már 4—6% is elegendő a tápban.

A malacoknál azonnal az elválasztástól, fokozódó mennyiségben adható import fehérjehordozó helyett a VEPEX 100%-os mennyiségig. Hízó juhoknál is helyettesíthető 50—100%-os mennyiségben a szójapogácsa, a borjúnevelésben pedig a sovány tejpor. Külön kiemelendő a termék kedvező hatása a nagyüzemi állattartásban a stresszhatások kivédésére.

A VEPEX IV mindenütt helyettesítheti a keveréktakarmányokban a lucernalisztet.

A VEPEX eljárásban levő lehetőségek kihasználására 1976 nyarán az Állami Tervbizottság létrehozta a VEPEX Fővállalkozási Iroda RT-t, mely

részben know-how és licenc értékesítéssel, részben kulcsrakész üzemek szállításával szeretné érvényesíteni azt a még meglevő néhány éves előnyt, amelylyel a levélfehérje gyártás technológiájában rendelkezünk. A már idézett amerikai tanulmány szerint ugyanis a 80-as évek közepén a vezető takarmányfehérje az egy-gyomrú állatok etetésénél a levélfehérje lesz [15]. Ez az oka, hogy — többek között — az amerikai Swift Co. is a magyar eljárást választotta tervezett levélfehérje üzemeihez.

Érthető tehát, hogy a levélfehérje kutatás a világ minden részén felgyorsult. A versenyben maradáshoz nekünk is az elmúlt éveknél intenzívebben kell kutató munkánkat folytatnunk. Ennek keretében üzemesíteni kívánjuk a citoplazmás frakció előállítását, majd ennek humáncélú felhasználását készítjük elő. Technológiai célunk a jelenlegi VEPEX folyamat racionalizálása, elsősorban a feldolgozás energiaszükségletének és beruházási igényének csökkentése, ezenkívül a növényi nyersanyagok meglevő kiválasztásával az ismert kultúrnövényekkel a jelenleginél 50—100%-kal több szerves-anyag, azaz 8—12 to/ha/év, a növényflóra által adott lehetőségek kihasználásával pedig 20—30 to/ha, év szerves-anyag, ill. 1,5—2,5 to/ha, év tiszta fehérje előállítása.

3.3. *Kísérleteink késleltetett hatású nem-fehérje nitrogén (NPN) előállítására*

A takarmányellátásban mutatkozó fehérjehiány parancsolóan írja elő, hogy a kérődzők számára a vegyipar által viszonylag olcsón előállítható nemfehérje nitrogén anyagokat fokozottan használjunk fel. Állatállományunk ugyanis a hiányos tápanyagellátás következtében nem tudja termelőképességét teljes mértékben kifejteni és a hiányos fehérjeellátás következtében a takarmányokat rosszul transzformálja. Az NPN vegyületek között a karbamidnak van a legnagyobb jelentősége. A hazai takarmányozási célú karbamidfelhasználás napjainkban csak tört része a lehetségesnek. A kérődzők fehérjeigényének 25—30%-a biztonságosan fedezhető lenne karbamiddal, ezért mintegy 60—80 000 to karbamid etetése reális célkitűzés.

Az iparszerű állattartás, a korszerű takarmányozás, a munkaerőhelyzet azonban megköveteli, hogy az NPN anyagok maximálisan előkészítve és tárolásra alkalmas formában kerüljenek a gazdaságokba, felhasználásuk célirányos és veszteségmentes legyen.

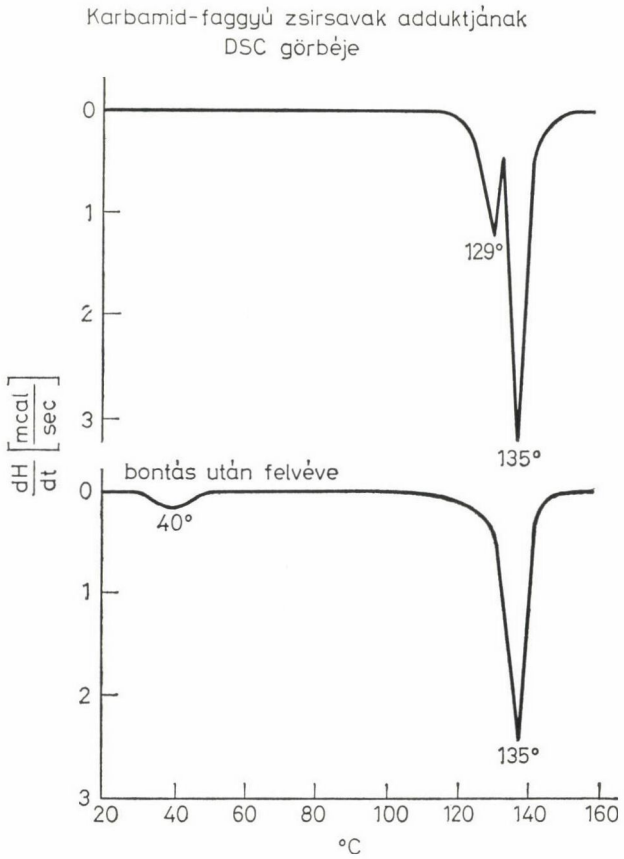
Világszerte erőfeszítések történnek késleltetett hatású NPN anyagok előállítására a nitrogén biológiai hasznosulásának fokozása érdekében, ezzel együtt a gazdaságosabb takarmányozási technológia kialakítására.

A Növényolajipari Kutató Intézettel és a Műegyetem Általános és Analitikai Kémia Tanszékével együttesen végzett kísérleteink során arra törekedtünk, hogy az elmondott követelményeket kielégítsük.

Kézenfekvőnek látszott a növényolajiparban jelentkező melléktermék-

és hulladék-zsírsavak felhasználásával előállítható zsírsav-karbamid zárvány-(molekula) vegyületek vizsgálata [38].

Megállapítottuk, hogy az iparilag rendelkezésre álló zsírsavakkal vizes közegben előállítható zárványvegyületek 30—45% zsírsav, 70—55% karbamid súlyarány esetén porszerű termékek, melyekben a karbamid elveszíti higroszkópos tulajdonságát, hosszú időn át tárolható.

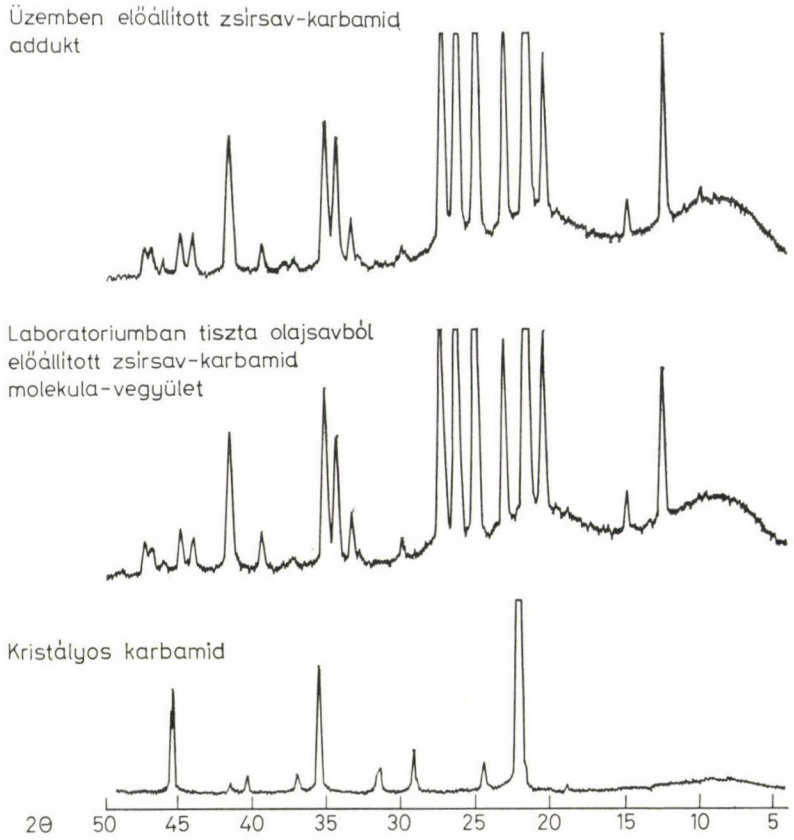


26. ábra

Termoanalitikai módszerekkel (26. ábra) és az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetében végzett röntgendiffrakciós vizsgálatokkal (27. ábra) bizonyítottuk, hogy sem szabad zsírsavakat, sem szabad karbamidot nem tartalmazó kristályos vegyületeket állítottunk elő.

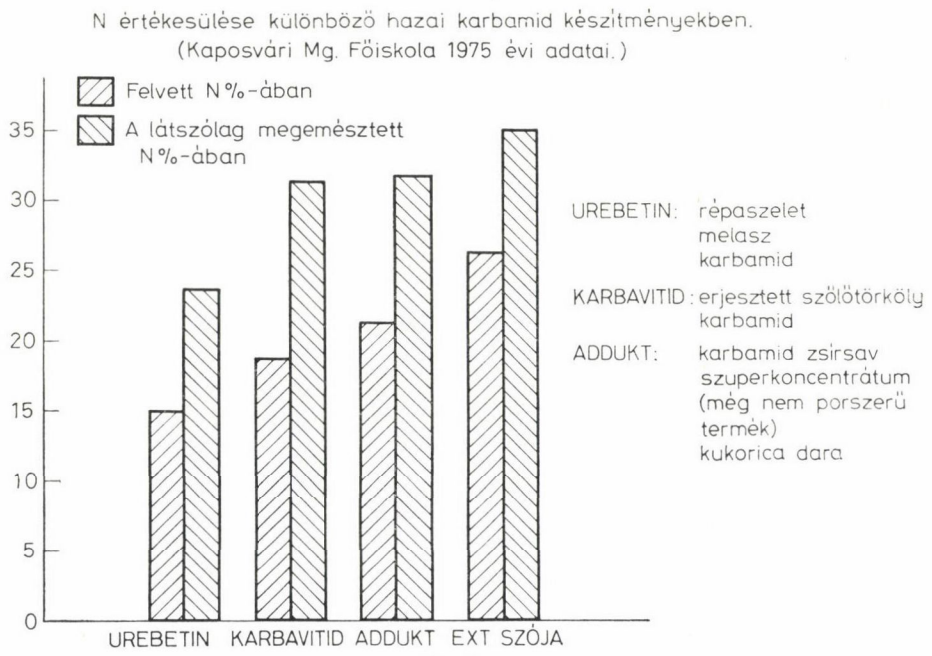
Az etetési kísérletek igazolták az in vitro vizsgálatokat, melyek szerint retard hatású NPN anyagról van szó. A bendőben vizes közegben karbamidra és stabil zsírsav emulzióra bomló zárvány vegyületből képződő ammónia

gyorsan megkötődik és egyéb karbamid tartalmú takarmányoknál jobban hasznosul (28. ábra) [39]. A molekula-vegyülettel bevitt karbamid mennyiségével azonos szubsztanciális karbamid minden esetben mérgezést váltott ki a kísérleti juhokon. A rendkívül finom eloszlású zsírsav — jelentős energiatartalma mellett — igen hatékony C-forrást jelent a bendőben levő mikrobák számára.



27. ábra

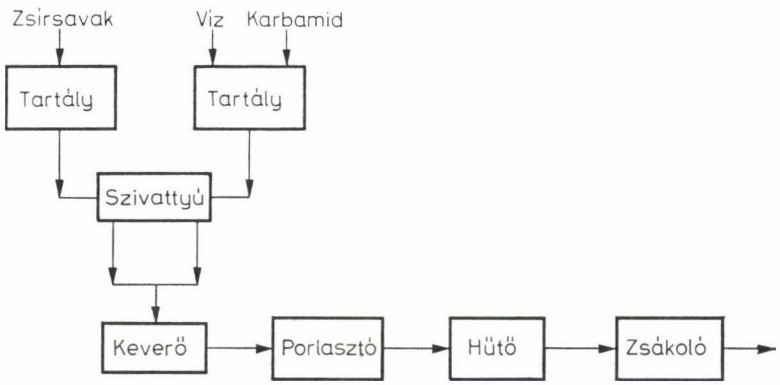
A sikeres etetési kísérletek után kidolgoztuk a folytonos gyártástechnológiát (29. ábra) [40]. A vizes tömény karbamid oldat és a folyékony zsírsav oxigéntől elzárt térben éri el a porlasztás kívánt hőmérsékletét és a nagy fajlagos felületű hidrofób zsírsavas adduktumszemcsék néhány másodperc alatt úgy hűlnek le, hogy oxidáció nem következik be és a termék azonnal zsákolható. A technológia legfontosabb lépése a megfelelően kialakított porlasztási mód.



28. ábra

Az 1—1,5 to/óra kapacitású kísérleti üzemben gyártott termékből, takarmánykeverőkben abraktakarmányt állítanak elő és ezzel, több állami gazdaságban, termelőszövetkezetekben, több ezer kérődző rendszeres etetése folyik, mind tejelő-, mind hízómarhatápként, mind pedig juhtápként.

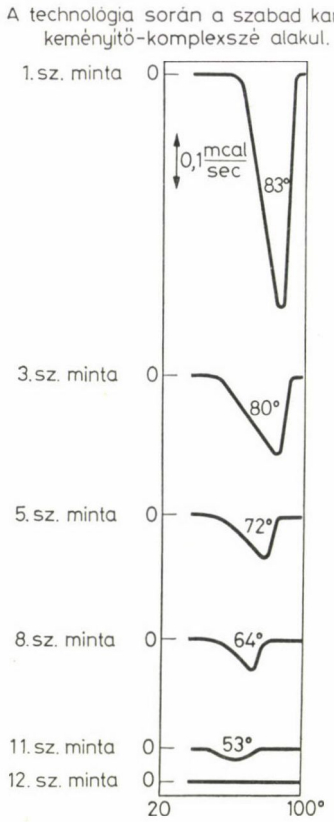
Miután közismerten a keményítő amilóz frakciója is képez zárványkomplexet, a Phylaxiával együtt megindítottuk a kísérleti munkát keményítő-



Zsírsav-Karbamid addukt folytonos gyártástechnológiája.

29. ábra

ben dúsabb tengeri-őrlemény frakcióból, retard hatású karbamidkomplex előállítására [41]. A nagylaboratóriumi termék DSC görbéje mutatja (30. ábra), hogy az elképzelés reális és az eredmények biztatóak.



30. ábra

4. Környezetvédelmi problémák. Hulladékok mikrobiológiai lebontása

Már a római klub első ülésén felmerült a környezeti szennyeződés csökkentése. Ennek egyik módja a hulladékok visszavitele a technológiai folyamatokba, illetve ismételt hasznosítása. Ilyen kísérleteket kezdtünk el a nagyüzemi állattartásban keletkező évi 20 millió to marhafekália komposztáláshoz hasonló fermentációs értékesítésére. A másik mód a szennyezések eltávolítása, lebontása, melynek példája a biológiai szennyvíztisztítás. Világtendencia az utóbbi időben ezen folyamatok egzaktabb leírása és modellezése.

Az eleven-iszapos biológiai szennyvíztisztítás tulajdonképpen heterogén populációval végrehajtott fermentációnak tekinthető.

Megnehezíti az ilyen rendszerek modellezését, sőt annak elvi helyességét is megkérdőjelezi az a tény, hogy különböző genotípusú mikrobák egyszerre tevékenykednek a bontás során.

Azt tapasztaltuk azonban, hogy a mikroba-populációt adott időpillanatban jellemző fenotípus kialakításában a legfontosabb szerepet a tisztítóra kerülő biológiailag nehezen bontható szubsztrátum játssza. Így, elsősorban akklimatizáció következtében, az eleveniszapm-ikroflóra olyan átalakuláson megy keresztül, ami lehetővé teszi a rendszer egységként történő leírását.

A heterogenitásból adódó tényleges különbségek mérési hibaként kezelése természetesen azt eredményezi, hogy egy-egy előrejelzés biztonsága kisebb, mint a homogén tenyészettel dolgozó fermentáció esetében.

14. táblázat

$$V \cdot \frac{dS}{dt} = W(S_0 - S) + r_S V,$$

ahol V — a tisztító reaktorterének hasznos térfogata
W — a betáplálás (elvétel) térfogatárama
r_S — a kérdéses szubsztrát lebont. sebessége (S_0 betáplálási konc. S kilépő konc.-ra csökk. oka)

V hasznos térfogattal osztva:

$$\frac{dS}{dt} = D(S_0 - S) + r_S$$

$$D = \frac{W}{V} \text{ hígítási sebesség.}$$

Állandósult állapotban: a tisztítóban (és a tisztított vízben) a szubsztrátkonc. konstans, így

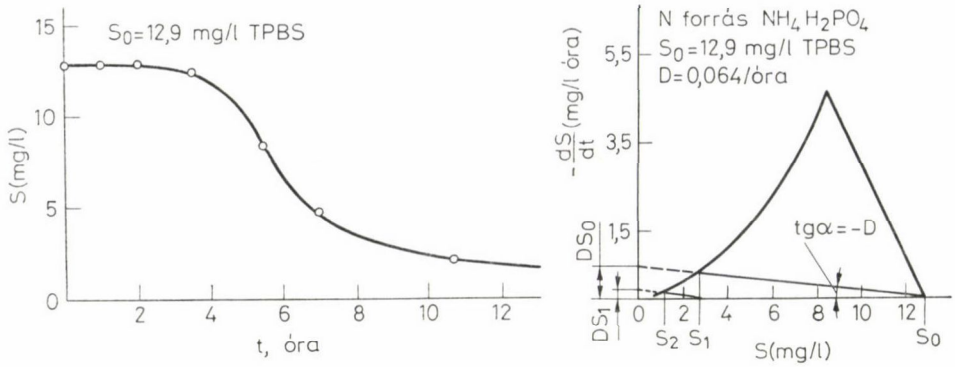
$$\frac{dS}{dt} = 0: \quad \text{ezért:} \quad -r_S = D(S_0 - S)$$

Mindezen megfontolásokat szem előtt tartva, a biológiai szennyvíztisztításra olyan, a klasszikus fermentációs alapelveken nyugvó, de szubsztrátum-centrikus lebontási modellt dolgoztunk ki, melyeknek segítségével szakaszos laboratóriumi kísérletek alapján felvilágosítást kaphatunk folytonosan működő rendszerek viselkedésére [42].

Tökéletesen kevert reaktort feltételezve, a 14. táblázatban látható anyagmérleget vehetjük fel, melyből következik a lebontási sebesség egyenlete. Ennek segítségével — szakaszos bontási kísérletek mérési adataiból kapott — szubsztrátumkoncentráció-időgörbéből modellezhetjük a többlépcsős bontást is (31. ábra).

Fentiek igazolására modell-anyagként biológiailag nehezen bontható anion-aktív detergenst alkalmazva, nagyszámú, jó eredményt szolgáltató kísérletet végeztünk el.

Modellünk felhasználásával jelenleg elsősorban a biológiai tisztíthatóság szempontjából különbözőképpen viselkedő szubsztrátumok egymás melletti



S_0= 12,9 mg/l (TPBS) Tetrapropilénbenzol-szulfonsav detergens
(N forrás: $(NH_4)H_2PO_4$)

1 lépcső mért detergens tart. 2,5 mg/l
modell alapján (S_1) 2,8 mg/l

2 lépcső mért detergens tart. 1,26 mg/l
modell alapján (S_2) 1,35 mg/l

31. ábra

15. táblázat

„Fix-ágyas" denitrifikálás

Alkalmazott mikroorganizmus	Pseudomonas aeruginosa
Legalkalmasabb műanyag	PVC, poliamid
Befolyó koncentráció	100 ppm NO_3
Térfogati sebesség	1—1,5 l/l, óra
Kapacitás	15 000—19 000 mg NO_3/nap/kg műanyag
Eltávolítási hatásfok	98—99,9%

Nehézfém eltávolítás

Befolyó koncentráció	20 ppm Pb^{++}
Elmenő koncentráció	ppb nagyságrendű
Növényzet Pb-tartalma	100—140 mg/g szárazanyag
Felvételi sebesség	8 mg/g szárazanyag, nap
Dúsítási tényező	≈ 8000
Eltávolítási hatásfok	≈ 100%

bontásának, ill. a bontás során keletkező anyagcsere-termékek eltávolításának lehetőségeit kutatjuk.

Különleges probléma felszíni vizeinkben — elsősorban a Balatonban — a N- és P-okozta eutrofizáció kiküszöbölése. Műanyagba beépült, ún. fix-ágyas mikroorganizmusok csőreaktorszerű alkalmazása jelent újszerű technológiai megoldást a N eltávolítására [43]. Hasonló elven működő biológiai reaktort működtetünk felszíni vizek nehézfém tartalmának eltávolítására [44]. E téren elért eredményeinket a 15. táblázat mutatja.

Égető kérdés napjainkban, hogy mit tegyünk a mind nagyobb tömegben jelentkező műanyaghulladékkal. A magyar ipar számára feladatunk eddig a műanyagok mikrobiológiai korróziójának kivédése volt [45, 46]. A 16. és 17. táblázat mutatja, hogy az általunk vizsgált műanyagok milyen veszélynek vannak a különböző mikroorganizmusok által kitéve [46]. Ez a táblázat szerint tehát a műanyagok mikrobiológiai megsemmisítése is reális célkitűzés lehet. Az ilyen irányú kísérleteket is megindítottuk.

16. táblázat

Az általunk vizsgált műanyagok, lágyítók, adalékanyagok mikrobiológiai korróziója

Vizsgált anyagok	Penészek	Baktériumok	Élesztők
Lágyítók, adalékanyagok			
dioktilftalát	+++	++	++
dibutilftalát	+++	+++	++
di-izo-decilftalát		+	
di-izo-oktilftalát		—	
dioktilszebacát	+++	+++	++
dibutilszebacát	+++	+++	
Advaplast 39 (epoxidált szójaolaj)	+++	+++	+++
Mesamoll (fenol és krezol alkil-szulfonsavészter)	—	+	—
Tributilfoszfát	—	—	
Advastab DBTL (dibutil-ón-dilaurát)	+++	+++	+++
Stabilizátor HMB (2-hidroxi-4-metoxi-benzofenon)		—	
Austrostab 112 E (dibázkus-ólom-isztearát)	+		
Austrostab 133	—		
Antoxdans 2246 [2,2'-metilén-bisz (-4-metil--6-tercier-butil-fenol)]	++		
Alappolimerek			
polivinilacetát	++	++	
poliamid	++	++	—
PVC	—	—	—
kisnyomású PE	—	—	—
nagynyomású PE	—	—	—
polivinilalkohol	+	+	
polipropilén		+	—
Viplavil TNT (vinilklorid-vinilacetát polimerizáció)	—	—	
poliészter		++	
ppliuretán	+	+	—
olexigum M 334 (akrilsavészter-metakrilsavészter-kopolimer)		—	

+++ jól szaporodik
++ közepes szaporodás
+ gyenge szaporodás
— nem szaporodik

17. táblázat

Az általunk vizsgált műanyagok mikrobiológiai korróziója

Vizsgált anyagok	Penészek	Baktériumok	Élesztők
Festékek, bevonatok			
Alkidgyanta alapú festékek:	+++	+++	
Wallkyd + D	—	—	
Szintalin + D	—	—	
Polivinilacetát alapú festékek:	+++	+++	
Enfix + D	—	—	
Diszperzit + D	—	—	
Murovil + D	—	—	
Nerolin (epoxi és poliamid 2 komp.) beton-tartályok bevonására	—		
Rezisztán (poliészter + poliizocianid) fém, fa felületek, tartályok	—		
Ragasztók			
Polivinilacetát alapú ragasztók:	+++	+++	
Mozaik fóliaragasztó + D	—	—	
Mozaik tapétaragasztó + D	—	—	
Mozaik filterragasztó + D	—	—	
Mozaik műanyagpadló r. + D	—	—	
Mozaik faipari r. + D	—	—	
Mozaik csemperagasztó + D	—	—	
Mozaik címkeragasztó + D	—	—	
Mozaik papíripari r. + D	—	—	
Palmarekord (klórkaucsuk)	—	—	
Rhodopas (polivinilacetát)	++	++	
PVC-ragasztó	++	++	
Pierlon (vinilgyanta)	—	—	
Palma (R) ragasztó + D	—	—	
Szálak	+++	++	
Polipropilén alapú tűnemezelt padlóburkolat + D	—	—	
Polipropilén szál		++	
Poliamid 86 (textilanyag)		++	
Poliészter szál		+	
Lágy PVC-fóliák	+++	+++	++
Mezőgazdasági PVC-fólia + D	—	—	
Kábel szigetelő PVC-fólia + D	—	—	
Talajtakaró PVC-fólia + D	—	—	
Vileda (viszkóz)		++	
Poliuretán habszivacs		++	

+++ jól szaporodik
++ közepes szaporodás
+ gyenge szaporodás
— nem szaporodik

D = dezinficiáló anyag

5. Befejezés

Nemrég olvastam a Figaro Littéraire-ben egy beszélgetést ALFRED KASTNER Nobel-díjas francia fizikussal. Szerinte a tudomány minden új eredménye csalódás, vagy legalábbis vereség tudomásulvétele. Az energia megmaradásának elve csalódás, mert bizonyítja, hogy reménytelen a perpetuum

mobile feltalálása. A Carnot-tétel is vereség tudomásulvétele: két különböző hőmérsékletű hőtartó nélkül nem lehet hőenergiát munkává átalakítani, de az a Heisenberg-féle határozatlansági reláció is.

Mégis, az emberiség jövője szempontjából derűlátóak lehetünk. Az analóg mikrobiológiával elért eredmények mutatják, hogy a jelenségek tudatos irányíthatóságával a római klub sötét prognózisa ellenére, lesz megoldás. A nagy és megismert problémák lépésről lépésre megközelítésével időben tudunk felkészülni jövőnk nehézségeire. A tudomány és technika újabb és újabb eredményeinek felhasználásával úrrá lehet majd lenni azokon. Remélem, az itt bemutatott szerény eredmények is hozzájárulhatnak ahhoz az optimista érzéshez, hogy a jövőnk nem teljesen reménytelen.

Köszönettel tartozom a Műegyetem Mezőgazdasági Kémiai Technológia Tanszék minden dolgozójának, minden belső és külső munkatársamnak, akik 25 éven keresztül áldozatos munkával, munkájukat hivatásuknak tekintve, önzetlenül támogattak. Köszönöm az országos főhatóságok, vállalatok támogatását is. Nagy kitüntetésnek tartom, hogy a Magyar Tudományos Akadémia rendes tagjává választott. Igyekszem e megtisztelő bizalomra a jövőben is mind tudományos, mind pedig tudományszervező munkámmal méltó lenni.

Összefoglalás

A székfoglaló előadásban szerző a biomérnöki kutatásai eredményeiről nyújt áttekintést. Ismerteti — a cukorbázis szélesítése, az egysejtfehérje (Single Cell Protein) előállítása, a vegetatív állapotú zöldnövények feldolgozása (Vegetable Protein Extract), a nem-fehérje nitrogéntakarmány felhasználása, a hulladékok mikrobiológiai lebontása terén — munkatársaival végzett kutatásait.

Summary

In the inaugural lecture a survey is given of the achievements of his researches into bioengineering. Results of investigations carried out with his co-workers in the field of broadening the sugar basis, of the production of single cell protein, of the processing of leaf protein (Vegetable Protein Extract), of the use of feeds containing non-protein nitrogen, and of the microbiological decomposition of wastes.

IRODALOM

1. Holló J.: MTA Kém. Közl. **30,** 191—243 (1968)
2. Darwin C. G.: in Humanité et Subsistance, Colloque Vevey, Apr. 1960, Annales Nestlé, Librairie Payot, Lausanne, 1961
3. Klasing, K.: Apokalypse auf Raten, Biedenstein Verlag, München, 1971
4. Meadows, D. H., Meadows, D-L. et al.: The Limits of Growth. Universe Books, New York, 1972
5. László E., Hoschke Á., Holló J.: A glükózizomerizáció mechanizmusának reakciókinetikai vizsgálata Előadás a 7. Össz-Szövetségi Keményítő Kongresszuson. Moszkva, 1976 november
6. Hoschke Á., László E., Holló, J.: Glükózizomeráz enzimreaktorok vizsgálata. Előadás a 7. Össz-Szövetségi Keményítő Kongresszuson, Moszkva, 1976 november
7. Holló J., László E., Hoschke Á.: Die Stärke, **27,** 232 (1975)
8. Bolgár P., Holló J., Wieg, A. J. et al.: Eljárás fruktóztartalmú folyékony-cukor előállítására. Magyar szabadalom, 1973. január
9. Hoschke Á., László E.: Amilolitikus enzimek szubsztrátkötő csoportjának vizsgálata. Előadás az MTA Szénhidrátkémiai Munkabizottság ülésén. Balatonfüred, 1976 október
10. László E., Holló J., Bánky B.: Carbohydrate Res. **25** 355 (1972)

11. László E., Holló J., Bánky B.: Die Stärke, **25,** 417 (1973)
12. László E., Hoschke Á.: Amilolitikus enzimek elemi folyamatainak termodinamikája. Előadás az MTA Szénhidrátkémiai Munkabizottságának ülésén. Balatonfüred, 1976. okt.
13. Hoschke Á., László E., Holló J.: Die Stärke, **28,** 426 (1976)
14. Holló J., László E.; in Ammon R.—Holló J.: Quelques problemes interréssent des industries agricoles et alimentaires en zones méditerrannéenes, CIIA kiadvány, 1975, pp 93 (1974 áprilisi Athéni Kongresszus kiadványa)
15. Scrimshaw, N., Wang, D., Milner, M. ed.: Protein Resources and Technology: Status and Research Needs. Research Recommendation and Summary. NSF. RA-T-35-037. Dec. 1975, Washington
16. Veres A., Nyeste L., Holló, J.: Fermentációs folyamatok műszerezési szintjei. Előadás a Soproni Fermentációs Kollokviumon. 1974. október; III. Fermentációs Kollokvium kiadványa. 4. 1. előadás
17. Gyozo Terui: Fermentation Technology Today. Society of Fermentation Technology, Japan, Oszaka, 1972
18. Nyeste L., Veres A., Holló J., Sevella B.: Fermentation equipment suitable for computer and program control. Third Intern. Specialized Symp. on Yeast June, 1973, Helsinki, Abstr. p. 97
19. Nyeste L., Veres A., Holló, J.: Folytonos fermentáció rendszer programvezérléssel. Előadás az MTA Élelmiszertudományi Bizottsága Tudományos Kollokviumán. Budapest, 1975. november
20. Holló J., Nyeste L., Sevella B., Veres A.: Computer Controlled Fermentor in the Study of Fermentation Kinetics. Előadás a SZUTA N. N. Szemjonov tiszteletére tartott kinetikai ülésen. Moszkva, 1976 április
21. Veres A., Nyeste L., Kierchknopf L., Holló J.: Kísérletek turbidosztát folytonos fermentorral. Előadás az MTA Élelmiszertudományi Bizottsága Tudományos Kollokviumán, Budapest, 1975. december
22. Szigeti L., Veres A., Nyeste L., Holló J.: Fermentációs folyamatok on line adatgyűjtése. Előadás az MTA Élelmiszertudományi Bizottsága Tudományos Kollokviumán Budapest, 1976. december
23. Sevella B., Nyeste L., Holló J., Veres A., Szigeti L.: Mathematical Modelling of a Fermentation System Fourth Intern. Symp. on Yeast. Vienna, July, 1974
24. Szőke A., Holló J., Nyeste L., Sevella B.: Mathematical Modelling of the Gluconic Acid Production by A. suboxydans. FEBS Meeting Budapest, Aug. 1974 Abstracts, p. 338
25. Nyeste L., Sevella B., Holló J., Békés, F.: Kinetic Study of Extracellular Nuclease of S. marcescens. European J. Appl. Microbiol. **2,** 161 (1976)
26. Janzsó B., Döbröntei É., Holló J.: Élelmezési Ipar XXIX(5) 137 (1975)
27. Butler, S. W., Bailey, R. W.: Chemistry and Biochemistry of Herbage. Academic Press, London—New York, 1973
28. Black, J. N.: Arch. Met. Geophys. Bioklim. *B.***7**, 165 (1956)
29. Cooper, J. P.: Herb. Abstr. **40,** 1 (1970)
30. Evans, L. T.: Environmental Control of Plant Growth. Academic Press, New York—London, 1963
31. Cooper, J. P.: Photosynthesis and Productivity in Different Environments. Intern. Biol. Progr. (IBP). 3. Cambridge., Univ. Press. 1975
32. Cooper, J. P., Tainton, N. M.: Herb. Abstr. **38,** 167 (1968)
33. Hatch, M. D., Osmond, C. B., Hayters, R. O.: Photosynthesis and Photorespiration. Intersciences, New York, 1971
34. Cooper, J. P.: Proc. X. Int. Grassld. Congr. Helsinki, 1966
35. Holló J., Koch L., Zagyvai I.: Eljárás biológiailag teljesértékű rostmentes zöldnövénykoncentrátum előállítására. 153249 sz. magy. szab. 1964.
36. Holló J., Koch L., Zagyvai I., Görög J.: Eljárás detoxikált növelt fehérjetartalmú rostmentes biológiailag teljes értékű zöldnövény koncentrátum előállítására. 158580 sz. magy. szab. 1967
37. New Protein Route Goes Commercial in Hungary. Chem. Eng. **80,** Dec. 10 p. 68B (1973)
38. Bruckner Gy.: Szerveskémia I. 1. kötet Tankönyvkiadó, 1973.
39. A kaposvári Mezőgazdasági Főiskola központi laboratóriumának jelentése az OMFB számára 1975-ben.
40. Fodor L., Gál S., Holló J., Kurucz É. et al.: Eljárás és berendezés diszkrét szilárd részecskékből álló karbamid zsírsav addukt előállítására. 188. sz. magy. szab. 1975
41. A Mezőgazdasági Kémiai Technológia Tanszék kutatás jelentése keményítő karbamidkomplex előállításáról a Phylaxiának. 1976 december.

42. HOLLÓ J., TÓTH J., JOBBÁGY A.: Application of a Fermentation Model for the Kinetic Study of Biological Waste Water Treatment., Water Research, sajtó alatt
43. A Mezőgazdasági Kémiai Technológia Tanszék kutatási jelentése az Országos Vízügyi Hivatal részére. 1975. december
44. A Mezőgazdasági Kémiai Technológia Tanszék és a Colorado State University (USA) közös kutatási beszámolója az NSF-nek, ill. a KKI-nek. 1975. május
45. HOLLÓ J., KOLLÁR-VÖLGYESI M.: Biochemistry and Experimental Biology. XI, 163 (1974—75)
46. A Mezőgazdasági Kémiai Technológia Tanszék kutatási jelentése az Építéstudományi Intézetnek (1965—66), a Tiszai Vegyi Kombinátnak (1966—76), a Borsodi Vegyi Kombinátnak (1970—1977), a Debreceni Műanyagkutató Laboratóriumnak (1967), a Csepel Autógyárnak (1970), az Országos Gumiipari Vállalatnak (Taurusz) (1970—73), Az Építésügyi Minőségellenőrző Intézetnek (1973), a Budalakk Festék- és Műgyantagyárnak (1970—74), a Fővárosi Gázműveknek (1975)

Kémiai Közlemények 49. kötet 1978 p. 195—212

ÚJABB EREDMÉNYEK AZ Si—Si KÖTÉST TARTALMAZÓ VEGYÜLETEK KUTATÁSÁBAN*

E. HENGGE

(Institut für Anorganische Chemie der TU Graz, Ausztria)

Érkezett 1977. január 10-én

Évtizedekkel ezelőtt úgy tűnt, hogy a szilícium kémiája már eléggé ismert, bár az ismeretek nagyrésze a szilikátkémia területére korlátozódott. Ma már tudjuk, hogy a szilícium jóval sokoldalúbb elem, mint azt korábban gondolták. Néhány korszerű felhasználási lehetősége, és az azóta előállított újabb vegyületei is ezt bizonyítják, pl.: nagytisztaságú szilícium félvezetők alkalmazása tranzisztorokban, tirisztorokban és napelemekben; a szilikon termékek sokfélesége olajok, kaucsukok, víztaszító hatású filmek, épülethidrofóbizálószerek, habzásgátlók stb.

Annak ellenére, hogy a szilícium felhasználására ilyen széleskörű lehetőség kínálkozik, napjaink kémiai technológiája — néhány szervetlen alapanyag előállításától eltekintve — még lényegében a szén technológiájának tekinthető. Bármennyire is fontos elem a szén, ez az „egy elemre korlátozott" technológia sok nehézséget okozott, és okoz majd a jövőben is, az egyenletes nyersanyagellátásban (ásványolaj), az energiagazdálkodásban és a környezetvédelemben.

Napjaink kémiai kutatása általában életkörülményeink javítására törekszik. Ebből a szempontból a szilícium mint kiindulási anyag, nagyon fontos elem. A föld minden országában megtalálható és mint az ásványok egyik fő alkotórésze nagymennyiségben fordul elő — így nyersanyaghiánnyal nem kell számolnunk —, sokoldalú tulajdonságai alapján pedig a legkülönbözőbb célokra felhasználható.

A szilícium vegyületek technikai alkalmazásának viszont alapfeltétele az, hogy e vegyületek kémiáját jól ismerjük. A szükséges ismeretek megszerzésére az alapkutatások adnak lehetőséget. A szilíciumkémiai alapkutatás eddigi eredményeit áttekintve azt tapasztaljuk, hogy a szilikátkémiával viszonylag széleskörűen és részletekbemenően foglalkoztak már, míg a szilíciumorganikus kémia — néhány kis részletterülettől eltekintve — még háttérbe szorult. Az alapkutatások súlypontja tehát nem a szilikátkémia, hanem a szilíciumorganikus kémia kell legyen.

* A BME Szervetlen Kémia Tanszékén 1976. X. 28-án megtartott előadás.

A szén — a szerves élet legfontosabb alkotóeleme — és a szilícium — a szervetlen világ fontos alkotórésze — a periódusos rendszerben közvetlenül egymás alatt helyezkednek el. Várható tehát, hogy egymáshoz hasonló tulajdonságokkal rendelkezzenek. A két elem tulajdonságait — egymással összehasonlítva — már régóta vizsgálják. Az elmúlt évtizedek kutatási eredményei azonban egyre inkább a két elem különbözőségét mutatják. Amíg a szén kémiájában a C—C (szén—szén) kötés játszik uralkodó szerepet, addig a szilícium kémiájában, a szilikátokban és a szilikonokban leggyakrabban előforduló Si—O—Si (sziloxán-kötés) a legfontosabb. A C—C kötéshez hasonló, közvetlen Si—Si kötésekkel kapcsolatban még viszonylag kevés adat áll rendelkezésünkre, ezért fontos, hogy az Si—Si kötést tartalmazó vegyületek kutatásával is részletesen foglalkozzunk.

Az egyszerű diszilán származékok [1], viszonylag eléggé ismertek azonban ciklikus szilánokra vonatkozó kutatásokat még alig végeztek.

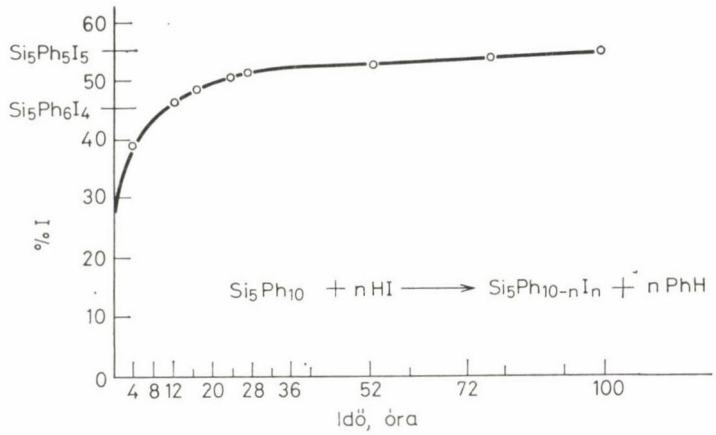
Néhány éve még csak kevés cikloszilánt ismertek. $(SiPH_2)_n$ összetételű fenilszármazékokról először KIPPING [2] tett említést. A szerkezet feltételezésében elkövetett hibák kiküszöbölése után, ma már 4-, 5- és 6-tagú gyűrűk létezése bizonyított. A teljesen metilezett cikloszilán származékokkal főleg WEST [3] foglalkozott, miután BURKHARDT [4] 1949-ben a 6-tagú gyűrűt először állította elő. WEST alapos kísérleti munkával kimutatta az instabil 5-tagú oktametil-ciklotetraszilán gyűrű és a kevésbé feszített szerkezetű 5-, 6- és 7-tagú gyűrűk létezését. Ezeken kívül a 8-tagú gyűrű létezése is valószínűnek látszott. Más szubsztituenseket tartalmazó ciklikus szilánok alig ismertek. Néhány tolilszubsztituált [5] termék vizsgálata mellett, az utóbbi időben fenil-metil- [25], ill. butil-metilcsoportokkal [6, 7] helyettesített cikloszilánokat is előállítottak. Ismertek etil-szubsztituált cikloszilánok is [8]. A halogénekkel helyettesített származékokat SCHWARZ [9] vizsgálta, bár ezeknek a vegyületeknek tulajdonságairól és szerkezetéről még keveset tudunk.

Az utóbbi években WEST és KUMADA [10] érdekes új termékeket állított elő, két vagy több — többnyire metilezett — gyűrű kondenzálásával.

Az említett — alkil vagy aril — cikloszilánok általában fehér, szilárd vegyületek, amelyeknek stabilitása természetesen a gyűrű feszültségétől függ. A teljesen metilezett származékoknál a 6-tagú gyűrű termodinamikailag a legállandóbb, a fenil származékoknál az 5-tagú gyűrű látszik stabilabbnak, valószínűleg a fenil csoportok sztérikus tulajdonságai miatt. Hasonló alapja lehet a 4-tagú gyűrűk különböző stabilitásának is.

A fenil szubsztituált 4-tagú gyűrű stabil vegyület, amíg a teljesen metilezett termék rendkívül labilis. Az alkil-, de különösen a fenil-helyettesítésű cikloszilánok olvadáspontja magas, oldhatóságuk szerves oldószerekben különböző, de általában nem túl jó. A termékek oxidációs stabilitása a gyűrű feszültségétől és attól függ, hogy a szubsztituensek mennyire árnyékolják le a szilícium atomokat.

West [11] a fenilgyűrűk esetében nagyon érdekes tulajdonságra figyelt fel: ezek a gyűrűs rendszerek elektron felvételére képesek. Az elektron elektrolitikus redukcióval, vagy Na/K ötvözettel való reakció során, alacsonyabb hőmérsékleten vihető be a cikloszilánba. A keletkező gyökanion erősen színes és csak alacsony hőmérsékleten állandó. A felvett elektron valószínűleg delokalizáltan helyezkedik el a gyűrűben. A Si—Si kötés a cikloszilánokban elektronok felvételére képes és a kötés ezáltal feltételezhetően erősebb lesz.



1. ábra. Fenil-csoportok lehasadása HI hatására az Si_5Ph_{10} gyűrűről az idő függvényében

Az eddig ismert és leírt teljesen aril-, ill. alkilszubsztituált cikloszilánok kémiailag csak kevéssé reakcióképesek. Érdekes tehát a funkciós csoportokat tartalmazó cikloszilánokat előállítani, hogy ezeknek a vegyületeknek a kémiáját jobban megismerhessük. Az első ilyen irányú kísérleteket KUMADA végezte [12], sósav és alumínium(III)-klorid jelenlétében a teljesen metilezett ciklohexaszilánról egy metilcsoportot tudott lehasítani.

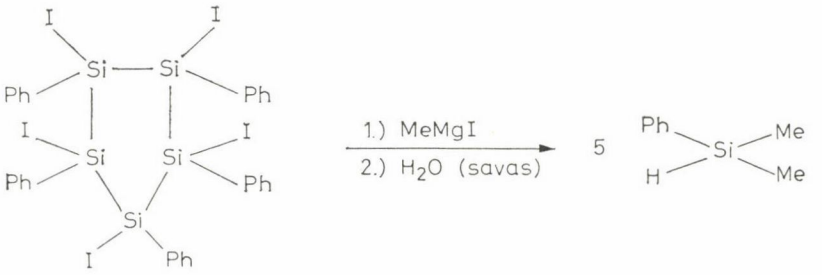
Az 5-tagú fenilezett gyűrű nagy stabilitása lehetővé teszi, hogy a gyűrűről fenil-csoportot hasítsunk le anélkül, hogy a gyűrű felbomlana. G. FRITZ [13] monoszilánok esetében fenil-csoportok lehasítását hidrogén-halogenidekkel végezte. Saját tapasztalataink [14] szerint, hidrogén-halogenidekkel fenilcsoportok lehasítását el lehet végezni, a reakció során az 5-tagú gyűrű — a 4-tagú gyűrűvel ellentétben — stabil marad.

Hidrogén-jodiddal az Si_2Ph_{10} gyűrűből néhány fenilcsoport lehasítható, de az összes nem. Az 1. ábra adatai szerint a reakció, körülbelül a fenilcsoportok felének lehasadásakor áll meg.

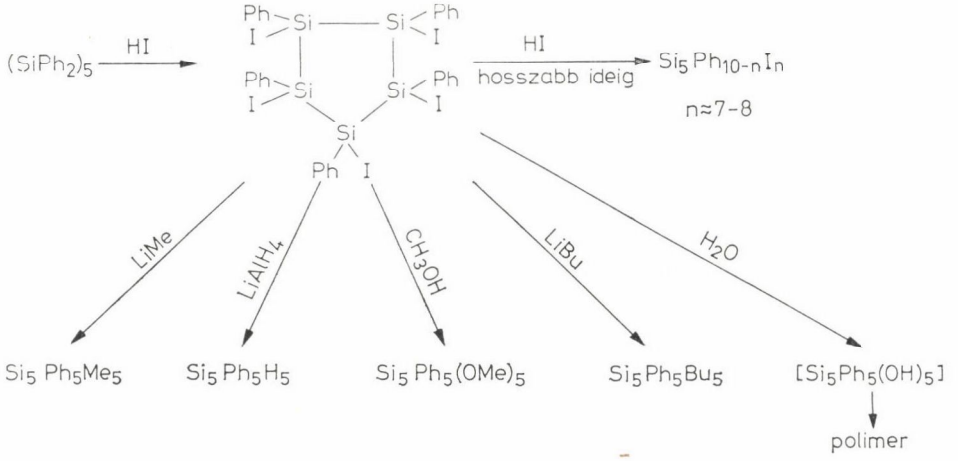
Hosszabb reakcióidő esetében 6,7 fenilcsoport is lehasadhat a gyűrűről, még hosszabb reakcióidő vagy drasztikusabb reakciókörülmények a gyűrű felhasadását idézik elő.

Az első öt fenil-csoport tehát viszonylag könnyen lehasítható, és ez lehetővé teszi pentafenil-pentajód-ciklopentaszilán előállítását. Ebben a vegyü-

letben minden szilícium atomon egy jód és egy fenil-csoport helyezkedik el, és ez a legvalószínűbbnek látszó szerkezet a Grignard-vegyülettel lejátszódó bomlási reakcióval bizonyítható. A reakció főterméke: dimetil-fenil-szilán:



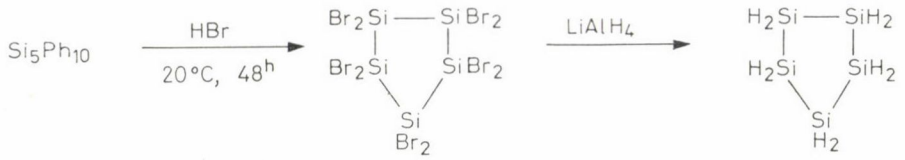
Az előállított $Si_5PH_5I_5$ sok új ciklopentaszilán származék előállítását teszi lehetővé [15]. A következő vázlat a lehetséges reakciókat tünteti fel. $Si_5Ph_5I_5$ metil-lítiummal pl. pentafenil-pentametil-ciklopentaszilánná alakítható.



Butil-lítiummal a megfelelő butil-vegyület állítható elő. Metil-alkohollal a várt metoxi-termék keletkezik. Lítium-alumínium-hidriddel a megfelelő hidrogén származék állítható elő. Ez utóbbinál a Si—H kötés vegyértékrezgése 2100 cm^{-1}-nél, viszonylag alacsony frekvencia tartományban található. Tapasztalataink szerint ilyen kis frekvencia értékek mindig akkor figyelhetők meg, ha az adott szilíciumatom, még további két szilícium atomhoz kapcsolódik. Ilyen esetben az Si—H kötések könnyen klórozhatók, még olyan gyenge klórozó szerekkel is, mint CCl_4, $CHCl_3$. Ez az alacsony Si—H frekvencia érték jól indukálja a szomszédos Si—Si kötések erősségét és azt is jelzi, hogy ebben a cikloszilánban az Si—Si erőállandó feltehetően viszonylag kis értéknél található [16].

A legérdekesebb természetesen a teljesen hidrogénezett gyűrű, mert eddig az irodalomban ciklikus hidrogén-szilánokról nem jelentek meg adatok.

Tapasztalataink szerint hidrogén-bromiddal a teljesen fenilezett ciklo-szilánról rövid idő alatt, egy lépésben minden fenilcsoport leszakítható. A keletkező Si_5Br_{10} lítium-alumínium-hidriddel az első, eddig előállított ciklikus hidrogén vegyületté — Si_5H_{10} — alakítható:

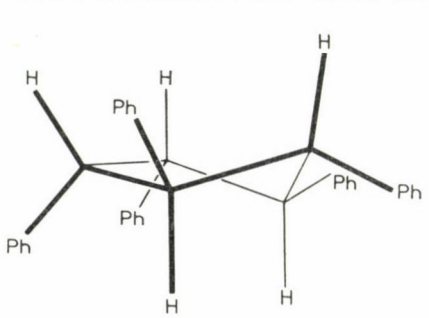


Az Si_5H_{10} összetételű vegyület színtelen folyadék, amely a levegőn öngyulladó, hosszabb tárolásnál, vagy fény hatására elbomlik, monosztilán és polimer szilícium hidrogén vegyületek keletkezése közben [17].

Az Si_5H_{10} Raman és IR spektrumát is meghatároztuk, és kiértékeltük. A fentiek szerint előállított Si_5D_{10} izotópadatainak felhasználásával normálkoordináta analízist végeztünk, és az erőállandókat is kiszámoltuk [18]. A Si—Si kötés erőállandója ezek szerint 1,68 dyn/cm. Hasonló eredményhez jutunk, ha az Si—Si erőállandók értékét, az Si—H erőállandókkal való korrelációjuk alapján becsüljük meg [16]. A rezgési spektrumok adatai alapján, a szokásos kiválasztási szabályok segítségével megállapítható, hogy a gyűrű nem lehet planáris, hanem a ciklopentánhoz hasonlóan egy gyors pszeudo-rotáció játszódik le.

Ezek az eredmények jól megegyeznek az ^{1}HNMR spektroszkópiai adatokkal, amelyekben csak egy éles szingulett lép fel. Ugyancsak rendkívül jó az egyezés a Z. Smith által Oslóban végzett ESR spektroszkópiai vizsgálatok eredményeivel is [19].

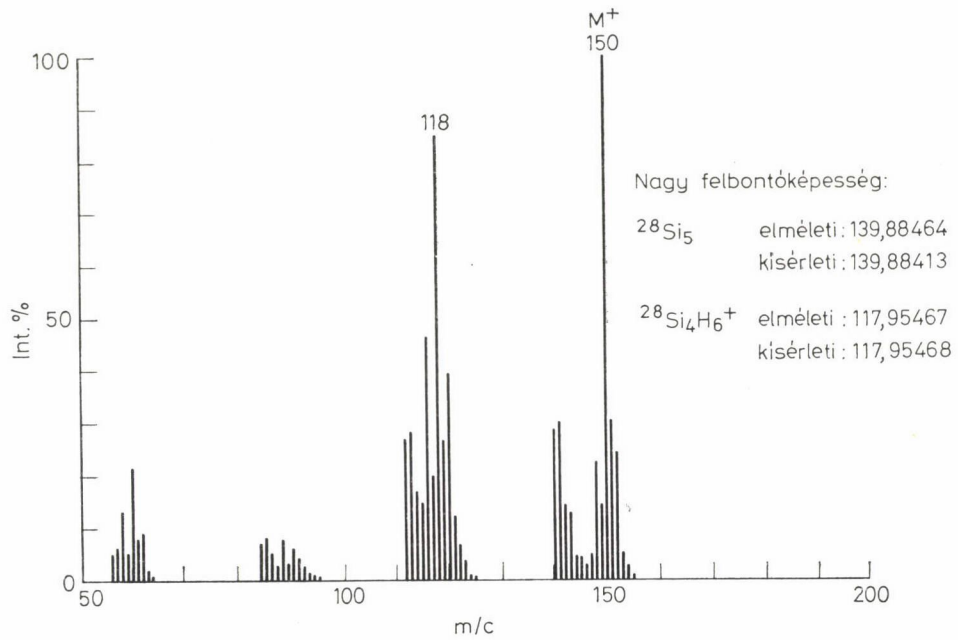
Ezeknek az adatoknak a birtokában jól értelmezhetők a félig hidrogénezett gyűrű $Si_5Ph_5H_5$ ^{1}H NMR spektroszkópiai adatai is. Egy nem planáris gyűrűben, amelyben 2×5 szubsztituens van, különböző konformációk lehetségesek. A legvalószínűbb konformációt a 2. ábrán tüntettük fel:



2. ábra. Az $Si_5Ph_5H_5$ legvalószínűbb konformációja

A szerkezetnek megfelelő ^{1}HNMR spektrumban az 5 protonnak 2 : 3 arány felel meg, és az adott vegyület spektrumában valóban két szingulett található 2 : 3 arányban. Egyidejűleg a szingulettek a teljesen hidrogénezett vegyülethez képest a kisebb mágneses térerősség irányába tolódnak el.

Első kísérleteink, hogy egy hidrogénnel helyettesített fenil szubsztituált 5-tagú gyűrűt (Si_5Ph_9H) állítsunk elő, sikeresnek mondhatók, bár a többi kisebb



3. ábra. Az Si_5H_{10} tömegspektruma

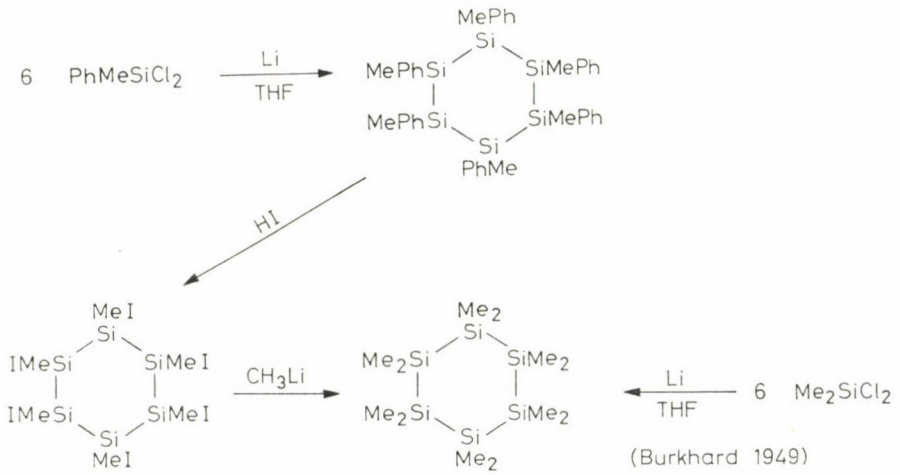
fenil tartalmú reakcióterméktől még nem tudtuk a kívánt vegyületet elválasztani. Az ^{1}HNMR spektrumban, ennek megfelelően a kis szingulettek egész sorát észleljük, amelyek a kisebb mágneses térerősség irányába tolódtak el. Így általában megállapítható, hogy a hidrogén atomok számának növekedése a nagyobb mágneses térerősség irányába észrevehető eltolódást eredményez.

Érdekes az Si_5H_{10} vegyület tömegspektruma is [20]. A 3. ábra az Si_5H_{10} tömegspektrumát mutatja be. Jól látható, hogy a 150-es tömegegység értéknél kisebb tömegcsoportok is jelentkeznek, amelyek az SiH_4 tömegétől mindenképpen eltérőek. A spektrumban a csúcs mellett rögtön megtalálható értékek, amelyek a főterméktől 1 tömegegységgel térnek csak el, arra engednek következtetni, hogy az Si_5H_{10} gyűrűről hidrogén atomok hasadnak le. Ennek megfelelően a 140-es érték az Si_5^+ molekulafragmenshez rendelhető. Nagy feloldóképességű tömegspektrométerrel végzett vizsgálatok (lásd a 3. ábrán látható adatokat) megerősítették feltételezéseinket. A mért 118-as tömeg megfelel az általunk feltételezett fragmentációnak.

A cikloszilánok másik csoportja, amelyet még részletesen nem vizsgáltak, a 6-tagú teljesen fenilezett gyűrű és — a teljesen metilezett származék kivételével — más 6-tagú gyűrűs rendszerek. Az első teljesen fenilezett gyűrűt KIPPING [21] írta le, később GILMANN és munkatársai [22] megerősítették, hogy az általa előállított termék valóban a 6-tagú gyűrű volt.

A kísérleteket megnehezítette, hogy a termék szerves oldószerekben csaknem teljesen oldhatatlan és a termék reaktivitása is nagyon kicsi: sem jóddal, sem bázikus reagensekkel nem lép reakcióba. Molekulasúly meghatározásokat is csak tömegspektroszkópiai úton lehetett végezni, de itt is csak kis molekulatömeg értékek adódnak [23]. Ahhoz, hogy megfelelő szubsztituensekkel helyettesített 6-tagú gyűrűket állítsunk elő, a hidrogén-bromiddal lejátszódó reakció ad lehetőséget. Az 5-tagú gyűrűvel ellentétben a fenil-csoportoknak csak a fele hasítható le, és így hexabróm-hexafenil-ciklohexaszilán állítható elő. Magasabb hőmérsékleten, ill. hosszabb reakcióidő esetén a gyűrű felhasad. A vegyület tömegspektruma a várható molekulasúlyt eredményezi, a tömegfragmensek jól megfelelnek a feltételezett szerkezetnek [25].

Különböző szubsztituensekkel helyettesített 6-tagú gyűrűk előállítására a másik lehetőség a direkt szintézis metil-fenil-diklór-szilánból lítiummal [24]:



A termék szerkezetének bizonyítására a keletkezett hexafenil-hexametil-ciklohexaszilánt hidrogén-jodiddal kezelve a hexajód származékot kaptuk, amely metil-lítiummal a már ismert dodekametilciklohexaszilánná alakítható. A hexafenil-hexametil-ciklohexanban azonban sajnos, az összes fenil-csoportoknak megfelelően csak egyetlen szingulett lép fel, amely nyilvánvalóan egy nagyszimmetriájú elrendeződésnek felel meg. Kalotte-modell segítségével is csak egy térbelileg nem gátolt szerkezet állítható elő, amelyben az összes fenilcsoport a 6-tagú szilíciumgyűrűn ekvatoriális helyzetben van.

A tömegspektrum is a várt molekulasúlyt és a várt fragmenseket eredményezi, amelyek a feltételezett szerkezettel jó egyezést mutatnak [24].

Az egyes gyűrűk egymástól eltérő reackiókészsége meglepő és közvetlenül nem magyarázható. Mielőtt a 6-tagú gyűrűkről további fenilcsoportok lehasítását kíséreltük volna meg, ésszerűnek látszott, hogy a szilícium-fenil kötésnek a hidrogénbromiddal lejátszódó reakcióját közelebbről tanulmányozzuk. Erről a reakcióról sajnos csupán G. FRITZ [26] vizsgálati eredményei voltak ismeretesek, aki megállapította, hogy a fenilcsoportok lehasadása annál nehezebben megy, minél nagyobb a szilíciumatomon levő szubsztituensek elektronegativitásának összege. A reakció mechanizmusa nem volt ismert. A reakció kétféle mechanizmus szerint játszódhat le, lehet nukleofil — ha a támadás a szilícium-atomon történik —, de lehet elektrofil is — ha a támadás a fenil csoportokon át történik. Ennek a kérdésnek a tisztázására a lehasadási reakciót úgy vizsgáltuk, hogy a fenilcsoporton levő szubsztituenseket változtattuk, elektronokat szívó, ill. elektronokat taszító csoportok variálásával.

Már az első kísérleteknél, amelyek során tetrafenil-szilánt, illetve tetrakisz-(pentafluorofenil)-szilánt bombacsőben — nyomás alatt — vízmentes cseppfolyós hidrogén-bromiddal reagáltattunk, szembetűnő különbségek mutatkoztak mindkét vegyület reakciókészségében, amelyek a szubsztituensek induktív és mezomer hatására utalnak. A tetrafenil-szilán esetében viszonylag rövid reakcióidő alatt két fenil-csoport hasadt le, amely a reakció befejeződése után — mint benzol — izolálható volt. Harmadik fenil-csoport lehasadását nem észleltük, de ez a dibróm-difenil-szilán esetében kiszámolható összelektronegativitás alapján nem is volt várható.

Lényegesen mások voltak a körülmények a tetrakisz-(pentafluorofenil)-szilán esetében. Heteken át tartó reakció esetén sem volt változás észlelhető.

Már ekkor arra a következtetésre jutottunk, hogy ésszerűbb lesz olyan szilánokkal kísérleteznünk, amelyek két metilcsoportot tartalmaznak. Ezek a csoportok először is hidrogén-halogenidekkel nem reagálnak, másodszor lehetőséget kínálnak arra is, hogy a mono-, ill. dihalogénezett szilánok metilproton jelének eltolódása alapján ^{1}HNMR spektroszkópiai adatok felhasználásával a folyamat kimenetelére vonatkozó analitikai adatokat kapjunk, és a csúcsok területe alapján koncentráció meghatározásra is legyen lehetőségünk. A harmadik szempont, amelynek alapján a metilcsoport mint szubsztituens kedvezőnek tűnt, hogy elektronegativitása (1,65) majdnem megegyezik a fenilcsoportéval (1,67) — tehát viszonylag kis érték és így a reakcióit nem befolyásolja.

A további kísérletekhez a következő vegyületeket használtuk fel: dimetil-difenil-szilán, dimetil-di-(p-tolil)-szilán, dimetil-bisz(pentafluorofenil)-szilán, dimetil-bisz-(p-fluorofenil)-szilán és dimetil-difenoxi-szilán. Először 50 ml térfogatú bombacsőben végeztük a reakciót és a reakció időtartamát 1—15 óra között változtattuk. A koncentráció-viszonyokat egyrészt a fel

nem használt hidrogén-bromid visszamérésével, másrészt a reakcióban résztvevő szilán ^{1}HNMR spektrumának vizsgálatával határoztuk meg.

Néhány kísérlet alapján látható volt, hogy ilyen hosszú reakcióidők alatt már majdnem az irreverzibilis egyensúlyi állapot érhető el, és így kísérleteink az egyensúlyi helyzet elérésére vonatkozóan adnak felvilágosítást, de a reakció lefutására és sebességére vonatkozó következtetéseket nem tudunk levonni.

Az 1. táblázatban összefoglalt adatok azt a százalékos mennyiséget adják meg, amilyen mértékben egy adott vegyület nagyon hosszú reakcióidő alatt — gyakorlatilag az egyensúlyi állapot eléréséig — átalakul. A táblázat adataiból egyértelműen láthatók a különbözőségek az egyes reakciólépések, ill. az egyes vegyületek között.

1. táblázat

Különböző szilánok átalakulása HBr hatására, azonos reakciókörülmények között

A vizsgált vegyület	Átalakulás 15 óra után (%)
$(p\text{-}CH_3—C_6H_4)_2\ SiMe_2$	94
$(p\text{-}CH_3—C_6H_4)BrSiMe_2$	65
$(C_6H_5)_2SiMe_2$	70
$(C_6H_5)BrSiMe_2$	22
$(p\text{-}F—C_6H_4)_2SiMe_2$	65
$(C_6H_5)O_2SiMe_2$	16

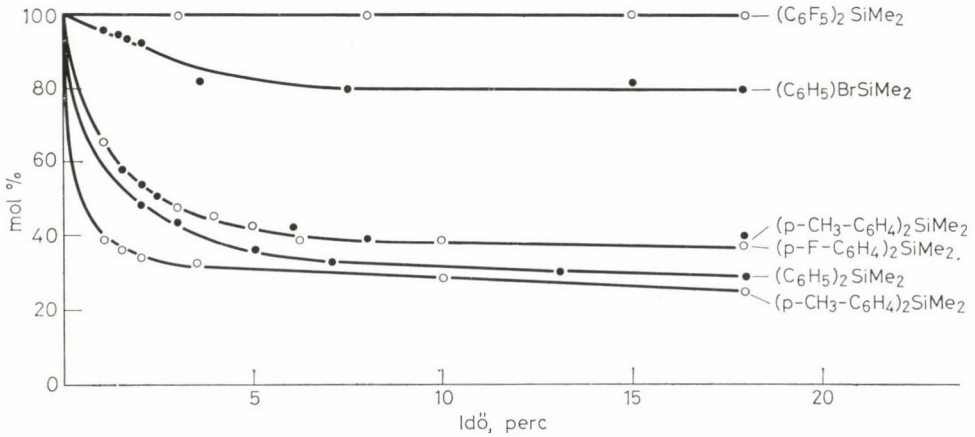
Reakciósebességi állandókat, tehát nem határoztunk meg, mert egyrészt — apparatív nehézségek miatt — a koncentráció meghatározása nem volt elég pontos, másrészt kondenzált fázisban már aktivitás értékekkel kellett volna számolnunk. Megelégedtünk tehát az átalakulás mértékének meghatározásával.

Preparatív szempontok figyelembevételével nem találtuk értelmét annak sem, hogy nagy térfogatú bombacsőben, rövid reakcióidők alatt ismételjük meg a méréssorozatot. Az át nem alakult hidrogén-bromid eltávolításához szükséges idő ugyanis hosszabb lett volna, mint maga a reakcióidő és ez a tény nagy hibalehetőséget rejtett magában. Ezért a reakció lefutását ^{1}HNMR mérésekkel követtük, bár ennek a módszernek is megvoltak a maga hibaforrásai, mivel a reakciót olyan vastag falú — és ezért kis térfogatú — bombacsövekben kellett végrehajtanunk, amelyek a reakciótér nyomását kibírták. Mindezek ellenére kísérleteink során sikerült a reakciókörülményeket úgy megválasztanunk, hogy a koncentráció, a hőfok és a nyomás az adott méréstartományban állandó volt, és így a kapott eredményekből a kívánt következtetéseket tudtuk levonni.

Az első és második reakciólépés összehasonlításakor megállapítottuk, hogy a bomlási reakció második lépése lényegesen lassúbb, és az átalakulás

mértéke is kisebb, ezekből reakciósebességi állandókat nem lehet könnyen meghatározni.

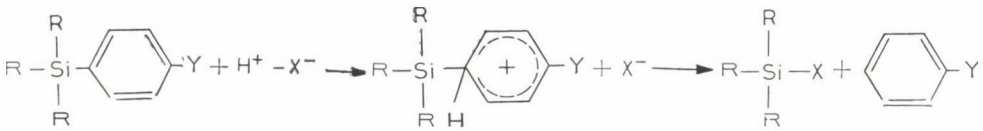
Ezért, hogy mégis használható eredményekhez jussunk, feltételeztük, hogy a bomlási reakció minden esetben ugyanazzal a matematikai összefüggéssel írható le, amelyet úgy definiáltunk, hogy a reakció kezdeti szakaszában elhanyagolhatóan kicsi, és a bomlási görbe meredeksége közel nulla. Az ilyen módon megadható kezdeti reakciósebességi adatok elég jól értelmezhetően mutatták az egyes szubsztituensek hatását a reakcióban.



4. ábra. Különböző fenil-szilánok és HBr reakciójának lefutása az idő függvényében

Annak érdekében, hogy a reakciókörülményeket pontosabban megvilágítsuk, és az induktív és mezomer effektusok hatását a reakció sebességére még jobban alátámasszuk, a Hammett-, ill. Taft-féle összefüggéseket használtuk fel. Az ábrázoláshoz a koncentráció— idő görbe meredekségéből számított sebességeket vettük alapul. A difenil-dimetil-szilán bomlását k_0-nak választottuk.

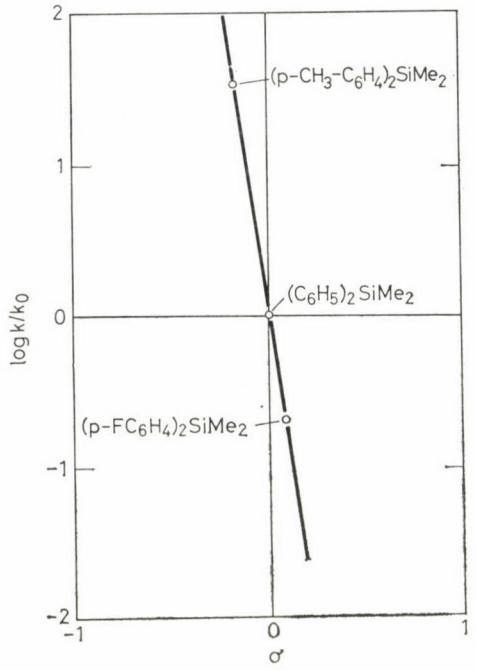
Az 5. ábrán a k/k_0 hányados logaritmusát (ahol k az aromás gyűrűn szubsztituált szilán kezdeti reakciósebessége) ábrázoltuk a Hammett által megadott σ-értékek függvényében. Az adatok alapján megállapítottuk, hogy a szilíciumhoz kapcsolódó aromás rendszerek lehasadása hidrogén-halogenidek hatására a következő elektrofil mechanizmus szerint játszódnak le:



A reakciókészség a szubsztituensektől függően a következő sorrend szerint alakul:

$$(p\text{-}CH_3{-}C_6H_4)_2SiMe_2 > (C_6H_5)_2SiMe_2 > (p\text{-}F{-}C_6H_4)_2SiMe_2$$
$$(0\text{-}CH_3{-}C_6H_4)BrSiMe_2 > (C_6H_5{-}O)_2SiMe_2 > (C_6H_5)BrSiMe_2$$
$$\gg (C_6H_5)_2SiMe_2$$

Az a tény, hogy a Si-fenil kötés és a hidrogénhalogenidek közötti reakció elektrofil, arra enged következtetni, hogy ez a reakció is katalizálható az ilyen rendszerekben hatásos katalizátorokkal (pl. $AlCl_3$).

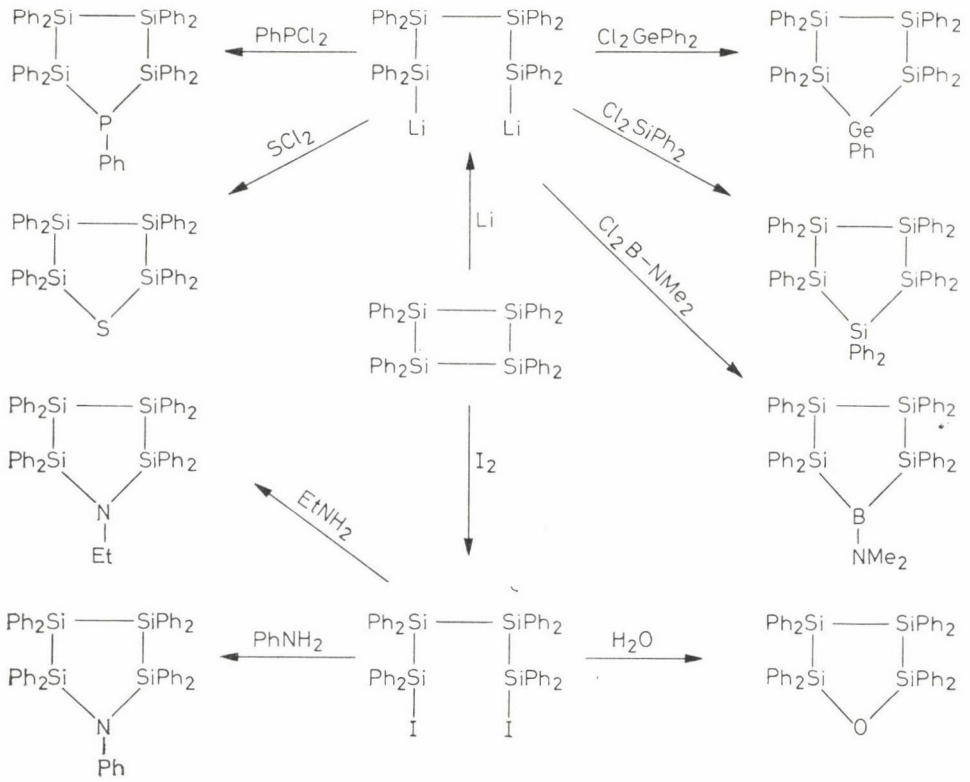


5. ábra. A log k/k_0 hányados a Hammett-féle σ-értékek függvényében

A katalizátor nélkül nem teljesen átalakítható Si-Ph_{12} gyűrűt vízmentes $AlCl_3$ jelenlétében hidrogén-kloriddal reagáltattuk normál nyomáson, benzolos közegben, és így a bombacső használatát elkerültük. A reakció azonnal lejátszódott, és Si_6Cl_{12} keletkezett. Ilyen körülmények között a Si_5Ph_{10} is jó kitermeléssel Si_5Cl_{10}-é alakítható.

Az ismert fenilezett gyűrűs rendszerek közül még a 4-tagú gyűrűről kell említést tennünk, amely a gyűrű feszültsége miatt érzékenyebb vegyület, így a gyűrű könnyen felhasad. Hidrogén halogenidekkel a gyűrű elbomlik, így a 4-tagú gyűrű esetében a megfelelő halogén származékok nem állíthatók elő. A gyűrű felhasadása további heterociklikus és izociklikus vegyületek előállítását teszi lehetővé. Az oktafenil-ciklotetraszilán az először GILMAN

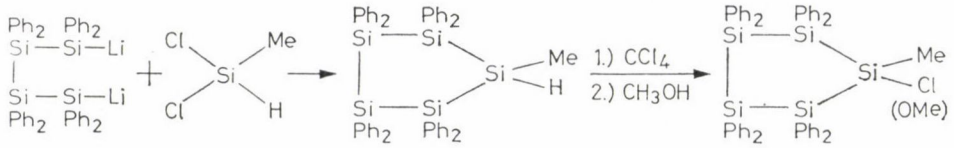
[27] által közétett módszer szerint lítiummal azonnal egy dilítium-oktafenil-tetraszilán származékká alakítható. Ez a vegyület, más bifunkciós vegyületekkel [28, 29] tovább reagálható és a következő heterociklikus szilánok állíthatók elő:



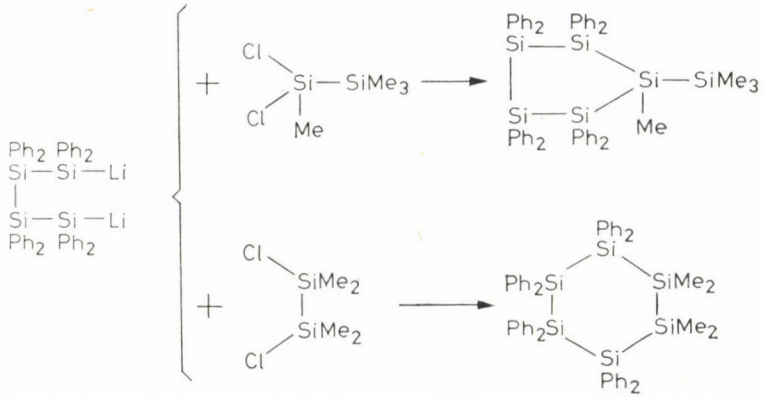
Ezek között a vegyületek között említésre méltó egy először előállított bórcikloszilán [29, 30] amely csak dimetilamino-csoportok segítségével volt stabilizálható. Hasonló stabilizálást már előzőleg NÖTH és munkatársai [31] is végeztek.

A fenti reakciókkal heterociklikus vegyületek csak kis kitermeléssel állíthatók elő és lényegében oktafenil-ciklotetraszilán képződik újra. Ez arra enged következtetni, hogy a dilítiumvegyületben a lítiumatomok térbelileg közel állanak egymáshoz. A gyűrűzárási reakciók tehát csak akkor sikeresek, ha lehetőleg kis heteroatommal kíséreljük meg a gyűrűzárást.

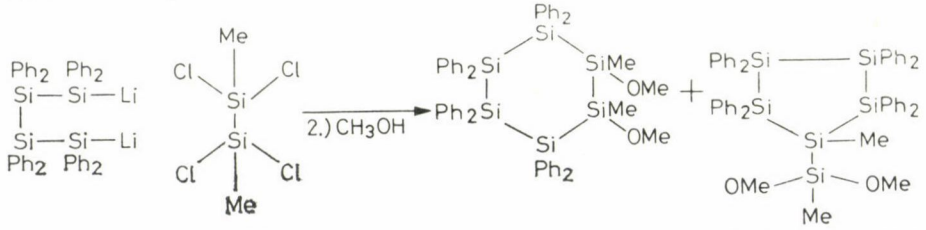
E szerint az elgondolás szerint izociklikus gyűrűk előállítására további lehetőségek nyílnak. A dilítiumvegyület és metil-diklór-szilán reakciója a várt 5-tagú gyűrű keletkezéséhez vezet. A szén-tetrakloriddal történő klórozás és a metoxilezés metilalkohollal az 5-tagú gyűrű újabb származékainak előállítását teszi lehetővé:



1,1-diklór-tetrametil-diszalán a dilítiumvegyülettel olyan 5-tagú gyűrűvé alakítható, amelynek oldallánca is van. A 6-tagú gyűrű 1,2-diklór tetrametil-diszilánnal csak rossz kitermeléssel állítható elő:

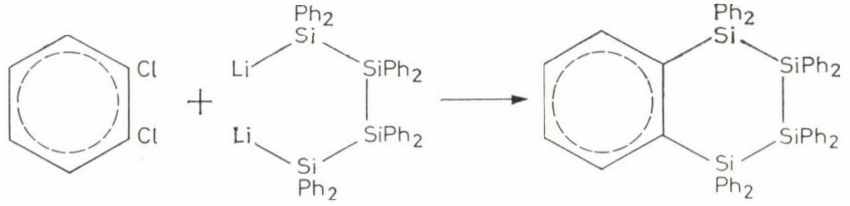


Meg kell azt is jegyeznünk, hogy a dilítiumvegyület és 1,1-2,2-tetraklór-dimetil-diszilán egymással nem alkot biciklikus vegyületet, hanem a reakció két klóratom lereagálása után megáll. Valószínűleg a reakciót a sok fenil-csoport sztérikus hatása akadályozza meg. A reakció során tehát 5- és 6-tagú gyűrűk keveréke keletkezik. A reakcióelegyben az 5-tagú gyűrű van jelen nagyobb mennyiségben:

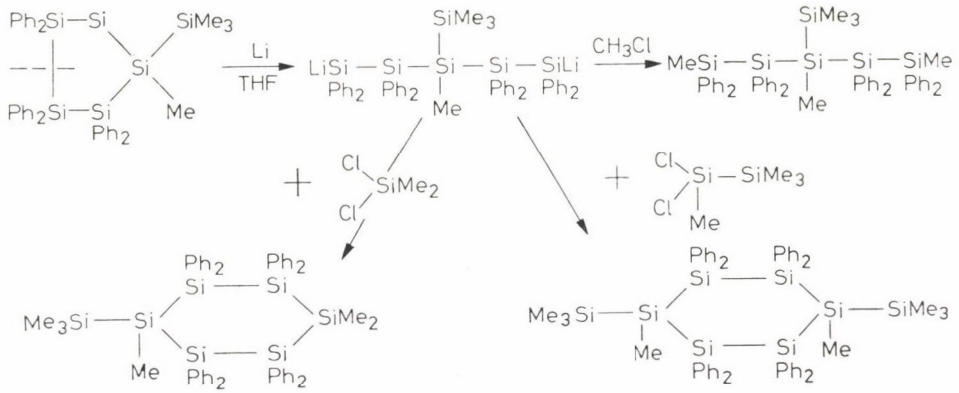


A fentmaradó klóratomok metilalkohollal alakíthatók át a megfelelő metoxivegyületekké.

Érdekes a dilítiumvegyület és az o-diklór-benzol reakciója is, amelynek eredményeképpen egy biciklikus vegyület keletkezik, p-diklór-benzollal polimer termékek állíthatók elő:



Az előbb említett reakciók közül az egyik reakció terméke oldalláncal rendelkező gyűrű volt. Ezt a gyűrűt lítiummal újra fel lehet hasítani, mert ez a reakció minden olyan Si—Si kötés esetében jól lejátszódik, amelyben a szilíciumatomokon fenilszubsztituensek vannak. A gyűrű felhasadása tehát ennél a gyűrűnél is ott következik be, ahol a szomszédos szilíciumatomokon a legtöbb fenilcsoport van. A reakció terméke, egy $-Si(CH_3)_3$ elágazást tartalmazó tetraszilán, amelynél a lánc végén levő lítiumatomok metil-kloriddal való metilezése után a végterméket izolálni is lehetett. A metilezés helyett a lítiumatomokat tartalmazó szilánt 1,1-diklór-tetrametil-diszilánnal is reagáltatni lehetett, és így egy 6-tagú gyűrű volt előállítható, amely a gyűrűn $-Si(CH_3)_3$ oldalláncokat tartalmazott.



A fenti példákkal a cikloszilánok reaktivitását és kémiai tulajdonságait kívántuk bemutatni.

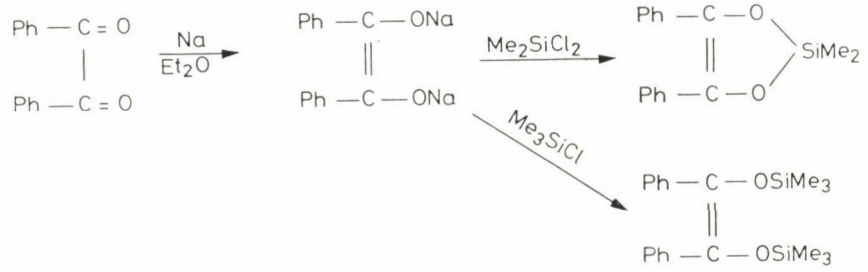
Nyitott kérdés még, a cikloszilánok és a már eddig is széleskörűen tanulmányozott diszilánok esetében is, hogy a szubsztituensek milyen hatást gyakorolnak a Si—Si kötés erősségére. A rezgési spektrumok vizsgálatának egész sora, és a vegyértékerőtérben kiszámított kapcsolási állandók azt mutatják, hogy szabad elektronpárral rendelkező szubsztituensek — egyrészt a fellépő $d\pi-p\pi$ kötés révén, másrészt nagy elektronegativitásuk révén erősítik a Si—Si kötést [33—38]. A szubsztituensek hatásossága a következő sorrend szerint változik:

$$Me < H < I < Ph < Br < MeO < Me_2O < Cl \approx F\,.$$

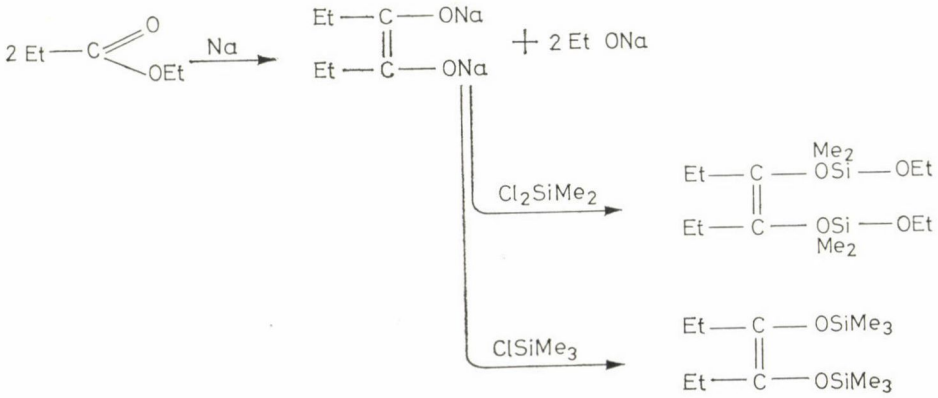
A kötéserősödés és a vegyületek elektronrendszerében fellépő delokalizáció következtében a Si—Si polimerek színesek. Alátámasztják azt a tényt, a szilánkémia [39] és az $(SiX)_n$ típusú rétegvegyületek [40] területén végzett régebbi kutatási eredmények is. Anélkül, hogy ezeket a régebbi kutatási eredményeket részleteznénk, megállapíthatjuk, hogy ezeknek a vegyületek-

nek a színe szintén a szubsztituensektől függ. A batokróm eltolódást eredményező szubsztituensek sorrendje nagyon hasonlít ahhoz a sorrendhez, amely a Si—Si kötés erősödése mellett mért erőállandó mérések eredményeiből adódnak.

Nagyon érdekes az a kérdés is, hogy a Si—Si kötés kölcsönhatásba tud-e lépni más kettőskötést tartalmazó rendszerekkel. Hogy a kölcsönhatást megfigyelhessük, megpróbáltuk a —C=C— kötést ciklikus rendszerekben —Si—Si kötéssel, ill. Si—O kötéssel egy rendszerré alakítani. Az Si—O kötést azért vontuk be a vizsgálatainkba, mert ennek a kötésnek $d\pi-p\pi$ rendszere π-karaktert is mutat. Olyan gyűrűs rendszer előállítása, amely szén—szén kettőskötést és ehhez kapcsolódva Si—O kötést is tartalmaz, nehéz és fárasztó feladat. A kívánt szintézishez végül az en-diolátok előállításán keresztül találtunk megoldást. Diketonból kiindulva, nátrium jelenlétében a megfelelő endiolát állítható elő, amely diklór-szilánnal reagáltatva a várt gyűrűs vegyület keletkezéséhez vezet. Összehasonlításképpen előállítottuk a megfelelő, már ismert [41] nyíltláncú vegyületet is, amely két trimetil-szilil csoportot tartalmaz:



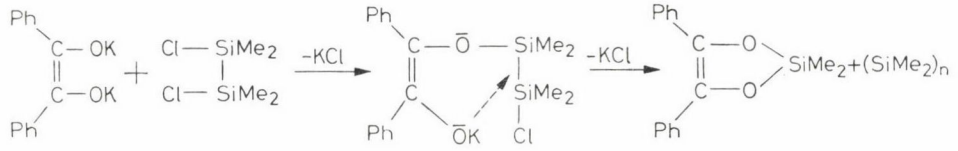
A fenilcsoportok esetleges zavaró hatásának kiküszöbölésére megpróbáltuk a fenilcsoportokat nem tartalmazó en-diolátok előállítását is. Egyik lehetőség erre a karbonsavészterek és nátrium reakciója volt. Ebben az esetben az en-diolát nem izolálható, mert a melléktermékként keletkező nátrium-etilát zavarja a reakciót, így ezzel a módszerrel nem sikerült a megfelelő gyűrűs vegyületet előállítani.



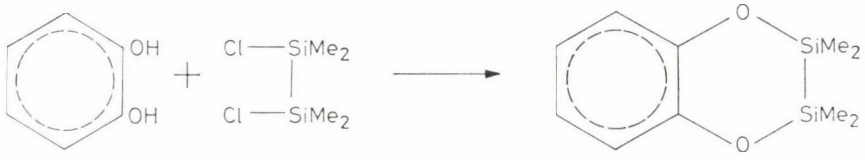
A dimetil-diklór-szilán egyik klóratomja reagál az en-dioláttal, a másik klóratom viszont a gyűrű záródása előtt a mellékterméként keletkező nátrium-etiláttal lép reakcióba, így a reakció kimenetele érthető.

Annak megállapítására, hogy van-e kölcsönhatás az előállított vegyületek π-rendszerében, a —C=C— kötés rezgését Raman spektroszkópiai méréssel határoztuk meg. A mérések eredményei azt mutatták, hogy a sziloxán-kötés jelenlétében sem változtak a frekvencia értékek, tehát jelentős kölcsönhatás nem lép fel.

Az előbbi gyűrűs rendszereknek megfelelő Si—Si kötést tartalmazó vegyületek előállításával is foglalkoztunk. Kísérleteink során nem várt nehézségek léptek fel. Az en-diolát felhasítja az Si—Si kötést, és a reakció a már ismert 5-ös gyűrű keletkezéséhez vezet:



A reakció alapján nyilvánvaló, hogy az en-diolát oxigénje annyira bázikus, hogy az Si—Si kötés nukleofil hasadása következik be. Megpróbáltuk a reakciót 1-2-dihidroxi-benzollal is. A kívánt termék jó kitermeléssel állítható elő:



Az ^{1}HNMR és Raman spektroszkópiai vizsgálatok ebben az esetben sem mutattak kölcsönhatást a —Si—Si— kötés és a szén—szén kettőskötés között.

Röviden meg kell említenünk, hogy ezeknek a vegyületeknek különböző esetekben farmakológiai hatása is van, és így felhasználásukra lehetőség adódik.

Az összes, eddig leírt vegyülettípusban —Si—Si— kötések kapcsolódnak egymáshoz. Ezeknek a vegyülettípusoknak az előállítására kínálkozó lehetőségek nagyon korlátozottak, ezért legtöbb esetben arra kell hagyatkoznunk, hogy a Si-atomban levő szubsztituenseket cseréljük ki.

E vegyületek korlátozott előállítási lehetőségei miatt mindig érdekes újabb eljárásokat találni Si—Si kötések előállítására. Az eddigi eljárások a Wurtz-szintézishez hasonlóan halogénszilánokat reagáltattak fémekkel. A halogén-szilánok és az elemi szilícium közötti közvetlen reakciót is fel lehet használni e vegyülettípusok előállítására. Más reakciók, pl. az egyszerű szilánok

pirolízise, vagy a már meglevő Si—Si kötéseket tartalmazó vegyületek (pl. szilicidek) elbontása nem specifikus módszer. Elemi szilíciumból is lehet Si—Si kötést már tartalmazó vegyületeket részlegesen nyerni. Egyes esetekben az Si—H vegyületek dehidrálása di-terc.-butil-peroxiddal, vagy szilil-higany vegyületek termikus bontása is a megfelelő vegyületek képződéséhez vezet.

Egy új és általánosan használható eljárás a Si—Si vegyületek elektrokémiai úton történő előállítása [42]. Trimetil-klórszilánt valamilyen só, mint pl. a tetrabutil-ammónium-perklorát, vagy lítium-klorid jelenlétében elektrolizálunk 1,2-dimetoxi-etános közegben, akkor katódikusan 100%-os áramkihasználás mellett hexametil-diszilán keletkezik, Diafragma használata előnyös, de az elektrolízis diafragma nélkül is lehetséges. Oldószerként minden aprotikus oldószer alkalmas, kivéve azokat, amelyek a megadott körülmények között elbomlanak. Az ólom és a higany anódként és katódként egyaránt használható, a platina anódként nagyon korródeálodik. Az anódon a klór hatására ólom vagy higany-klorid keletkezik. Eddigi kísérleteink eredménye alapján a szilárd ólom használata kedvezőbb volt, mint a cseppfolyós higanyé.

A trimetil-klórszilánhoz hasonlóan reagál a trifenil-klórszilán is, és így a megfelelő hexafenil-diszilán keletkezik. Diffunkciós szilánokból (pl. difenil-diszilán) poliszilánok keletkeznek.

Az eljárást, amelyet a legutóbbi időben dolgoztunk ki, továbbfejlesztjük. Mivel a reakció körülmények nagyon kíméletesek, és szobahőmérsékleten dolgozunk, lehetségesnek látszik, hogy ez az eljárás érzékenyebb, és bonyolultabb halogén-szilánok felhasználásával más Si—Si kötést tartalmazó vegyületek előállítására is alkalmas lesz.

Összefoglalás

A szilíciumorganikus kémiában Si—Si kötést tartalmazó cikloszilánokra vonatkozó kutatásokat még alig végeztek. Ez indokolta Si—Si kötést tartalmazó ciklikus vegyületek (pl.: új ciklopentaszilán származékok, dekabróm-pentaszilán, ill. a teljesen hidrogénezett ciklopentaszilán) előállítását. Az Si_5H_{10} Raman, IR spektroszkópiai adatait, további tömegspektroszkópiai adatait is meghatározták és értelmezték.

A pentaszilán származékok mellett még különbözőképpen szubsztituált 6-tagú gyűrűket is előállítottak. Vizsgálták a fenil-szubsztituált ciklikus vegyületekben a Si-fenilkötés reakcióját vízmentes hidrogén-halogenidek jelenlétében és megállapították, hogy a fenilcsoportok lehasadása a gyűrűről elektrofil mechanizmus szerint játszódik le.

Az oktafenil-ciklotetraszilán gyűrű fém lítiummal dilítium-tetraszilánná alakítható, amely vegyület további izo-, ill. heterociklikus vegyületek előállítását teszi lehetővé.

A cikk beszámol egy új, általánosan alkalmazható elektrokémiai eljárásról is, amely Si—Si kötést tartalmazó vegyületek előállítására használható fel.

Summary

On the field of cyclic silane derivatives merely few research works were done till now. Therefore compounds with Si—Si bonds were synthetized: new cyclopentasilane derivatives, decabrom-pentasilane and the cyclopentasilane respectively. The IR, Raman und mass spectra of Si_5H_{10} were measured and discussed.

Beside the new pentasilane derivatives 6-membered ring systems with various substituents were also synthetized. The electrophyl caracter of the Si-phenyl bond cleavage by halogen-hydrides was supported by reactionkinetical investigations.

The recations product of octaphenyl-cyclotetrasilan and lithium metal gives dilithium-tetrasilane, wich can be starting material for producing various new hetero and isocyclic derivatives.

It is also reported about a new and general electrochemical method for preparing the Si—Si bonds.

IRODALOM

1. E. HENGGE: Fortschr. chem. Forsch. **51,** 1 (1974)
2. F. S. KIPPING, J. E. SANDS: J. Chem. Soc. **119,** 830 (1921)
3. E. CARBERRY, R. WEST: J. Am. Chem. Soc. **91,** 5440 (1969)
4. C. A. BURKHARD: J. Am. Chem. Soc. **71,** 963 (1949)
5. A. R. STEELE, F. S. KIPPING: J. Chem. Soc. (1029) 2545
6. M. BIERNBAUM, R. WEST: J. Organomet. Chem. **77,** C13 (1974)
7. C. J. HURT, J. C. CALABRESE, R. WEST: J. organomet. Chem. **91,** 273 (1975)
8. V. V. BUKHTIYAROV, S. P. SOLODOVNIKOV, O. M. NEFEDOV, V. I. SHIRYAEV: Isvst. Ajad. Nauk SSR (1968) 1012
9. Ezen munkák összefoglalása található: E. HENGGE „Silicon Halids" in Halogen Chemistry, ed. V. GUTMANN, Acad. Press, London 1967, B. II 169 ff.
10. A. INDRIKSONS, R. WEST: J. Am. Chem. Soc. **94,** 6110 (1972)
    M. KUMADA: J. organomet. Chem. **100,** 127 (1975)
11. G. R. HUSK, R. WEST: J. Am. Chem. Soc. **87,** 3993 (1965)
12. M. ISHIKAWA, M. KUMADA: Chem. Commun. (1969) 567
13. G. FRITZ, H. KUMMER: Z. Anorg. Allg. Chem. **306,** 191 (1960)
14. E. HENGGE, H. MARKETZ: Monatsh. Chem. **100,** 890 (1969)
15. E. HENGGE, H. MARKETZ: Monatsh. Chem. **101,** 528 (1970)
16. E. HENGGE: Monatsh. Chem. **102,** 734 (1971)
17. E. HENGGE, G. BAUER: Angew. Chem. **85,** 304 (1973)
18. F. HÖFLER, G. BAUER, E. HENGGE: Spectrochim. Acta: im Druck
19. Z. SMITH, H. M. SEIP, E. HENGGE, G. BAUER: Skand. Chim. Acta: im Druck
20. E. HENGGE, G. BAUER: Monatsh. Chem. **106,** 503 (1975)
21. F. S. KIPPING: J. Chem. Soc. (1924) 2291
22. G. L. SCHWEBKE, H. GILMAN: J. Organomet. Chem. **3,** 382 (1965)
23. W. P. NEUMANN, K. KÜHLEIN: Tetrah. Lett. **23,** 1541 (1963)
24. E. HENGGE, F. LUNZER: Monatsh. Chem. **107,** 371 (1976)
25. E. HENGGE, F. LUNZER: Syn. Inorg. Metal-org. Chem. **2,** 93 (1972)
26. G. FRITZ, D. KUMMER: Z. anorg. allg. Chem. **308,** 105 (1961)
27. H. GILMAN, D. J. PETERSEN, A. W. JARVIE, H. J. WINKLER: J. Am. Chem. Soc. **83,** 2076 (1960)
28. E. HENGGE, U. BRYCHCY: Z. Anorg. Allgem. Chem. **339,** 120 (1965)
29. E. HENGGE, D. WOLFER: J. Organometal. Chem. **66,** 413 (1974)
30. E. HENGGE, D. WOLFER: Angew. Chem. **85,** 304 (1937)
31. H. NÖTH, G. HÖLLERER: Chem. Ber. **99,** 2197 (1966)
32. E. HENGGE, G. KOLLMANN: J. Organometal. Chem.
33. F. HÖFLER, W. SAWODNY, E. HENGGE: Spectrochim. Acta **26A,** 819 (1970)
34. F. HÖFLER, S. WALDHÖR, E. HENGGE: Spectrochim. Acta **28A,** 29 (1972)
35. F. HÖFLER: Monatsh. Chem. **107** (1976) im Druck
36. F. HÖFLER, E. HENGGE: Monatsh. Chem. **103,** 1506 (1972)
37. F. HÖFLER, E. HENGGE: Monatsh. Chem. **103,** 1513 (1972)
38. J. NAGY, S. FERENCZI-GRESZ, E. HENGGE, S. WALDHÖR: J. Organometal. Chem. **96,** 199 (1975)
39. E. HENGGE, K. PRETZER: Chem. Ber. **96,** 470 (1963)
40. E. HENGGE, G. OLBRICH: Monatsh. Chem. **101,** 1074 (1970)
41. K. RÜHLMANN, S. POREDDA: J. prakt. Chem. **12,** 18 (1960)
42. E. HENGGE, G. LITSCHER: Angew. Chem. **88,** 414 (1976)

Fordította: PÁLOSSY LÁSZLÓNÉ

Kémiai Közlemények 49. kötet 1978 p. 213—225

FÉMALAPÚ VEGYES VEGYÉRTÉKŰ MOLEKULÁK*

HENRY TAUBE

(Stanford University, Stanford, California, USA)

Érkezett 1977. február 5-én

A vegyes vegyértékű molekulák legnagyobb érdeklődést kiváltó tulajdonsága az ezek által gyakran mutatott fényelnyelés, ami annak következménye, hogy a vegyületekben egy bizonyos elem két különböző oxidációs állapotban van jelen. Jól ismert ilyen vegyes vegyértékű fémkomplex, ahol ez a fölös abszorpció fellép a berlini kék, melynek jellegzetes színét nem észleljük a Fe(II)—Fe(II) vagy Fe(III)—Fe(III) analógok esetében. HUSH [1], valamint ROBIN és DAY [2] 1967-ben megjelent összefoglaló cikkei felkeltették az érdeklődést a vegyes oxidációs állapotú vegyületek fizikai és kémiai tulajdonságai iránt. Ezt az érdeklődést tovább fokozta, hogy röviddel az említett dolgozatok megjelenése után sikerült szubsztitúcióval szemben inert, molekuláris vegyes vegyértékű anyagokat előállítani [3, 4, 5, 6]. A végtelen rácsú szilárd anyagok, mint amilyen a berlini kék is, s amelyekkel a korai időszakban foglalkoztak, nemigen adtak lehetőséget az összetétel és a szerkezet szisztematikus változtatására. Ugyanez áll a csak oldatban létező vegyes vegyértékű molekulákra is, amelyeket több, mint két évtizeddel ezelőtt intenzíven tanulmányoztak [7]. Az oldatrendszerekre alkalmazva a tömeghatás törvényét kitűnt, hogy az elegyekre jellemző fölös fényelnyelésért felelős molekulák mindkét vegyértékállapotú fémből egyet-egyet tartalmaztak. Bár ismert volt, hogy egy Fe(II)—Fe(III) rendszerben csak akkor lép föl fölös fényabszorpció, ha megfelelő tulajdonságokkal bíró anionok is jelen vannak, a vegyes oxidációs állapotú molekulák anion-tartalmát nem sikerült biztonsággal megállapítani. E bizonytalanság egyrészt abból adódik, hogy olyan nagy anion-koncentrációt kell használni, ahol a tömeghatás törvény tovább már nem alkalmazható, másrészt abból, hogy a molekulák nagyon labilisak. Ez utóbbi okból a szerkezetet még azokban az esetekben sem sikerült biztonsággal megállapítani, amikor az összetételt pontosan meg tudták adni.

* Elhangzott az MTA Fizikai Kémiai és Szervetlen Kémiai Bizottság ülésén, 1976. szeptember 14-én.

A következőkben tárgyalandó rendszerek Ru(II)—Ru(III) tartalmúak, és így a CREUTZ [3] által előállított első ilyen molekula (I) variációinak tekinthetők.

(I)

A ruténium(II) és ruténium(III) kisspinszámú d^6, illetve d^5 elektronszerkezetű, ennek következtében a legtöbb komplexük szubsztitúciós reakciója lassú. De a $[Ru(NH_3)_5H_2O]^{2+}$-ban levő vízmolekula jóval gyengébben kötött, mint az ammónia ligandumok, s így az I-nek megfelelő [2,2] vegyületet könnyen előállíthatjuk $[(NH_3)_5RuH_2O]^{2+}$ és pirazin vizes oldatainak elegyítésével. A [2,2] ion szilárd állapotban minden nehézség nélkül leválasztható az oldatból. Ciklikus voltammetriai vizsgálatok szerint a [2,2]—[2,3]—[3,3] átmenetek reverzibiliisek. Meg kell említeni, hogy az NH_3 vagy pirazin helyettesítésének félideje bármely vegyület esetében legalább egy nap, s így a vegyületeket viszonylag könnyen lehet a szokásos preparatív, analitikai és fizikai-kémiai módszerekkel jellemezni.

A két legmeglepőbb megfigyelés, amelyeket a μ-pirazin rendszereken tettek, a következő: i) a ciklikus voltammetriai vizsgálatok szerint a [2,3] állapot egy jól definiált átmeneti oxidációs állapot a 4+—6+ állapotok között. A mérések eredménye szerint a konproporcionálódási állandó: $K_c = 4 \cdot 10^6$.

$$[2,2]+[3,3] = [2,3] \qquad K_c$$

Ha a ruténium atomok között nem lép fel kölcsönhatás, a statisztikai érték csak $K_c = 4$ volna. A [2,3] állapotnak a [2,2] és [3,3] állapothoz viszonyított nagy stabilitása azt mutatja, hogy a három állapot legalább egyikében erős kölcsönhatás működik a ruténium atomok között. ii) Nitrogéntartalmú heterociklikus vegyületek, mint piridin vagy pirazin jelenlétében a Ru(II) intenzív abszorpciót mutat, amelyet a $\pi^* \rightarrow d\pi$ töltésátvitelhez rendeltek. Ez a sáv valamelyest a hosszabb hullámok felé tolódik el és veszít intenzitásából, ha a [2,2]-t [2,3]-má oxidáljuk, de a változást aligha lehet drámainak minősíteni. Sokkal szembeötlőbb az a tény, hogy a [2,3] (de a [2,2] és [3,3] nem) erős elnyeléssel bír a közeli infravörös tartományban. Az I elnyelése nehézvízben 1580 nm-nél mutat maximumot; ha a molekula bármelyik oldalán az NH_3 helyettesítése révén aszimmetria áll elő, a sáv kivétel nélkül minden esetben a nagyobb energiák felé tolódik el [3].

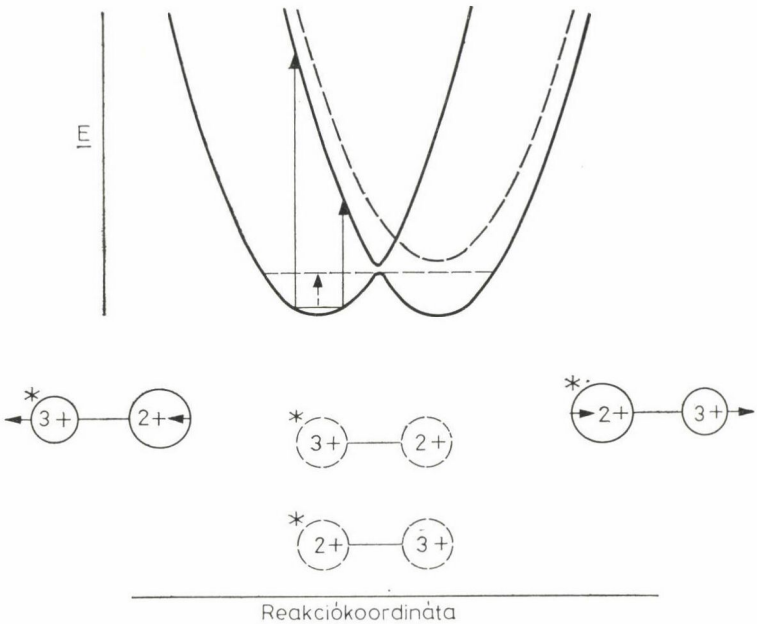
Az I vegyülettel kapcsolatban ismertetett adattípusok, azaz elektrokémiai megfigyelések és a közeli infra átmenet tulajdonságai alkotják azokat a legfőbb kísérleti jellemzőket, amelyekre a következő tárgyalás során tekintettel leszünk. A mi vizsgálataink főképp arra irányultak, hogy megváltoz-

tassuk a fémionok elektronrendszerei közti csatolást a hídligandum változtatása révén. Poláros csoportok széles skálája kínál kinetikusan stabilis kötést a Ru(II)-höz és Ru(III)-hoz — az ..N< helyett ...N<, ...N≡C—, ...S<, ...P< éppúgy felhasználható — és e poláros csoportokat összekötő szerkezetek kiválasztásának csak a képzelőerő és a preparatív ügyesség szab határt. Az NH_3 ligandumokat is helyettesíthetjük más csoportokkal; azokat a rendszereket, amelyekben a helyettesítő csoport 2,2'-bipiridil vagy hasonló vegyület főképpen MEYER és munkatársai tanulmányozták [9]. Mint látni fogjuk, az ilyen rendszerek vizsgálatával valamint az NH_3 tartalmú vegyületekkel kapcsolatban nyert adatok összehasonlítása révén az elektronikus csatolás mechanizmusára kapunk fölvilágosítást. A vizsgálati lehetőségek közül csak néhányat dolgoztak ki részletesen, de ahhoz már eleget, hogy a csatolási mechanizmust és annak a hídligandum tulajdonságaival való összefüggést bizonyos mértékig megértsük.

Mielőtt ismertetnénk a kísérleti eredményeket, hasznos lesz, ha áttekintjük azokat az elméleti megfontolásokat, amelyek keretet adnak a kísérleti adatok értékeléséhez és megértéséhez. Különösen HUSH [1] elmélete ad nagy segítséget a téma kísérletes földolgozásának megtervezéséhez és ezért ezt a következőkben röviden be is mutatjuk.

Tekintsük az $(NH_3)_5Ru^{2+}$ és $(NH_3)_5Ru^{3+}$ egységeket, melyeket olyan hídligandummal kötünk össze, amelyről először feltételezzük, hogy csak nagyon gyönge csatolást hoz létre a fémionok elektronrendszere között. A [*3,2] állapot energiáját az ábra bal oldalán tüntetjük fel, a magkoordináták valamilyen mozgásának függvényében, a [*2,3] állapotét pedig ugyanígy a jobb oldalon. Hogy mi az a reakciókoordináta, amely mentén a [*3,2] állapotból a [*2,3] állapotba jutunk, egyelőre ismeretlen. Azoknak a magmozgásoknak van fontos szerepük, amelyek az átviendő elektron energiáját befolyásolják. Minden bizonnyal csak az első koordinációs övezetben levő ligandumok jönnek számításba, talán speciális szerepet tulajdoníthatunk a hídligandumoknak, legalábbis egyes esetekben, és az oldószer molekuláit is figyelembe kell vennünk. Az egyszerűség kedvéért, s azért, hogy a diagramból adódó következtetéseket konkrét módon kifejthessük, reakciókoordinátául önkényesen a fémiont körülvevő első koordinációs övezet ligandumainak lélegző rezgőmozgását választjuk.

A vízszintes nyilakkal jelölt mozgások a rendszereket közös konfigurációba viszik (átfordulási pont), és ebben a konfigurációban az állapotok energia szerint gyakorlatilag degeneráltak, ha a fémionok közti kölcsönhatás gyönge. Ahogy azonban a kölcsönhatás erősödik, az átfordulási pontnál levő gát egyre szélesebbé válik. Amikor a felhasadás elegendően nagy lesz, a kihúzott függőleges nyilakkal jelzett átmenetet okozó fényelnyelés elegendően nagy energiájú lesz ahhoz, hogy megfigyelhető legyen. Az így kiváltott átmenetet



1. ábra. Az energia mint a vegyes vegyértékű molekulán belüli elektronátmenet reakciókoordinátájának függvénye

Hush vegyértékközti átmenetnek (intervalence transition, IT) nevezi, és a következőkben mi is gyakran jelöljük így.

Ha a potenciális energiát parabolikus görbével írhatjuk le, s ha a csatolás nem olyan erős, hogy az energiát jelentősen csökkentené az átfordulási pontban, a vegyértékközti átmenet energiája éppen négyszerese a termikus elektronátadást akadályozó Franck—Condon-energiagát értékének (az utóbbit a szaggatott vonallal rajzolt nyíl jelzi az ábrán). Ez az összefüggés azt is feltételezi, hogy a reakciókoordinátát nem választhatjuk meg valamely olyan más módon, amely a termikus átmenethez alacsonyabb aktiválási energiát engedne meg, de amelyhez megfigyelhetetlenül kis intenzitású IT átmenet tartozna.

Hush az abszorpciós sáv szélessége és az átmenet energiája között a következő összefüggést állapította meg:

$$\nu_{1/2} = \sqrt{\nu_{\max} \cdot 2310} \,, \tag{1}$$

ahol az adatok hullámszámban értendők. Az egyenletet Gauss-féle sávalak feltételezésével vezette le [1] arra az esetre, ha a potenciálvölgyben az energianívók távolsága kT-vel összevetve kicsi.

A vegyértékközti átmenet utolsó figyelemre méltó tulajdonságaként említjük meg annak energiája és a közeg dielektromos sajátságainak összefüggését, ami Marcus [10] és Hush [11] korai munkáiból ismert. Ezeknek

az elméleteknek megfelelően az IT átmenet energiája lineárisan változik az $\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{D}\right)$ függvény értékével, ahol n^2 és D az oldószer nagyfrekvenciás, ill. sztatikus dielektromos állandóját jelöli. Az összefüggés föltételezi, hogy az oldószer dipólus orientáció révén vesz részt az adott oxidációs állapot stabilizálásában, azaz az elektronátmenetet megelőző oldószer-átrendeződés az 1. ábra abszcisszáján feltüntetett reakciókoordináta része.

Az 1. ábrán szemléltetésképpen bemutatott esetben a termikus elektronátmenet utáni állapot energiája megegyezik az eredeti állapot energiájával és a diagram szimmetrikus az átfordulási pontra. De ha az elektronátmenetet maradó energiaváltozás kíséri, az egyik görbe meredekebben emelkedik, mint a másik (az ábrán szaggatottal jelölve). Minthogy mindig a kiindulási állapot energiája a kisebb, könnyen belátható, hogy a nemszimmetrikus esethez rendelhető IT energia mindig nagyobb, mint szimmetrikus esetben, és a növekményt a kezdeti és végállapot egyensúlyi energiakülönbsége méri.

Amikor a csatolás nagyon erős, az átfordulási pontnál levő energiagát kiszélesedik és a görbék alakja is megváltozik. Határesetben az alsó görbe kettős minimuma helyett csak egy minimumot találunk, s ebben a határesetben a rendszer teljes mértékben vegyérték delokalizált. Hasznos azonban, ha a vegyértékdelokalizáció kimutatására kísérletes kritériumot is adunk, amely nem függ oly nagy mértékben a valódi rendszerekben szigorúan nem alkalmazható elméleti megfontolásoktól. Ilyen józan kritérium a következő: ha az elektronátmenet frekvenciája nagyobb, mint az elektron energiáját befolyásoló rezgések frekvenciája, akkor a rendszert töltésdelokalizáltnak tekinthetjük. Az ekképpen definiált frekvencia 10^{13} s^{-1} nagyságrendű. Az ilyen mértékű elektrondelokalizáció az alapállapotot még csak kismértékben stabilizálja s így a definíció lehetőséget ad arra, hogy a megnövekedett kölcsönhatás következtében föllépő további alapállapot-stabilizálódást is értelmezni tudjuk.

A következőkben először olyan rendszerekre vonatkozó eredményeket mutatunk be, melyek kifejezetten a mély elektroncsapdával bíró rendszerek csoportjába tartoznak. Bár a fémionok közti kölcsönhatás gyönge, ahhoz elegendő, hogy az IT átmenet észlelhető legyen, s így a rendszerek a Robin és Day [2] által kidolgozott osztályozási rendszer (II) típusába sorolhatók. Ezt követően olyan eseteket mutatunk be, amelyek véleményünk szerint vegyértékdelokalizáltak. Ezzel összefüggésben rá kell mutatnunk, hogy kétmagvú komplexek esetében a töltésdelokalizáció léte egyáltalán nem új dolog. De az eddig tanulmányozott rendszerekben a fémionok elegendően közel voltak egymáshoz, hogy fém-fém kötések alakuljanak ki, vagy legalább is a fémionokat csak egy ionátmérőnyi (gyakran O^{2-} vagy Cl^-) távolság választotta el egymástól. Az általunk bemutatott példákban a fém-fém távolság sokkal nagyobb, és a csatolás a hídligandum π vagy π^* rendszerén keresztül jön létre.

A következő vegyület [12]:

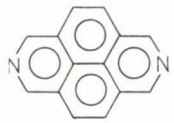
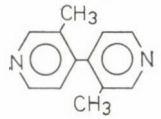
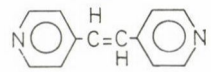
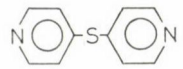
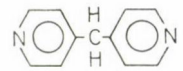
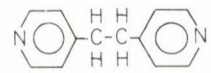
könnyen oxidálható 6+ töltésű ionná, akárcsak I, de ciklikus voltammetriai sajátságaik merőben eltérőek. Jelen esetben az 5+, vagy vegyes vegyértékű állapot nem olyan stabilis, mint a μ-pirazin vegyület esetében s így a két különböző oxidációs állapothoz rendelendő külön hullámot nem észlelhetjük. Azt, hogy az 5+ állapot létezik, az abnormálisan nagy jelszeparálódás mutatja, melynek értéke kb. 90—100 mV, ellentétben az egymagvú vegyületek egyszerű reverzibilis oxidációjakor észlelhető 60—65 mV-tal. Az 1. táblázatban feltüntetett valamennyi vegyület esetében a konproporcionálódási állandó kisebb, mint kb. 20 és valamivel nagyobb, mint a statisztikus érték (azaz 4), de egyetlen esetben sem ismert pontosan. Ez olyan tény, amit figyelembe kell vennünk az IT sávok ε értékeinek összehasonlításakor. Ezeket úgy nyertük, hogy az ekvimoláris elegyben található valamennyi molekulát [2,3] alakban jelenlevőnek tekintettük. A K_c értékek bizonytalansága azonban aligha befolyásolja az IT sávok ε értékeinek relatív sorrendjét.

A $\pi^* \leftarrow d\pi$ abszorpció kérdéséhez nincs mit hozzáfűzni, a diazapirén esetét kivéve. E molekula legmélyebben fekvő π^* orbitáljának szimmetriája nem megfelelő a Ru(II)πd orbitáljával való kölcsönhatásra s az csak esetleges, hogy az első π^* orbitál, amelynek szimmetriája erre alkalmat ad éppen olyasmi energiájú, mint a 4,4'-dipiridin [15] π^* pályájáé; az 1. táblázat első két sorában bemutatott $\pi^* \leftarrow \pi$d átmenetek hullámszáma ennek megfelelően közel is esik egymáshoz. A hasonlóság a közeli infravörös átmenetre nézve is érvényesül— ezek hullámszáma a két hídligandum esetében gyakorlatilag azonos. Ez az egybeesés — a várakozásnak megfelelően — azt mutatja, hogy a tekintetbe vett molekulákban a fémionok közötti kölcsönhatás a ligandumok π^*-rendszerén keresztül jön létre. A közeli infravörösben észlelt átmenet ε-jának csökkenése összhangban van a ligandumokban feltüntetett módon kapcsolódó piridinek kölcsönhatásával kapcsolatos várakozásokkal. Érdeklődést kelthet, hogy ha a két piridin részt kénatom köti össze, akkor a közeli infra átmenet intenzitása nagyobb, mint $-CH_2-$ esetén, amíg azonban a ligandumok geometriáját nem tudjuk kellő pontossággal megadni, nem sok jelentőséget tulajdoníthatunk ennek. Ha az S által összekapcsolt gyűrűk hajlásszöge kisebb, mint $-CH_2-$ esetben, az S-kapcsolású rendszerben létrejövő nagyobb mértékű kölcsönhatás adódhat egyszerűen abból, hogy a piridin gyűrűk π-rendszerei közötti kölcsönhatás nagyobb, s a megfigyelés nem szükségképpen utal a kén valamely érdekes elektronszerkezeti sajátságára.

A közeli infravörös sávok meglehetősen szélesek, mintegy 50%-kal szélesebbek, mint azt az (1) egyenlet alapján várni lehetne. Azok a megszorítások, melyek feltételezésével az (1) egyenletet levezették, aligha alkalmazhatók szi-

1. táblázat

4,4'-bipiridilt vagy hasonló hidligandumot tartalmazó kétmagvú ruténium amminok spektrofotometriás sajátságainak összefoglalása

Ligandum	A [2,2] ionban fellépő átmenet		A [3,2] ionban fellépő IT átmenet		
	λ_{max}, nm	ε, $M^{-1}\,cm^{-1}$	λ_{max}, nm	ε, $M^{-1}\,cm^{-1}$	Ref
	521	$2{,}7 \cdot 10^4$	1050	400	[12]
	511	—	1090	450	[13]
	437	$1{,}6 \cdot 10^4$	860	90	[13]
	547	$2{,}9 \cdot 10^4$	960	400	[13]
	465	$2{,}2 \cdot 10^4$	855	70	[13]
	—	—	825	5	[14]
	409	$1{,}7 \cdot 10^4$	—	10	[13]

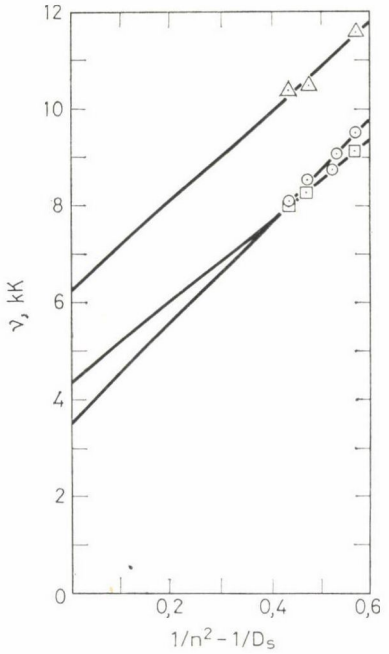
* A számításnál feltételeztük, hogy a [2,2] és [3,3] ekvimoláris elegyében valamennyi molekula [2, 3] alakban van jelen

gorúan reális rendszerekre, s teljesen normálisnak találtuk, hogy a (II) típusba sorolható vegyületek ilyen sávjai általában szélesebbek annál, mint amit az (1) egyenlet előrejelez.

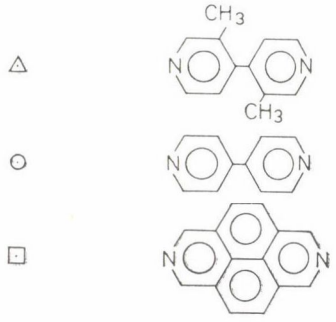
Az átmenet energiájának az oldószer sajátságaival való összefüggését a 2. ábra mutatja. A három vizsgált rendszert úgy választottuk meg, hogy a fém-fém távolság a sorozaton belül állandó maradjon.

Az oldószerre vonatkozó $(1/n^2 - 1/D)$ függvény szorzótényezője csak sugaraktól és távolságoktól függ, s minthogy ezek gyakorlatilag állandóak a 2. ábrán feltüntetett három ligandum esetében, azt várhatjuk, hogy az egyenesek meredekségei is azonosak lesznek. Az adatokból az a következtetés adódik, hogy az oldószerfüggést leíró elmélet alapján adódó várakozások és a kísérleti adatok az utóbbiak hibahatárán belül megegyeznek. Ha a 2. ábrán zérusra extrapolálunk, a tengelymetszetek azt mutatják, hogy az oldószer jelentette elektroncsapdázás az elektronátmenetet akadályozó Franck—Condon-gátnak mintegy felét teszi ki.

Az eddig tárgyalt rendszerekben végzett megfigyelések alapján azt a következtetést tehetjük, hogy azok vegyérték-stabilizáltak, s a fémionok közötti kölcsönhatás csak arra elegendő, hogy észlelhető vegyértékközti átmenet lépjen fel, de arra nem, hogy a molekulák tulajdonságait egyéb szempontból lényegesen módosítsa. A következőkben jó néhány olyan rendszert mutatunk be, amelyek a korábban javasolt kritérium alapján vegyérték delokalizáltnak



2. ábra. A közeli infravörös átmenet energiájának változása az oldószer tulajdonságainak függvényében



tekinthetők. Különösen azok a tulajdonságok érdekesek, amelyek a töltésdelokalizáció következményei, s éppilyen fontosak azok a bizonyítékok, amelyek az erős kölcsönhatással bíró rendszerek középpontjai közötti hatás mechanizmusára vonatkoznak.

Talán nem szükségtelen ismételten megemlíteni, hogy két- vagy többmagvú komplexek körében a töltésdelokalizáció egyáltalán nem új jelenség. Ami új, az az, hogy a töltésdelokalizáció olyan rendszerekben lép fel, amelyekben a fémionokat számos más atom választja el egymástól. Meggyőzőnek látszik, hogy a $[(NH_3)_4ClOsN_2OsCl(NH_3)_4]^{3+}$ molekula töltésdelokalizált [16, 17]. Lehetséges azonban, hogy ebben a vegyületben az ozmium atomok olyan közel vannak, hogy a fémorbitálok között közvetlen átfedés lép fel. A közvetlen átfedés mértéke viszont aligha jelentős a Tom [18] által előállított és leírt $[(NH_3)_5RuNC-CNRu(NH_3)_5]^{5+}$ összetételű komplexben, amely a következőkben ismertetendő megfigyelések szerint szintén töltésdelokalizált.

Ha ezeket a megfigyeléseket egyszerűen írjuk le, az olvasóban könnyen olyan félrevezető érzés alakulhat ki, mintha ezek a rendszerek nehézségek nélkül vizsgálhatók lennének. Ezért helyénvalónak látszik, ha a 4+, 5+ 6+ rendszerek általános jelentőséggel bíró tulajdonságainak bemutatása előtt összefoglaljuk ezek kémiai sajátságait.

A [2,2]-komplexet tartalmazó sót nem különösebben nehéz előállítani, vagy vizes oldatban jellemezni, de vizes oldatokban történő oxidációkor az N≡C-kötés hidratációjaként értelmezett bomlás kerül előtérbe, s ez a folyamat a [3,3]-állapotban rendkívül gyors. A könnyen végbemenő hidratáció miatt az elektrokémiai vizsgálatokat nemvizes közegben kell végezni, különös gondot fordítva a víz kizárására. Még nagy gondossággal végzett kísérleteinkben is csak alsó határértéket sikerült kapnunk a 6+, ill. 5+ forma ε értékére. A 6+ iont tartalmazó szilárd anyagot a [2,2]-bromid-sójának brómos oxidációjával állíthatjuk elő, míg a [3,3]-bromid vákuumban végbemenő lassú bomlásakor olyan szilárd anyaghoz jutunk, amely nagyobbrészt [2,3]-bromidból áll.

A dicián erős csatolást hoz létre a fémionok között, amit a konproporcionálódási állandó 10^{13} nagyságú alsó határértéke is mutat (DMSO-ban) [18]. A vegyes vegyértékű forma elnyelést mutat a közeli infravörös tartományban, ennek energiája gyakorlatilag független az oldószer minőségétől. A sáv elég gyönge, a moláris abszorbancia csak $4{,}1 \cdot 10^2$ nagyságú. DMSO-ban a maximumot 1450 nm-nél találjuk, s a sávszélesség mintegy fele annak, amit az 1. egyenlet segítségével számolhatunk. A hídligandum nitril csoportjainak infravörös frekvenciái adják a vegyérték delokalizáció legmeggyőzőbb bizonyítékait. Az $[(NH_3)_5RuNC-CN]^{2+}$ összetételű egymagvú komplex esetében — a várakozásnak megfelelően — két frekvencia észlelhető, az egyik 2090, a másik 2220 cm^{-1}-nél. A kétmagvú 4+ ionban csak egy infra-aktív ilyen rezgés van, 1960 cm^{-1}-nél. A 6+ ion, amelyet szilárd fázisban végrehajtott brómos oxidációval nyerünk, szinte csak egy ilyen átmenetet mutat, 2330 cm^{1-}-nél. A 4+ és 6+ formában észlelhető frekvenciák eltolódása a várt irányban történt és a Ru^{2+}-nak a Ru^{3+}-hoz viszonyított nagyobb viszontkoordinációs képességével értelmezhető. Ha a vegyes vegyértékű állapotban

a kétféle Ru-ion nagymértékben elszigetelt volna, két különböző rezgési frekvenciát kellene észlelnünk a különböző mértékű viszontkoordináció okozta aszimmetria miatt. Ezzel ellentétben csak egyetlen ilyen sávot találunk 2210 cm^{-1}-nél. Ez az eredmény azt mutatja, hogy a Ru-ionok töltéscseréje nagyobb frekvenciával megy végbe, mint a 4+ ionhoz tartozó 1960 cm^{-1} és a 6+ ionhoz tartozó 2330 cm^{-1} frekvenciák különbsége, ami kb. 10^{13} s^{-1}. Minthogy az oldószer molekulák reorienciója ehhez a frekvenciához viszonyítva lassú, dipólus átrendeződés révén a töltésállapotok nem stabilizálódhatnak, s ez megmagyarázza, miért független az IT sáv energiája az oldószer sajátságaitól.

Az a tény, hogy az IT átmenet intezitása kicsi, ellentmondani látszik a töltésdelokalizáció föltételezésének. Hogy ezt értelmezzük, a fémionok közti kölcsönhatás mechanizmusát kell közelebbről szemügyre venni. Az eddig vizsgált rendszerekben a kölcsönhatást csaknem biztosan a ligandumok π^*-rendszere közvetítette. A dicián az eddig vizsgált ligandumok közt messze a legerősebb π-sav. A két ruténium centrumot azonos állapotba hozó energia forrása valószínűleg az az energia-nyereség, amely akkor áll elő, ha a konjugált rendszer hossza a ligandum π^* rendszerét és mindkét fématomot egyaránt magába foglalja. Természetszerűen ez a helyzet a [2,2]-alakban. de a [2,3] esetben csak úgy érhető el, ha a koordinációs övezetek akképpen rendeződnek át, hogy azzal a két fémcentrum azonossá válik.

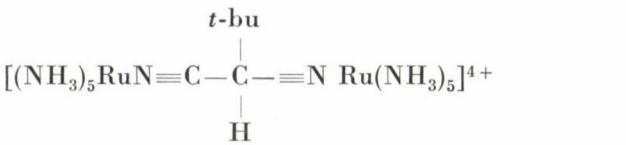
A Ru(II) valamennyi πd orbitálja teljesen betöltött, s mindkét fémion három ilyen pályája közül kettő (nevezetesen, ha a molekula tengelyét veszszük „z" tengelynek, az yx és zx orbitálok) részt vehet viszontkoordinációban. Amikor a [2,2]-rendszer elektront veszít, az olyan pályáról lép ki, amelyet viszontkoordináció nem stabilizál, azaz az xy orbitálról. A közeli infra sáv kicsiny intenzitása (az átmenetet nem is tekinthetjük többé szigorúan vett IT sávnak) alapvetően annak következménye, hogy a fémion yx pályája csak kismértékben fed át más π orbitálokkal [18]. Alapvető tény, hogy az az energia, amelyre a [2,3]-vegyület fémionjainak ekvivalenssé tételéhez szükség van, csak nagyon kevéssé függ a párnélküli elektron delokalizációjától, azt elsődlegesen a kötést létesítő többi elektron állapota szabja meg. E következtetés legfőbb bizonyítéka, hogy a leírthoz hasonló rendszerek nemigen alkalmasak nagy elektronmozgékonyságot mutató anizotróp vezetők céljaira, még akkor sem, ha a fémionokból és kétfogú ligandumokból a szintetikus nehézségek ellenére sikerül hosszú láncokat fölépíteni. Amikor a kölcsönhatás a ligandumok π^* pályájára irányuló viszontkoordináció révén jön létre az elektronhiány, főként olyan pályákon alakul ki, amelyek ortogonálisak a viszontkoordinációban érintett orbitálokra.

Azt a nézetet, hogy az eddig tárgyalt esetekben a fémionok közötti kölcsönhatást a ligandum π^*-rendszere közvetíti, a következő két vegyület tulajdonságainak összehasonlítása is megerősíti.

Az első vegyület sajátságait nem ismerjük igazán jól, de a rezgési időskálát tekintve töltésdelokalizáltnak tűnik [18, 19]. A második esetben bizonyos, hogy a vegyület vegyértékstabilizált [20]. A különbséget könnyen értelmezhetjük annak figyelembevételével, hogy az utóbbiban a bipiridil ligandumok csökkentik a fémionon levő πd elektronsűrűséget és ezzel gyengítik a hídligandumon keresztül fellépő kölcsönhatást.

Az utolsó rendszerben, amelyet bemutatunk, a delokalizációban a ligandum egy betöltött π orbitálja és a fémen a Ru(II)—Ru(III) oxidáció során létrejövő elektronhiány játszik szerepet. KRENTZIEN [21] számos ilyen rendszert tanulmányozott, de csak a legkönnyebben kezelhető vegyülettel nyert eredményeket mutatjuk be, ezek közül is csak azokat, amelyeknek a szóban forgó kérdés szempontjából közvetlen jelentősége van.

A (III) jelzésű vegyület könnyen előállítható és egészen stabilis



(III)

Abszorpciós spektruma még pH = 14-nél sem változik meg, s ezért úgy gondoljuk, hogy a szénen levő proton pK_a-ja nagyobb, mint 15. A szabad ligandum esetében talált érték $pK_a = 13{,}1$. A pK_a-nak a Ru(II)-höz történő koordinálódás során bekövetkező ilyen növekedését viszontkoordinációnak tulajdoníthatjuk, amint azt más rendszerekben is megfigyelték. A (III) oxidációjakor $pK_a = 2{,}4 \pm 0{,}3$ értékre csökken. Ez a rendkívüli csökkenés azt mutatja, hogy az elektronleadás nem lokalizálható a Ru-ra, hanem kiterjed a központi szénatomra is és ez egyenértékű azzal, hogy a proton eltávozásakor szabaddá váló pπ elektronok a ruténiumra is delokalizálódnak. A vegyes vegyértékű komplex abszorpciót mutat a közeli infravörös tartományban. A sáv sokkal keskenyebb, mint az (1) egyenlet alapján számítható, és rendkívül intenzív; $\varepsilon > 10^4\ M^{-1}cm^{-1}$, a legnagyobb, amit IT sáv esetén valaha is észleltek. Végül a konproporcionálódási állandó is a ruténium atomok erős kölcsönhatására utal. A kérdéses reakció:

$$[2.L^-.2] + [3.L^-.3] = 2[2.L^-.3]\,,$$

ahol L^- a deprotonált ligandumot jelöli. Minthogy a 4+ ion pK_a-jára csak egy alsó határérték ismeretes, K_c-nek is csak alsó határértékét adhatjuk meg, amely mintegy 10^{10}.

A bemutatott sajátságok arra utalnak, hogy a [2.L⁻.3] vegyületben elektrondelokalizáció áll fenn, valamint hogy az elektronhiány egy olyan pályán jön létre, amely a molekula főtengelye irányába esik. Éppen az ilyen rendszerek azok, amelyekből lineáris vezetőket lehetne kialakítani. De ha az eddigi munkát, amely a nagy távolságokra kiterjedő elektrondelokalizáció lehetőségét megmutatta, hosszú, vezető sajátságú molekulák felépítése irányába akarjuk továbbfejleszteni, módosítanunk kell a szintézis stratégiáját. A szubsztitúciós szempontból inert molekulák lehetővé teszik, hogy molekulárisan kis méretekben dolgozva megismerhessük az elektrondelokalizációt befolyásoló tényezőket, de kristályok felépítéséhez szükséges hosszúságú molekulák lépésről lépésre történő szintézise e körben szóba sem kerülhet. Ha a Ru(II)-höz megfelelő makrociklusos ligandum koordinálódik, elvben az elektrosztatikus töltést az egyes egységekben zérussá tehetjük miközben a transz helyzet szabad és könnyen szubsztituálható marad. Alkalmas körülmények között a Ru-komplex és egy megfelelő kétfogú ligandum ekvimoláris elegyében hosszú molekulákat tartalmazó szilárd anyag képződhet. Részleges oxidáció segítségével (pl. brómot használva) ezek érdekes elektronikai sajátságokat nyerhetnek.

A vegyes vegyértékű komplexek folytatódó vizsgálatának lehetséges gyakorlati hasznú eredményeitől eltekintve, ezek önmaguknál fogva is érdekesek, minthogy fémorbitáloknak közvetítő anyagon keresztüli kölcsönhatását tanulmányozhatjuk rajtuk. E téren még csak a legszerényebb kezdeti lépéseket tettük meg, és könnyen elgondolhatóak olyan más rendszerek, ahol a kölcsönhatást szintén érdemes volna tanulmányozni. Az eredmények alapvetően fontosak, és olyan kérdésekkel állnak összefüggésben, mint a hídcsoportoknak az elektronátviteli folyamatokban játszott szerepe. Ha a kölcsönhatást befolyásoló elveket sikerül megismerni a különböző töltésállapottal történő megjelölés révén poláros csoportoknak nagy molekulákon belüli eltérő sajátságait tudjuk majd tanulmányozni. Végül különös mértékben meg kell vizsgálni a delokalizált, többmagvú, vegyes vegyértékű molekulák kémiai tulajdonságait. Ezek új és hasznos lehetőségeket nyújtó oxidáló- vagy redukálószerekké válhatnak, legalábbis ha megfelelő prosztetikus csoportokat kapcsolunk a molekulához.

Az előzőekben leírt munka még annak a tevékenységnek is csak egy kis részét foglalja magában, amit a mi laboratóriumunkban folytattunk a Ru(II)—Ru(III) tartalmú vegyes vegyértékű komplexekkel kapcsolatban, és nem törekedtem arra, hogy a téma egészét átfogó összegzést adjak. De remélem, hogy a bemutatott példák némi bepillantást engedtek az állandó vizsgálat tárgyát képező kérdésekbe éppúgy, mint a témakör által a kísérleti és elméleti előrelépéshez kínált lehetőségek körébe.

Összefoglalás

A vegyes vegyértékű molekulák szintézise és tulajdonságainak vizsgálata bepillantást enged a fémionok között nagyméretű hídligandumok közvetítésével létrejövő kölcsönhatás mechanizmusába. Röviden vázoltuk azokat az eredményeket, amelyeket az ilyen típusú Ru(III)—Ru(II) tartalmú molekulák vizsgálatával nyertünk. A vizsgált rendszerek által képviselt tartomány az egyik szélsőségtől (ahol is a Ru(III) és Ru(II) eredeti tulajdonságai csak alig változnak meg) a vegyérték-delokalizált állapoton keresztül a másik szélsőségig terjed (mely utóbbi esetben a molekula tulajdonságai messze eltérnek attól, amit a Ru(III)—Ru(II) leírás alapján várunk). A csatolást $\pi d - \pi^*$ és $\pi d - \pi p$ delokalizáció egyaránt létrehozhatja. Azok a rendszerek, amelyekben ez utóbbi típusú csatolás áll fenn különösen ígéretesek az egydimenziós vezetők kifejlesztése szempontjából.

Abstract

The synthesis and study of the properties of mixed valence molecules are providing insight in the mechanism of the interaction between metal ions through bridging ligands of large dimensions. Results which have been obtained with one class of such molecules, namely those based on Ru(III)—Ru(II), are briefly outlined. The systems studied span the range in behaviour where in one extreme, the properties of the Ru(III) and Ru(II) are only weakly modified, to others, which are valence delocalized, extending finally to systems in which the properties depart strongly from those expected from the Ru(III)—Ru(II) description. Coupling can take place by $\pi d - \pi^*$ delocalization as well as by $\pi d - \pi p$ delocalization. The systems in which coupling is by the second mechanism, show particular promise in leading to solids having interesting properties as one dimensional conductors.

IRODALOM

1. N. S. Hush: Prog. Inorg. Chem. **8,** 391 (1967)
2. M. B. Robin, P. Day: Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **10,** 247 (1967)
3. C. Creutz, H. Taube: J. Am. Chem. Soc. **91,** 3988 (1969); J. Am. Chem. Soc. **95,** 1086 (1973)
4. B. O. Cowan, F. Kaufman: J. Am. Chem. Soc. **92,** 219 (1970)
$[Cp\ FeC_5H_4-C_5H_4FeCp]^+$
5. G. R. Eaton, R. H. Holm: Inorg. Chem. **10,** 805 (1971)
$(tfd)_2Co(Ph)_2P-C\equiv C-P(Ph)_2Co(tfd)_2$, ahol Ph = C_6H_5 és tfd = trifluordimetiltiolén; több hasonló molekulát állítottak elő.
6. R. Clausen, U. Hauser, F. Herrer, A. Ludi, P. Roder, E. Schmidt, H. Siegenthaler és F. Wenk: J. Am. Chem. Soc. **95,** 8457 (1973)
$[(CN_2)_5FeCNFe(CN)_5]^{6-}$
7. Például Sb(III)—Sb(V)—Cl^-, N. R. Davidson: J. Am. Chem. Soc. **73,** 2361 (1951); Cu(I)—Cu(II)—Cl^-, H. M. McConell és N. R. Davidson: J. Am. Chem. Soc. **72,** 3168 (1950)
8. P. C. Ford, D. F. P. Rudd, R. G. Gaunder, H. Taube: J. Am. Chem. Soc. **90,** 1187 (1968)
9. M. J. Powers, R. W. Callahan, D. J. Salmon, T. J. Meyer: Inorg. Chem. **15,** 1457 (1976) és korábbi cikkek
10. R. A. Marcus: J. Chem. Phys. **24,** 979 (1956)
11. N. S. Hush: Trans. Faraday Soc. **57,** 557 (1961)
12. G. M. Tom, C. Creutz, H. Taube: J. Am. Chem. Soc. **96,** 7827 (1974)
13. H. Fischer, G. M. Tom, H. Taube: J. Am. Chem. Soc. **98,** 5512 (1976)
14. K. Rieder, folyamatban levő vizsgálatok, Stanford University
15. Ezeket a számításokat B. Hudson végezte.
16. R.H. Magnuson, H. Taube: J. Am. Chem. Soc. **94,** 7213 (1972)
17. H. Taube: Proc. Royal. Aust. Inst. **139,** 4266 (1975)
18. G. M. Tom, H. Taube: J. Am. Chem. Soc. **97,** 5310 (1975)
19. J. K. Bettie, N. S. Hush, P. R. Taylor: J. Am. Chem. Soc. **98,** (1976)
20. T. J. Meyer, személyes közlés
21. H. J. Krentzien, H. Taube: J. Am. Chem. Soc. **98,** 6379 (1976)
22. H. J. Krentzien: Ph. D. Thesis, Standford University, 1976

Fordította:
Joó Ferenc

Kémiai Közlemények 49. kötet 1978 p. 227—245

ION-ION KÖLCSÖNHATÁSOK ÉS A VIZES OLDATOK TÖBBLET TULAJDONSÁGAI*

HAROLD L. FRIEDMAN, C. V. KRISHNAN, LIAN-PIN HWANG

(Department of Chemistry, State University of New York, Stony Brook, New York, 11890, USA)

Érkezett 1977. április 1-én

1. Bevezetés

Az oldatokat jellemző különböző tulajdonságokért elsősorban az intermolekuláris erők a felelősek, a molekulákat összetartó, a kémiai kötést létrehozó erőknek a szerepe másodlagos. A kémiai kötés a kémia egyik központi fogalma, a róla szerzett ismereteink igen látványos módon fejlődtek, így mindnyájan hajlamosak vagyunk arra, hogy a jelenségek interpretálásakor a kémiai kötés fogalmait használjuk és magát a kötést az elektron-elmélet alapján tárgyaljuk. Ezzel szemben az intermolekuláris erőkről szerzett tudásunk jelenleg még csak a gyermekkorát éli.

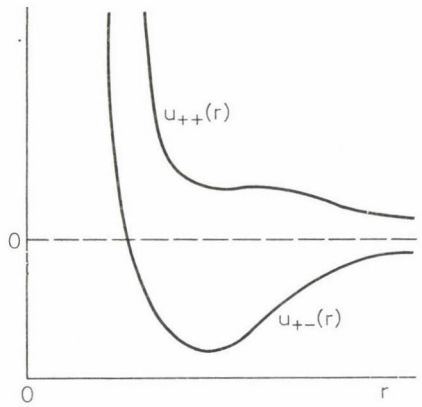
Az intramolekuláris kölcsönhatások jóval kevésbé érzékenyek a távolságra és az orientációra, mint a kémiai kötést létrehozó erők. Jól ismeretes, hogy bár bizonyos korlátok között, de a molekulák szerkezete gáz, folyadék és szilárd fázisban azonos. Természetesen vannak a kémiai kötés és az intermolekuláris erőkön kívül közbenső erők is, ilyen például a hidrogén kötés.

Az oldatok tulajdonságainak értelmezésekor azokat vagy mint szolvatációs jelenségeket tárgyaljuk — melyeket az oldott részecskék és az oldószer közötti kölcsönhatások határoznak meg —, vagy mint többletjelenségeket értelmezzük, melyeket az oldott részecskék kölcsönhatásai határoznak meg az oldatban. Más szóval, ha az i és j típusú részecskék közötti U_{ij} kölcsönhatási potenciál kifejezéseit használjuk és w jelöli az oldószert x pedig az oldott részecskét, a szolvatációt, az U_{xw} és az U_{ww} többletjelenségeket az U_{xx} (vagy ha több típusú oldott részecske van $U_{xx'}$) kölcsönhatási ponteciálok határozzák meg [1]. Ez az osztályozás valóban természetes nem-szimmetrikus oldatok esetében, melyekben az oldott és az oldószer részecskéknek különböző szerep jut, mint például az ionos vagy a legtöbb vizes oldatban. Kevésbé természetes azonban azokban az esetekben amikor molekuláris folyadékokkal vagy molekuláris oldatokkal van dolgunk.

* H. L. FRIEDMAN a Koordinációs Kémiai Munkabizottság 1976. okt. 2-i ülésén elhangzott előadása alapján.

A szolvatációs jelenségeket érintő vizsgálatainkról korábban már beszámoltunk [1, 2]. Jelen előadásunk a termodinamikai többletfüggvények és mágneses relaxációs folyamatok adatai alapján végzett ion-ion kölcsönhatás vizsgálatok eredményeit ismerteti.

A termodinamikai többletfüggvények, mint például az aktivitási koefficiens, az ozmotikus koefficiens, vagy az oldáshő hipotetikus modell-rendszerekre igen pontosan számolhatók, ha az oldott anyag részecskéi között ható erőket mint a részecskék koordinátáinak, az oldószer hőmérsékletének és nyomásának a függvényeit adjuk meg. Ezeket a többletfüggvényeket a reális rendszerek hasonló függvényeivel összehasonlítva információt nyerhetünk a reális oldatok részecskéi között ható erőkről.



1. ábra. Ion-ion kölcsönhatások párpotenciáljai (sematikus)

A következőkben alkalmazandó modellben az oldott anyag különböző típusú részecskéi (i, j) folytonos közegű oldószerbe vannak ágyazva és a közöttük ható erők levezethetők az 1. ábrán látható párpotenciálokból. Tehát, ha a következőkben részecskéről beszélünk, ez minden esetben az oldott anyag részecskéire vonatkozik. Mivel két részecske nem foglalhat el a térben azonos helyet, az $r < r_i^* + r_j^*$ tartományban, az u_{ij} párpotenciál igen nagy pozitív értéket vesz fel. Az r_j értéket krisztallográfiai adatokból számíthatjuk. A párpotenciálnak ezt a fontos járulékát a következőkben COR_{ij}-vel jelöljük és a 2. fejezetben fogjuk részletesen vizsgálni. Ismeretes az, hogy ha i és j töltéssel rendelkező részecskék ($z_i e_p$ és $z_j e_p$ töltésekkel, ahol e_p a proton töltése) akkor nagy távolságokban a párpotenciálban a Coulomb-kölcsönhatás dominál,

$$COUL_{ij} = z_i z_{ij} e_p^2 / \varepsilon r \,, \tag{1.1}$$

ahol ε a tiszta oldószer dielektromos állandója. Így tehát kis és nagy r távolságokban ismerjük az u_{ij} párpotenciál viselkedését, azonban nem rendelkezünk ismeretekkel a közbenső tartományokról. Praktikus szempontból ez azt

jelenti, hogy ha egy oldat tulajdonságait a kísérletekkel egyezően akarjuk leírni, akkor a modell alkotási szabadságunk csak a közbenső

$$r_i^* + r_j^* < r < r_i^* + r_j^* + nr_w^* \tag{1.2}$$

tartományra korlátozódik. Ezen a tartományon belül kell az u_{ij} párpotenciál alakját leírnunk, szabad paramétereit meghatároznunk. Az r_w az oldószer részecske átlagos sugara és az n egy kis egészszám az (1.2) összefüggésben. Az n értéket konkrét vizsgálatok során kell meghatároznunk (2—20).

A jelen dolgozatban a párpotenciálok közepes távú viselkedésére vonatkozóan speciális feltevésekkel fogunk élni, főleg az ún. Gurney (GUR)-tag és az n nagyságra vonatkozóan. A feltételezések igazolását bizonyos mértékig a-posteriori a modellből számított és a reális rendszereken mérhető tulajdonságok egyezésének mértéke szolgáltathatja. Bár van egy függvényünk, amelynek a paramétereivel a modellt finomíthatjuk, mivel a u_{ij} párpotenciál definíció szerint független az oldat koncentrációjától, ha az oldat tulajdonságainak koncentráció függésére egyezést kapunk, akkor ez a modell egy nemtriviális próbáját fogja jelenteni. Azonban ha csak arra törekszünk, hogy kimutassuk, hogy a termodinamikai adatok egy sorozata egyértelműen interpretálható a modell-potenciál függvényeinkkel, nem jutunk előbbre. Célszerű ha arra fordítjuk a figyelmünket, hogy milyen, a vizsgált modell bizonytalan tulajdonságaitól független következtetéseket vonhatunk le a részecskék egymás közötti kölcsönhatására vonatkozólag.

A modellszámítások és a termodinamikai tulajdonságok összehasonlításából eredő legfontosabb következtetés az, hogy vizes oldatokban az oldott részecske-párok járuléka az $u_{ij}(r)$-hez a közepes r tartományokban [(1,2) egyenlet] legtöbbször negatív és minden esetben igen kicsi minden olyan modell esetében, amelynek termodinamikai többlet függvényei a reális rendszerek hasonló függvényeivel megegyeznek. Erre a következtetésre a különböző vizes oldatok tanulmányozása vezetett (4. fejezet).

Mint már említettük, nem várható, hogy egyértelműen meghatározzuk a valódi párpotenciált a modell finomítása során. Azonban a tényleges vizsgálatok azt mutatják, hogy igen különböző modellek képesek azonos kvalitású termodinamikai függvényeket szolgáltatni. Például mint ezt a 4. fejezetben részletesebben is megvitatjuk majd, a magnéziumhalogenid-oldatok tulajdonságai ugyanolyan jól leírhatók egy olyan modellel, melyben a Mg^{++} ion körüli hidrátburokba behatolnak más ionok, mint egy olyannal, ahol az ütközések folyamán a hidrátburok áthatolhatatlan más ionok számára. A merev szolvát buroknak hozzá kell járulni a párpotenciál COR tagjához is, amely így távolabb terjed mint az áthatolható hidrátburkot leíró potenciál megfelelő tagja. Ennek ellenére elérhetjük azt, hogy ezen effektusoknak a termodinamikai tulajdonságokra való hatása kompenzálható a közbenső tartományt

leíró Gurney (GUR_{ij})-tag paramétereinek kismértékű változtatásával. Igaz ugyan, hogy a termodinamikai többlet függvényeket egyformán leíró két modellből számítható párkorrelációs függvények* — melyek bár direkt nem mérhetőek, de jellemzik az oldat szerkezetét — igen eltérnek egymástól [3, 4].

Ha megvizsgáljuk a termodinamikai többletfüggvényeket meghatározó összefüggések általános alakját, könnyen beláthatjuk, hogy a különböző szerkezetű oldatok miért rendelkezhetnek hasonló többletfüggvényekkel.

Az összefüggések általános alakja a következő:

$$f(c_1, \ldots, c_i, \ldots) = \Sigma_i \Sigma_j c_i c_j \int F_{ij}(r) g_{ij}(r) d^3r \,, \tag{1.3}$$

ahol i és j jelöli az oldott részecske típusát c_i az i-edik részecske típus koncentrációja, és $F_{ij}(r)$ egy súlyfüggvény. Az $F_{ji}(r)$ alakja függ attól, hogy éppen milyen termodinamikai többlet tulajdonságot határoz meg az (1.3) egyenlet, azonban aszimptotikus viselkedése minden esetben azonos. Nagy távolságokon az $1/r$ függvénynek megfelelően változnak. Így világos, hogy az (1.3) integrál konvergenciája a $g_{ij}(r)$ aszimptotikus viselkedésétől függ, amit főleg a Coulomb-kölcsönhatás szab meg. A potenciál $COUL_{ij}$ tagja így jelentős járulékot szolgáltat az (1.3) egyenlet integráljához és elnyomja az ionok szolvátburkainak rövidebb távú kölcsönhatásából eredő járulékokat.

Meg kell említenünk, hogy az (1.3)-ban szereplő részecske párokra vonatkozó összegzés is arra vezet, hogy bármilyen változás az egyes $u_{ij}(r)$ potenciál függvényekben elmosódik az összegben. Ilyen körülmények között nagy pontosságra van szükség mind a kísérleti koefficiensek mérése, mind a modellszámítások során, hogy megbízható információt nyerhessünk az u_{ij} párpotenciálok közepes távú viselkedéséről. A fenti vizsgálatok eredményei arra ösztönöznek bennünket, hogy vizsgáljunk nem-termodinamikai oldat-tulajdonságokat is, mert ezek bizonyos mértékben alkalmasabbak lehetnek az ion-ion kölcsönhatások felderítésére.

A nem-termodinamikai tulajdonságok közül igen alkalmasnak tűnnek bizonyos folyamatok sebességi állandói. Ha fel akarjuk írni az i és j oldott részecskék egy az aktiváció által irányított reakciójának sebességi állandóját, akkor formálisan az (1.3)-hoz hasonlóan a következőket kell írnunk:

$$k_{ij}(c_1, \ldots, c_i, \ldots) = \int F_{ij}(r) g_{ij}(r) d^3r \,, \tag{1.4}$$

* A $c_j g_{ij}(r)$ függvény, ahol a c_i az i típusú ion koncentrációja, megadja az i típusú részecskétől r távolságra levő j típusúak lokális koncentrációját. Így a $g_{ij}(r)$ függvények $r \to 0$ esetben zérushoz és $r \to \infty$ esetben az egységhez tartoznak. Az i részecskék a j részecskével történő kölcsönhatásából eredő átlagos erő $-(\partial/\partial r)kT \ln g_{ij}(r)$. A párkorrelációs függvények függnek a nyomástól a hőmérséklettől és az oldat összetételétől éppen úgy mint r-től, bár csak a távolság függés van feltüntetve a konvencionális jelölésben. A párkorrelációs függvényekről további információt nyerhetünk a [3, 4] munkákból és statisztikus mechanikai monográfiákból.

ahol F_{ij} a reakció típusától függ és $g(_{ij}r)$ mint az (1.3)-ban az egyensúlyi párkorrelációs függvény. Ha a reakció csak akkor jön létre, ha a két részecske bizonyos R távolságra jut egymáshoz úgy,

$$F_{ij} = \bar{F}_{ij}\delta(R - r)\,, \tag{1.5}$$

ahol $\bar{F}_{ij}$ nem függ az r-től és $\delta(r)$ a Dirac-delta. Általánosabban valószínű, hogy írhatjuk a következőt

$$F_{ij}(r) \simeq \bar{F}_{ij}e^{-\alpha r}/r^n\,, \tag{1.6}$$

ahol n egy kis egész szám; ez az (1.6) függvény az átfedési integrálok tipikus távolság függésével rendelkezik. Mindkét esetben az (1.4)-ben szereplő súlyfüggvény jóval rövidebb távú, mint a megfelelő súlyfüggvények az (1.3)-ban. Így, ha az (1.4) egyenletet választjuk alapul a modell-koefficiensek és a kísérleti értékek összehasonlításához, elkerüljük az (1.3) egyenlet hátrányos tulajdonságait (az integrandusz viselkedése nagy r értéknél és az összes részecskepárra vonatkozó összegzés). Sajnos, jelenleg a kémiai kinetika elmélete nem rendelkezik elég alappal az F_{ij} súlyfüggvények kívánt pontosságú meghatározásához.

Valójában az (1.4) egyenlet alkalmazása további lehetőségekkel is bírhat, ha rendelkezni fogunk reális modellekkel, amelyekből pontos $g_{ij}(r)$ párkorrelációs függvényeket számolhatunk, akkor lehetőségünk fog nyílni az (1.4) egyenlet alapján, az F_{ij} függvények egyszerű becslésével, a sebességi állandók koncentráció függésének az elméletét is fejleszteni.

Végül megjegyezzük, hogy ha k_{ij} nem egy kémiai reakció sebességi állandója, hanem például valamely mágneses relaxációs folyamat sebességi állandója, a súlyfüggvény elég pontosan megadható és az alakja a következő:

$$F_{ij}(r) = \bar{F}_{ij}/r^6, \tag{1.7}$$

melyet az egyes konkrét esetek bizonyos mértékben természetesen módosíthatnak. A súlyfüggvény ismerete lehetővé teszi, hogy a mágneses relaxációs adatok segítségével megkülönböztessük azokat a modelleket, melyek a termodinamikai adatokat azonos pontossággal írják le. Ezt a lehetőséget az 5. fejezetben fogjuk kihasználni és ez lesz az első lépés abban az irányban, hogy egy a termodinamikai koefficiensekre épülő modellre támaszkodva kiterjesszük számításainkat a dinamikus koefficiensek meghatározására is.

2. Modellek

A vizsgálandó modell ion-ion párpotenciáljának alakja a következő:

$$u_{ij}(r) = \mathrm{COL}_{ij} + \mathrm{COR}_{ij} + \mathrm{CAV}_{ij} + \mathrm{GUR}_{ij}, \tag{2.1}$$

Az első tagját az 1. fejezetben definiáltuk, a második tag feltételezésünk alapján a távolság reciprokának egész számú hatványa szerint változik.

$$\mathrm{COR}_{ij} = B_{ij}[(r_i^* + r_j^*)/r]^n \tag{2.2}$$

vagy exponenciális alakú (6, 7)

$$\mathrm{COR}_{ij} = kT^* \exp\left[(r_i^* + r_j^* - r)/R\right]. \tag{2.3}$$

Mindkét esetben a krisztallográfiai adatok határozzák meg a potenciál paramétereit. Az exponenciális formában szereplő R paraméter értéket molekulanyaláb szórási kísérletek szolgáltatják. A sokat vizsgált merev gömb taszító potenciál mindkét forma határesete ($n \to \infty$ az első esetben és $R \to 0$ a másodikban). Látható módon a COR_{ij} járulék paramétereit nem az oldatok adatai határozzák meg. Ennek az az oka, hogy a taszító erők eredete a Pauli-féle kizárási elv, amely akkor kezd működni, ha az i és a j részecskék közel kerülnek egymáshoz és elektronburkaik átfedik egymást. Ez az effektus közelítőleg független a közegtől.

A CAV_{ij} egy ismert dielektromos effektust ír le. Ha egy dielektrikumban üreg van, akkor az az elektromos tér hatására polarizálódik. A polarizáció egy erőt hoz létre, mely az üreget a kisebb térerősségű helyek felé igyekszik elmozdítani. Ha egy olyan modellt vizsgálunk, melyben minden iont egy ε dielektromos állandójú dielektrikum r sugarú üregе képvisel (r a krisztallográfiai ion sugár) a középpontjában az ion töltésével, akkor két ion-üregének kölcsönhatási potenciálja az elektrosztatika szerint a következő:

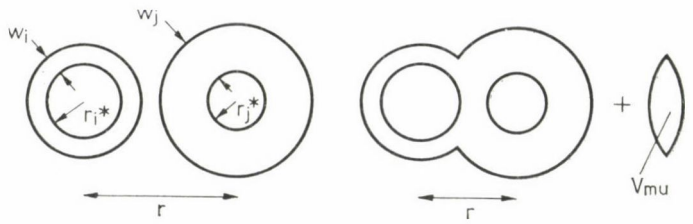
$$\mathrm{CAV}_{ij} = (e_p^2/2\ \varepsilon r^4)[(\varepsilon - \varepsilon_c)/(2\varepsilon + \varepsilon_c)](z_i^2 r_j^{*3} + z_j^2 r_i^{*3}) + \ldots, \tag{2.4}$$

ahol az ε oldószer dielektromos állandója és az r^{-5} rendű tagokat elhanyagoltuk.

Annak ellenére, hogy érdekes megvizsgálni, hogy ez a tag milyen effektust eredményez a termodinamikai koefficiensekben a kísérlet eredménye azt mutatja, hogy még az alkáli-halogénidek esetében sem reális [5].

A jelenleg tárgyalt modell a CAV_{ij} tag hiányosságait és más az oldószer molekuláris szerkezetéből fakadó kevéssé ismert effektust úgy igyekszik figyelembe venni, hogy kiegészíti a párpotenciált egy illeszthető paraméterrel ellátott taggal. Abban a hitben, hogy ez a paraméter értelmezhető kell legyen, a

kiegészítő potenciál tagot GURNEY [8] és FRANK [9] koncepciója alapján képezzük. Az említett szerzők elképzelése szerint az egymástól eléggé távol levő ionokat folytonos közegű oldószerburok veszi körül (szolvátburok, koszféra). Azonban a szolvátburokhoz tartozó oldószer tulajdonságai eltérnek a szabad oldószer tulajdonságaitól. A szolvátburok hozzájárulását az ion-ion párpotenciálhoz a következőképpen szemléltethetjük:



2. ábra. A párpotenciál Gurney-tagjának szemléltetése. A bal oldali konfigurációban a szolvátburkok (koszférák) nem fedik át egymást, tehát mind Vmu, mind GUR zérus. A jobb oldali ábrán látható a koszférák egymásbahatolása és a kiszorított szolvát-anyag

Amikor két ion eléggé közel kerül egymáshoz, szolvát gömbjeik egymásba hatolnak és ezzel a gömbök össztérfogata csökken (2. ábra). A szolvát gömbök közös térfogatának megfelelő oldószer mennyiség visszatér az eredeti állapotába (szabad oldószer). Az ehhez a folyamathoz tartozó szabad energia változás eredményezi a (2.1) egyenletben a GUR_{ij} tagot (Gurney-potenciál). A GUR_{ij} alakja részletesen a következő[5]:

$$GUR_{ij} = A_{ij} V_w^{-1} V_{mu}(r_i^* + w, r_j^* + w, r), \qquad (2.5)$$

ahol A_{ij} a szolvát oldószer eredeti állapotába jutásához tartozó moláris szabad energia változás, V_w a szabad oldószer moláris térfogata (Å^3/mol), és V_{mu} az átlapolódáskor létrejövő közös térfogat, w a szolvát burok vastagsága és egy vízmolekula átmérőjének felel meg (az itt közölt eredményekben, ha külön nincs jelölve, $w = 2{,}76$ Å).

Ebben a modellben az A_{ij} koefficiensek a szabad paraméterek, melyeket a számított és kísérletileg mért elektrolitoldat tulajdonságok illesztésével határozhatunk meg. A teljes ion-ion potenciál különböző tagjainak tipikus viselkedését már előzőleg más helyen bemutattuk [5—7]. Az ismertetett potenciál-modell annak ellenére, hogy explicite nem tartalmazza az ion-oldószer kölcsönhatásokat, nem hagyja teljesen figyelmen kívül az oldószer molekuláris szerkezetét, amely nemcsak az ε és w paraméterekben jelentkezik, hanem az A_{ij} paraméterek is függenek tőle. Azonban elhanyagolja azokat, amelyek hatására az adott konfigurációjú oldott részecskék közötti kölcsönhatási potenciál eltér a párpotenciálok összegétől [5].

3. A modell-tulajdonságok vizsgálata

A különböző összetételű oldatok párkorrelációs függvényeit az u_{ij} párpotenciálok alapján (amelyek a modellt meghatározzák) a hypernetted chain (HNC) egyenletek közelítő megoldásával határoztuk meg [3, 10]. Ez igen extenzív numerikus számításokat igényel [3, 10, 11]. Azokban az esetekben amikor az oldatok koncentrációja elég kicsi, vagy nem ionos oldatokat vizsgálunk, a HNC közelítést egy egyszerűbbel lehet helyettesíteni, nevezetesen a Poirier- vagy DHLL + B_2 közelítéssel [3, 6, 12].

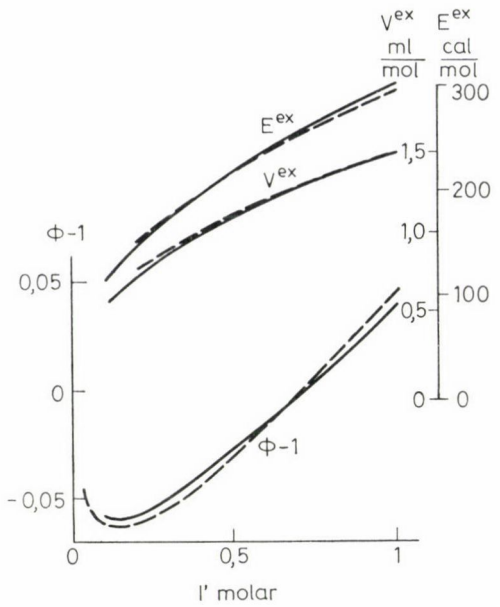
A modelltulajdonságoknak a kísérleti adatokkal történő összehasonlításakor számolnunk kell azzal a problémával, hogy a modelltulajdonságokat McMillan—Mayer-állapotváltozók rendszerével határoztuk meg, míg a kísérleti adatokat jórészt Lewis—Randall-állapotváltozók rendszerével adták meg (m, T, P). A $c = c_1, c_2, \ldots$ az oldatok molaritás sorozata a tiszta oldószerrel ozmotikus egyensúlyban P_0 nyomáson, míg az $m = m_1, m_2, \ldots$ az oldatok molaritás sorozata, de atmoszferikus nyomáson, mely független az összetételtől. Úgy tűnik, hogy könnyebb a kísérleti adatokat az LR rendszerből az MM rendszerre átszámítani, felhasználva az átszámításhoz az ehhez szükséges termodinamikai adatokat. Az átszámítás elvégezhető az MM—LR konverzió termodinamikai elmélete alapján [13, 14].

4. A vizes oldatok többletfüggvényeire vonatkozó eredmények összefoglalása

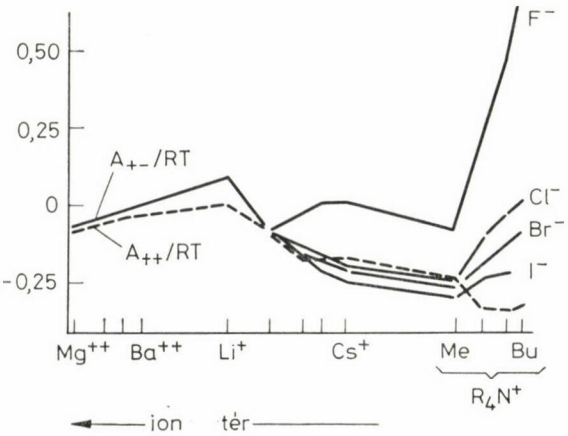
A modell (a (2.1) egyenletben) az alkáli-halogenid vizes oldatok kísérleti adataihoz való illesztése után mind r^{-9}, mind exponenciális típusú magpotenciállal kielégítő módon leírja ezeket a tulajdonságokat egész 1 M elektrolit koncentrációig [5]. Az eredmények egyik tipikus sorozata a 3. ábrán látható.

Alkáli-halogenid vizes oldatok Gurney-paramétereit 25 °C-on a 4. ábra mutatja be. A többlet szabad energia deriváltjainak illesztéséhez meg kell adni a modell A_{ij}-k megfelelő deriváltjait. Ezeket a deriváltakat a kísérleti adatokat jól reprodukáló modellek esetére másutt szintén közöltük [5].

A Gurney-paraméterek definíciójuk alapján könnyen interpretálhatók kémiai fogalmak segítségével is. Erre a célra felhasználható az a tény, hogy az A_{ij} koefficiensek egységesen kicsik és majdnem minden esetben negatívak. Ez azt mutatja, hogy az ionok hidrátburkának nincs nagy befolyása az egyensúlyi $g_{ij}(r)$ eloszlási függvényekre. Hatásuk az, hogy az ionok jobban vonzzák egymást, mint az egyébként elvárnánk, vagy olyan párok esetében, mint pl. a Cs—Cs (vagy Li—Cs, [5], $A_{ij} \sim -200$ cal/mol) esetében talán pontosabb azt mondani, hogy a vártnál kevésbé taszítják egymást. Ez bizonyítéka annak a hipotézisnek, amely szerint az ionok hidratációja azt eredményezi, hogy



3. ábra. A számított és a kísérletileg mért tulajdonságok összehasonlítása, vizes LiCl oldat esetében, 25 °C-on [5] - - - - modellből számított; — kísérleti adatok, amelyeket előzőleg MM rendszerre számoltuk át. I' a moláris ionerősség



4. ábra. A Gurney-féle szabad energia paraméterek vizes oldatokban, 25 °C-on, az „ion-tér" változás ($\log z_+ u_W(r_\pm^* + 1{,}38)^{-1}$, ez alkalmas skála kationok esetében) függvényében. A Mg^{2+}-tól a Ba^{2+}-ig terjedő sorban a kationok hidrátburka kétszeres míg a többieké egyszeres vízmolekula átmérőjű. Az összes anion esetében $A_{--} = 0 - t$ tételeztünk fel (5). A Na^+-iontól balra levő kationok esetében nincsenek F^--adatok, miután az A_{+-} értékek ugyanazok a Cl^-, Br^- és I^- esetében [6]

az oldott részecskék jobban vonzzák (illetve kevésbé taszítják) egymást, mint ezt várnánk, ha a közeg egy szerkezet nélküli ideális dielektrikum lenne. Korábban úgy találtuk, a krisztallográfiai sugaraknak megfelelő merev gömb típusú COR_{ij} taggal és négyszög-potenciál típusú GUR_{ij} taggal az alkálihalogenid oldatok leírásához a legtöbb esetben pozitív A_{ij} együtthatókra van szükség [16, 17].

Ezek azonban olyan kicsik, mint ez a számított $g_{ij}(r)$ függvényekből kitűnik, hogy a szolvátburkok nem tudták külön választani a különböző típusú részecskéket. Mi a potenciál COR tagját reálisabban választottuk meg, járuléka a többlet szabad energiához megnövekedett [5] és ez azt eredményezte, hogy a legtöbb alkáli-halogenidoldat tulajdonságainak leírásához negatív A_{ij} koefficiensek szükségesek.

Az előzőekben ismertetett modellt alkáliföldfém-halogenidek [6] és tetraalkilammonium-halogenidek vizes oldataira is alkalmaztuk [7]. Minden esetben néhány újabb probléma is felmerült, ezeket az eredeti dolgozatokban megvitattuk. Azonban érdekesnek tartjuk megjegyezni, hogy ha ezektől eltekintünk a fenti elektrolitok A_{ij} Gurney-állandói igen nagyfokú hasonlóságot mutatnak [lásd 4. ábra, ahol a független változó arányos a szomszédos vízmolekula centrumában ébredő elektromos eltolási vektor (Maxwell D) kationjárulékainak logaritmusával].

Ez az egyszerű korreláció azt mutatja, hogy az A_{ij} koefficiensekben megnyilvánuló többletfüggvény adatok kevéssé bizonyítják bármilyen specifikus szerkezeti járulék jelenlétét, kivéve — mint azt feltételeztük —, hogy az alkáliföldfémek ionjai két vízmolekula átmérőnek megfelelő hidrátburokkal rendelkeznek [6]. Hasonló következtetésekhez jutottunk a modelleknek a vizes oldatok Setchenov-koefficiens adataihoz történt illesztésekor [18]. A Setchenov-koefficiensekre vonatkozó adatokból kitűnt azonban, hogy a Li^+ ion hidrátburka különbözik a többi alkálifém hidrátburkától, mivel két vízmolekula vastagságú.

Mind a Setchenov-koefficiensek vizsgálata, mind az alkoholok vizes oldatainak vizsgálata [12], a közel -100 cal/mol A_{ij} érték, hidrofób szolvátgömb kölcsönhatást jelez. Ez a kép igen jó egyezésben van a 4. ábrán, az R_4N^+ ion A^{++} koefficiensére bemutatott eredménnyel és Wen és Streng [19] által ezen a rendszeren végzett újabb vizsgálatok eredményeivel.

Az a tény, hogy az A_{ij} paraméterek a legtöbb esetben negatívak, arra utal, hogy az ionok hidratációja azt eredményezi, hogy az oldott anyag részecskéi erősebben vonzák egymást, ha egymás közelébe kerülnek.

Néhány oldat esetében olyan modelleket is megvizsgáltunk, amikor az ionok hidrátburka merev, áthatolhatatlan [6]. Az 1. táblázatban az ezekre a számításokra vonatkozó összehasonlításokat tekinthetjük meg. Az 1. táblázatban szereplő, Gurney-paraméterek mindhárom modell esetében egészen 1 M koncentrációig a kísérletekkel egyező módon szolgáltatják a $MgCl_2$ vizes

1. táblázat

*Modellek $MgCl_2$ vizes oldatokra 25° C-on**

Modell	r_+^*	w_+	w_-	A_{++}	A_{+-}	A_{--}	g_{+-} (3A) I = 1,2 M
1 lágy	r_+^P	d	d	0	310	−110	1,5
1 merev 1 lágy	$r_+^P + d$	d	d	−145	−82	0	0,0
2 lágy	r_+^P	2d	d	− 52	38	0	0,5

* r_1^* a 2.3 egyenletben használt paraméter, míg r_i^P a Pauling-féle rádiusz. A fenti modellekben $r_\pm^* = r_\pm^P$. A vízmolekula átmérője d = 2,76 Å. A koszféra vastagságának paramétere (2.5 egyenlet) w_i. Az A_{ij}-koefficiens egysége cal/mol ≙ kalória/kiszorított vízmolekula.

oldatok ozmotikus koefficienseit. Azonban, mint ezt a párkorrelációs függvények megadott értékeiből láthatjuk, az oldatok szerkezete a három esetben eltérő. Így ha a Mg^{2+} és Cl^- ionok egymástól 3 Å távolságban kémiai reakcióba lépnek [(1.4) és (1.5) egyenletek], a reakció sebességére szignifikánsan eltérő eredményeket kapunk, bár mindhárom modell az ozmotikus koefficiensekhez kielégítően illeszthető.

A problémák megoldásának egyik módja az ion-oldószer kölcsönhatások elméleti vizsgálata lenne. Erre még a 6.1 fejezetben visszatérünk. Egy másik lehetőség a számított és mért NMR relaxációs sebességi állandók összehasonlítása, mint ezt az 1. fejezetben már említettük. A következőkben ezt a lehetőséget vizsgáljuk meg részletesebben.

5. NMR relaxációs koefficiensek

Az előbbiekben ismertetett modellek az oldatok legtöbb dinamikus tulajdonságának számításához nem nyújtanak kielégítő információt, legyenek akár transzport együtthatók, sebességi állandók vagy relaxációs együtthatók is. Ezt láthatjuk, ha megvizsgáljuk, hogy milyen információk szükségesek az (1.3)—(1.7) egyenletekben szereplő $F_{ij}(r)$ súlyfüggvények meghatározásához. A termodinamikai többletfüggvény súlyfüggvényei az $u_{ij}(r)$ párpotenciálok funkcionáljai és ezenkívül függnek az oldószer nyomásától és a hőmérséklettől is [5]. A vezetőképesség súlyfüggvénye szintén függ az $u_{ij}(r)$ potenciáloktól, de ezenkívül függ az egyes ionok fluktuáló mozgásától (Brown-mozgás) és az ionok hidrodinamikus kölcsönhatásától is az oldatban [20, 21].

Általánosabban megfogalmazva, egy dinamikus mennyiség számításához szükséges súlyfüggvény függ az összes fenti tulajdonságtól és ezenkívül az

i, j kölcsönhatás egyéb tulajdonságaitól is. Ez teljesen nyilvánvaló pl. egy kémiai reakció sebességi állandójának súlyfüggvénye esetében.*

Az oldott részecskék Brown-mozgása, hidrodinamikus kölcsönhatásai kis méretű oldott molekulák esetében azonban elég kevéssé ismertek (a reális oldószer molekuláris szerkezete miatt). Ezért nagyon fontos, hogy olyan dinamikus koefficienseket találjunk számításainkhoz, melyek F_{ij} súlyfüggvénye csak kevéssé függ ezektől a mozgásoktól. Az ilyen dinamikus koefficiens utáni kutatás vezetett el bennünket a ^{7}Li ion (I magspin), Mn^{2+} vagy Ni^{2+} ionok hatására (S elektron Spin) oldatban lejátszódó NMR relaxációja elméletének a vizsgálatához [22, 23].

Az I-mag relaxációs idők T_{1I} és T_{2I} meghatározásakor feltételezzük, hogy az IS kölcsönhatás dipoláris és azt mind a diffúziótól eredő r_{IS} távolság változása, mind a T_{1S} és T_{2S} elektron relaxációs folyamatok modulálják. Az elektron relaxációs folyamatok a zérus-tér felhasadás következményei, melyet a Mn^{2+} ion szolvatációjában történő fluktuációk modulálnak τ_v korrelációs idővel [24]. A Ni^{2+} ion esetében $T_{nS}/\tau_v\, W \approx 1$, úgy hogy a folyamatot nem Markov folyamatként tárgyalhatjuk. Ez vezet az S és I rezonanciák úgynevezett dinamikus eltolódásához, még akkor is, ha az IS kölcsönhatás dipoláris.

Abban az esetben, ha T_{1S} és T_{2S} relaxációs idők nem sokkal nagyobbak, mint τ_v, a spin relaxáció szokásos másodrendű perturbációs elmélete nem alkalmazható. Ez könnyen belátható, ha felhasználjuk a relaxációs sebesség elemi kifejezését,

$$1/T_{1S} = \langle H_1^2 \rangle \tau_v \,, \tag{5.1}$$

ahol H_1 a relaxációt okozó perturbációs amplitúdó, $\langle\ \rangle$ a sokaságra vett átlagot jelöli. A H_1 egysége rad/sec. Látható, hogy a perturbáció effektív erőssége, amelyet a

$$\tau_v/T_{1S} = \langle H_1^2 \rangle \tau_v^2 \tag{5.3}$$

mennyiség mér, csak akkor kicsi ha $\tau_v \ll T_{2S}$. Szerencsére a zérus-tér kölcsönhatás esetén

$$H_1 = \underset{\sim}{S} \cdot \underline{\underline{D}} \cdot \underset{\sim}{S}, \tag{5.4}$$

ahol a $\underline{\underline{D}}$ fluktuációja izotróp és Gauss típusú — könnyű egy számítási menetet kidolgozni, amely $\tau_v^2\langle H_1^2\rangle$-ben végtelenrendű lesz [24]. Az S-spin relaxáció elméletében szereplő τ_v és $\langle H_1^2 \rangle$ paraméterek meghatározhatók a $Ni(H_2O)_6^{2+}$ komplex vizes oldatban más T_{1p} és T_{2p} proton relaxációs idők felhasználásá-

* A jelen megfogalmazásban a sebességi állandók súlyfüggvényei érzéketlenekké válnak a részecskék Brown-mozgására és hidrodinamikai kölcsönhatására, ha a sebesség kT-nél nagyobb energiával aktivált, mint ez megállapítható volt a jelen fejezetben részletesen tárgyalt egyik rendszer esetében.

val. Mivel a proton S-spin csatolás dipoláris, a proton-Ni^{++} távolság a komplexben pedig pontosan ismert, a T_{1p}, T_{2p} és T_{1S}, T_{2S} között kapcsolatot kifejező összefüggésekben nem lép fel új illesztendő paraméter.

Az elektronspin relaxációhoz tartozó paraméterek vizes M^{++}-oldatok EPR, proton és ^{17}O relaxációs* adataihoz történő illesztéssel nyerhetők [22, 23].

A számunkra lényeges összefüggés a következő:

$$k_{IS}^{(n)} = (\partial T_{n1}^{-1}/\partial c_S), \quad n = 1 \text{ vagy } 2, \tag{5.5}$$

ahol c_S az S-spinek koncentrációja és a változás a paramágneses M^{++}-ion hasonló diamágneses ionnal pl. Mg^{++}-ion, történő helyettesítésének felel meg.**

A sebességi állandókat meghatározó egyenlet a következő [lásd (1.4) egyenlet],

$$k_{IS}^{(n)} = \int F_{IS}^{(n)}(r) g_{IS}(r) d^3r \,. \tag{5.6}$$

ahol $g_{IS}(r)$ az I-spint hordozó (itt Li^+) és az S-spint hordozó (itt Mn^{++} vagy Ni^{++}) ionok párkorrelációs függvénye, az $F(_{IS}^{(n)})$ súlyfüggvény pedig a következő alakú]:

$$F_{IS}^{(n)} = (\gamma_I \gamma_S \hbar)^2 S(S+1) \frac{4}{15\pi d r^3 n} [3 f_0(\omega_I) + 7 f_1(\omega_I) + (n-1)(4 f_0(0) + 6 f_1(0)] \,. \tag{5.7}$$

Az $f_m(\omega)$ spektrális sűrűségfüggvényt az 5.8 integrál állítja elő,

$$f_m(\omega) = \int_0^\infty [2 k^2 D + 1/T_{1+m,S} - i(\omega - Z_m - m\omega_S)]^{-1} j_1(kd) j_2(kr) k dk \,. \tag{5.8}$$

A fenti egyenletek a [22] irodalomban korábban levezetett hasonló összefüggésekből a műveletek átcsoportosításával nyerhetők. A ω_I a nukleáris Larmor-frekvencia és ω_S az elektron Larmor- frekvencia, mindkettő a kísérleti mágneses térben. Z_m az EPR spektrum dinamikus eltolódása (szintén a mágneses tér függvénye), amely egy új, igen fontos sajátsága az elméletnek. A d a legszorosabb illeszkedés távolsága, a D az átlagos diffúziós állandó, hasonlóan mint egy S-spin hatására végbemenő I-spin dipoláris relaxációjának diffúziós mechanizmusára vonatkozó Abragam-elméletben [25]. Ha az $^1/T_{1S}$ és $^1/T_{2S}$

* Ebben az esetben az IS kölcsönhatás tartalmazza a skalár tagot is.

** Így ha $1/T_{1I}$-t egy kísérlet sorozata, ahol $c_S + c_{Mg^{++}}$ állandó, ábrázoljuk mint a c_S-függvényét a görbe meredeksége bármely c_S értéknél $K_{IS}^{(1)}$ lesz. Hasonlóan határozhatjuk meg a $K_{IS}^{(2)}$ értékét is a T_{2S}-re vonatkozó adatokból. Az 1. fejezet osztályozásának megfelelően, a meredekség egy dinamikus többletfüggvény, míg a $c_S = 0$-nál levő metszéspont egy dinamikus szolvatációs koefficiens [2].

és az EPR dinamikus eltolódást elhanyagoljuk, elméletünk átmegy az Abragam-elméletbe.

Az 5.8-ban zárójelben szereplő kifejezésben k^2D az r_{IS}-ből* eredő járulék, míg $1/T_{1+m,S}$ az elektron relaxációból eredő járulék a spektrális sűrűséghez. A T_{1S} és T_{2S} relaxációs idők megfelelő definíciójával az elmélet akkor is érvényes, ha az elektronspin korrelációs függvény nem exponenciálisan csökken (vagyis ha a Bloch-egyenlet nem alkalmazható) [23, 24]. Az utolsó tag a zárójeles kifejezésben eltolja azt a frekvenciát, amelynél az $f_m(\omega)$ spektrális függvényt kiértékeljük ω-ről $\omega - Zm - m\omega_S$-re.

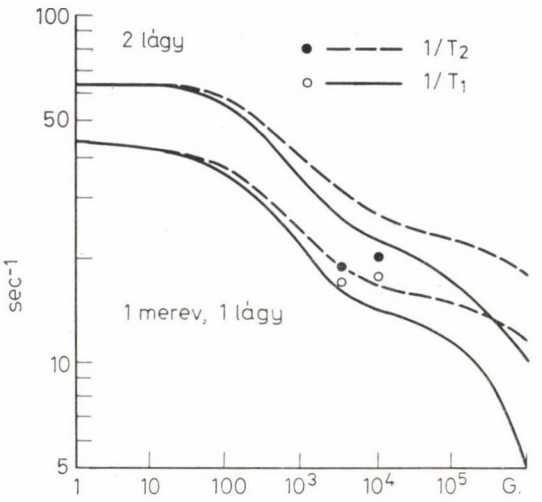
A numerikus számítások elvégzéséhez a T_{1S}, T_{2S} és Z_m EPR paramétereket paramágneses ionok vizes oldataiban megfigyelt proton relaxációs sebességekből határoztuk meg. Az $F_{IS}^{(n)}$-t meghatározó integrált analitikusan állítottuk elő.

Az összes többi szükséges integrálást numerikusan végeztük el a különböző modellekből meghatározott $g_{IS}(r)$ párkorrelációs függvények felhasználásával. A modellek, melyeket vizsgáltunk, külön-külön jól leírták a LiCl és $MnCl_2$ vizes oldatok termodinamikai többletfüggvényeit és mind a LiCl, $MnCl_2$ mind a LiCl, $NiCl_2$ keverékek a w_0 keveredési együttható értékét a kísérlettel összhangban adták meg.

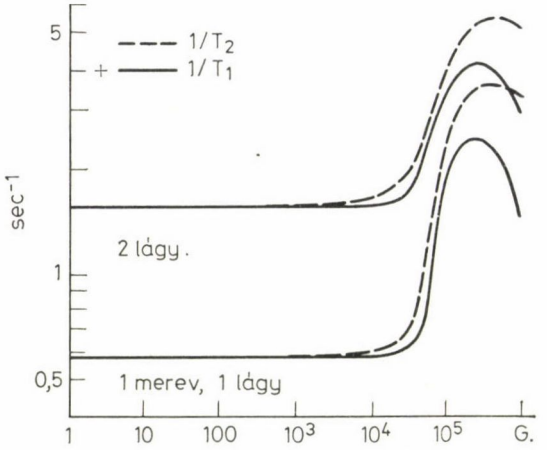
Néhány a Mn^{2+} és Ni^{2+}-inokra vonatkozó eredmény az 5. és 6. ábrákon látható. Az ábrákon a modellek megjelölése megfelel az 1. táblázatban a Mg^{2+} ionra vonatkozó modellek jelölésének. A Li^+ és Cl^- ionok a modellekben „lágy" hidrátburokkal rendelkeznek. A modelleket a A_{ij} Gurney-paraméterek illesztésével finomítottuk úgy, hogy leírják az egyes elektrolitoldatok és MCl_2, LiCl keveréknek termodinamikai többletfüggvényeit. A $K_{IS}^{(1)}$ és $K_{IS}^{(2)}$ állandókat az előzőekben ismertett módon határoztuk meg. Az ábrákon a mag relaxációs sebességek $1/T_{nI}$ vannak feltüntetve.

Az $\dot{r}_{IS}$ független diffúziós mechanizmusának feltételezése, mely több szempontból is kevéssé reális, ellenőrizhető a D diffúziós állandó változtatásával. Úgy találtuk, hogy ha a 2. számú lágy modell diffúziós állandóját D körülbelül 1,6-szorosára növeltük, akkor a 6. ábrán a modell relaxációs görbe, az 1. számú merev és az 1. számú lágy megjelölésű modellek megfelelő görbéjéig csökkent le. A 6. ábrán a megfelelő effektus elhanyagolható volt. Ennek az az oka, hogy a Mn^{2+} ion T_{1S} és T_{2S} relaxációs idői olyan hosszúak a vizes oldatban, hogy a spektrális sűrűséget főleg az $\dot{r}_{IS}$ határozza meg, míg a Ni^{2+} relaxációs idői vizes oldatban olyan rövidek, hogy r_{IS} gyakorlatilag állandó, az elektronspin korreláció lecsengéséhez szükséges idő alatt. Az r_{IS} irreális közelítése kisebb hatással van a Ni^{2+} rendszerre, mint a Mn^{2+} rendszerre.

* Az $\dot{r}_{IS} = dr_{IS}/dt$ az oldat összes molekuláinak termikus mozgása miatt létrejövő r_{IS} változás sebessége. Míg ez a fluktuációs mozgás egész egyszerűen előállítható, ha feltételezzük, hogy az I és S spineket hordozó részecskék egymástól függetlenül eleget tesznek a Fick törvénynek [25], a feltételezés egész pontatlan, ha r_{IS} aránylag kicsi [20, 21].



5. ábra. A $^7Li^+$-ion relaxációs sebessége a mágneses térerősség függvényében 0,1 M $MnCl_2$, 1 M LiCl vizes oldatában 25 °C-on. A diszkrét pontokkal megjelölt értékek kísérletei adatok [22]



6. ábra. Ugyanaz, mint az 5. ábra esetében, de a $MnCl_2$ helyett $NiCl_2$ oldattal

Az elérhető kísérleti adatok azt sugallják, hogy ha figyelmen kívül hagyjuk a kísérleti pontatlanságokat, a Ni^{2+} ion hidrát-szerkezetére tett feltételezések közül a 1. számú lágy és az 1. számú merev megjelölésű modellek előnyben vannak a 2. sz. lágy modellel szemben.

6. Perspektívák

Végezetül az ismertetett munka alapján megkíséreljük összegezni azokat a kutatási irányokat, lehetőségeket, amelyek bővíthetik ismereteinket az oldatok ion-ion kölcsönhatásairól és ezek szerepéről a mérhető mennyiségekben.

Mélyebbszintű modellek

A McMillan—Mayer-elmélet [3, 28] megadja az ion-ion párpotenciálok — amelyeket oldószer átlagolt potenciáloknak lehet nevezni — funkcionális függését az úgynevezett direkt potenciáloktól,

$$U_{ij,1};\quad U_{ij,2}\ldots U_{ij,m}\ldots,$$

Ezen utóbbiak az i és j oldott részecskék és m oldószer részecske kölcsönhatásait írják le minden más részecske távollétében vagyis vákuumban. Természetes gondolat, hogy a direkt potenciálok a rendszernek mélyebb szintű leírását nyújtják. A jelen dolgozatban ismertetett munka a következő megismerési folyamat második típusú feladatai közé tartozott [29]:

I.		II.
direkt potenciálok	oldószer átlagolt potenciálok	mérhető oldat tulajdonságok.
	⟶	⟶

Ha az I. típusú feladatok megoldásán kívánunk dolgozni, kettős problémával találjuk magunkat szemben:

1. Még a kétrészecske direkt párpotenciálok sem ismeretesek eléggé, továbbá egészen biztos a többrészecske potenciáloknak is fontos szerep jut a kölcsönhatásokban. Erről kis víz-klaszterek potenciáljainak tanulmányozása tanúskodik [30].
2. Míg a legegyszerűbb esetben, amikor a többrészecske párpotenciálokat elhanyagoljuk, sem rendelkezünk alkalmas közelítő módszerekkel, melyekkel kielégítő pontossággal meghatározhatnánk az oldószer átlagolt párpotenciálokat.

Ennek ellenére úgy tűnik, hogy mindkét probléma a közeljövőben megoldást nyer, azt a rohamos fejlődést tekintve, amit a cseppfolyós víz modelljei hasonló problémák megoldásában napjainkban elérnek [31—33]. A molekuláris dinamika egyre kiterjedtebb alkalmazása el fog vezetni az oldószerátlagolt dinamikai tulajdonságok meghatározásához is. Nevezetesen a két egymással kölcsönhatásban levő, oldott részecske fluktuációs mozgását leíró r_{ij} függvény alakjáról fog információt nyújtani. Egy ilyen függvény egyesíteni fogja mind a Brown-féle mozgást, mind a hidrodinamikai kölcsönhatásokat, melyet az 5. fejezetben említettünk.

Magasabb rendű termodinamikai koefficiensek

Néhány magasabb rendű termodinamikai koefficienst újabban meghatározva kiderült, hogy azok a modellek, melyek egyébként azonos termodinamikai többletfüggvényeket állítanak elő, különböző eredményeket nyújtanak a magasabb rendű termodinamika koefficiensek értékeire [34]. Így vizes LiCl és $MnCl_2$ oldatok különböző modelljei, melyek az ozmotikus koefficienseket Φ és nulladrendű keverési állandókat, w_0, a kísérlettel megegyezően állítják elő, erősen eltérő elsőrendű keverési állandókat, w_1, adnak [14].

Az 1 M-nál kisebb ionerősség esetén w_0 alig mérhető, de a keverési entalpia megfelelő állandóit h_0 és h_1-et [14] elég pontosan megmérték $I < 0{,}1$ M-ig, R. H. Wood [35] laboratóriumában. A számított és a kísérleti h_1 értékek összehasonlítása kizárhat néhány olyan modellt, amely egyébként a termodinamikai adatokat, tulajdonságokat helyesen értelmezi. A ω_1 számítása során kiderült, hogy sajnos ebben az esetben eljutottunk a HNC közelítés alkalmazhatóságának a határához.

Így a magasabb rendű termodinamikai koefficiensek modellszámításai attól fognak függni, hogy találunk-e pontosabb statisztikus mechanikai közelítést vagy sem.

Orientáció függő és több-részecske oldószerátlagolt kölcsönhatások

Egy sor nagyon érdekes rendszer oldott részecskéi egészen az OH^--tól a DNA-ig nem gömbszimmetrikusak. Sajnos, jelenleg nem áll rendelkezésünkre elmélet ilyen rendszerek tulajdonságainak kielégítő értelmezésére.

A nem párszerű kölcsönhatások vizsgálata elhamarkodott, tekintettel arra, hogy még csak korlátozott ismeretekkel rendelkezünk az oldószerátlagolt kölcsönhatásokról. Talán fontosabb lenne ezen kölcsönhatások szerepét vizsgálni a mérhető mennyiségekben, hogy eldönthessük milyen koncentrációkig lehet elhanyagolni a figyelembevételüket.

Dinamikai tulajdonságok

Nagyon kézenfekvő, hogy a modellszámításainkat ki kell terjesztenünk az oldatok összes mérhető dinamikai tulajdonságának a meghatározására. Vagyis azon modellek számára, melyek reálisan tárgyalják az ion-ion kölcsönhatásokat, meg kell találni a módot, hogy meg tudjuk határozni ezen kölcsönhatások bármely transzport, relaxációs, vagy spektrális tulajdonságban játszott szerepét. Bár az ehhez szükséges elmélet formális szerkezetét a lineáris „response" elmélet megadja, még sok problémát kell megoldanunk addig, míg bármelyik említett együtthatót pontosan meg tudjuk a modellek alapján határozni.

Az ionos oldatok elektromos vezetőképességének esetében jobb a helyzet. Falkenhagen és Ebeling [36] általánosították a vezetőképesség klasz-

szikus stacionárius állapot elméletét és az EBELING és FEISTEL a (2.1) egyenlet egy egyszerűsített változatához alkalmazták. Így minden esetben meg tudjuk vizsgálni, hogy a termodinamikai adatokat jól leíró modellek helyes vezetőképességi adatokat szolgáltatnak-e [37].

Összefoglalás

Kiindulva azokból a modellekből melyekben specifikáltuk az oldott anyag részecskéi közötti erőket, meg tudjuk határozni a modell-rendszer termodinamikai többletfüggvényeit (aktivitási koefficiens, oldáshő stb.) egészen 1 M koncentrációig, olyan pontossággal, mellyel a reális rendszerek fenti adatai maguk is mérhetők. Az elméletet ellenőriztük 1—1, 1—2 értékű elektrolitokra és azok keverékeire, továbbá nem elektrolitokra, és ezeknek elektrolitokkal való keverékeire is.

Az *a* és *b* oldott részecske közötti erő potenciálja $U_{ab}(r)$ jól ismert kis és nagy *r*-eknél. Azonban jóval kevésbé ismert az oldószer molekuláris szerkezetéből eredő járulék az U_{ab}-hez olyan távolság tartományokban, ahol a két oldott részecske kontaktusba kerülhet, vagy éppen 1—3 oldószer molekula elválasztja őket. Ezek az effektusok már régen ismertek és különböző neveket viselnek úgy mint szolvatáció, dielektromos telítődés vagy szerkezetromboló effektusok.

A modell termodinamikai többletfüggvényeit addig finomítottuk, míg azok a különböző reális rendszerek hasonló kísérleti függvényeivel megegyeztek. Úgy gondoljuk, hogy ezen a módon megismerhetjük a reális oldatoknak azon kölcsönhatásait, amelyek ezeket a mennyiségeket meghatározzák. Következtetésünk az, hogy a szolvatáció, hidratáció hatása ezen mennyiségek értékére jóval kisebb, mint azt eddig hittük továbbá, hogy a szolvatáció az $U_{ab}(r)$ párpotenciálhoz egy vonzó potenciáltagként járul hozzá.

A reális rendszerek kölcsönhatásának modellezése vezet el az oldat tulajdonságainak az ionok között ható erők fogalmaival történő értelmezéséhez. Ezzel a módszerrel ellentétként állítható szembe a „kémiai modell" bevezetésének módszere — amelyben az asszociációs egyensúlyt teszik felelőssé az ideális oldat tulajdonságaitól vagy a kiválasztott aktivitási koefficiens egyenlettől való eltérésekért.

Az ilyen típusú modellek egy nem-termodinamikai tulajdonságának, nevezetesen a Li^+-ion, paramágneses ion hatására vizes oldatban történő NMR relaxációjának újabban végzett számításai, a kísérleti eredményekkel összevetve, alátámasztják a termodinamikai evidenciából levont következtetéseket.

Summary

Beginning with models which specify the forces between pairs of solute molecules in a solvent, one can calculate the thermodynamic excess functions (activity coefficients, heats of dilution, etc.) of the model systems at concentrations up to about 1 M about as accurately as the same coefficients of real systems can be measured. This is true for 1—1 and 1—2 electrolytes and their mixtures, for non-electrolytes, and for mixtures of electrolytes and non-electrolytes.

The potential $u_{ab}(r)$ of the force between solute particles *a* and *b* is well known at small *r* and, for ions, at large *r* as well. However, there are poorly known contributions to u_{ab} from the molecular structure of the solvent in the range of *r* from "contact" of the solute particles to where one to three solvent molecules will fit between them. Such effects have in the past been recognized and given various names such as solvation, dielectric saturation, and structure-breaking.

By adjusting the models until their thermodynamic excess functions agree with those of various real aqueous solutions we learn about the factors which determine these properties in real solutions. The conclusion is that the data are accounted for by quite weak solvation effects compared to what has been believed until now. Moreover, solvation mostly contributes an attractive term to u_{ab}.

This procedure leads to an interpretation of solution properties in terms of the forces between the ions. It may be contrasted with the customary procedure of introducing a

„chemical model" in which association equilibria are assumed to account for deviation from ideal solution behaviour, or even from selected activity-coefficient equation.

Very recent calculations of a non-thermodynamic property of models of this kind namely the NMR relaxation of Li^+ by praamagnetic ions in aqueous solution, have also been compared with experiment and tend to support the conclusion from the thermodynamic evidence.

IRODALOM

1. Friedman, H. L., Krishnan, C. V.: in "Water, A Comprehensive Treatise" (Plenum Press, New York, 1973). Vol. 3. F. Franks, editor.
2. Friedman, H. L.: Chemistry in Bitain, 9, 300 (1973)
3. Friedman, H. L.: in "Modern Aspects of Electrochemistry", Vo. 6 (Plenum Press, New York, 1971). J. O'M Bockris and B. E. Conway, editors
4. Friedman, H. L.: ''Ionic Solution Theory" (Interscience Publishers, Inc., New York, 1962)
5. Ramanathan, P. S., Friedman, H. L.: J. Chem. Phys., **54,** 1086 (1971)
6. Friedman, H. L., Smitherman, A., DeSantis, R.: J. Solution Chem., **2,** 59 (1973)
7. Ramanathan, P. S., Krishnan, C. V., Friedman, H. L.: J. Solution Chem., **1,** 237 (1972)
8. Gurney, R. W.: "Ionic Processen in Solution", Dover Publications, Inc., New York (1953)
9. Frank, H. S.: Z. Physik. Chem. (Leipzig), **228,** 364 (1965)
10. Rasaiah, J. C., Friedman, H. L.: J. Chem., Phys., **48,** 2742 (1968)
11. Rasaiah, J. C., Friedman, H. L.: J. Chem. Phys., **50,** 3965 (1969).
12. Friedman, H. L., Krishnan, C. V.: J. Solution Chem., **2,** 119 (1973)
13. Friedman, H. L., J. Solution Chem., **1,** 387, 413 (1972).
14. Friedman, H. L.: J. Solution Chem., **1,** 419 (1972)
15. Friedman, H. L., Ramanathan, P. S.: J. Phys. Chem., **74,** 3756 (1970).
16. Rasaiah, J. C., Friedman, H. L.: J. Phys. Chem., **72,** 3352 (1968).
17. Rasaiah, J. C.: J. Chem. Phys., **52,** 704 (1970).
18. Krishnan, C. V., Friedman, H. L.: J. Solution Chem., **3,** 727 (1974)
19. Wen, W. Y.: J. Solution. Chem., **2,** 253 (1973)
20. Friedman, H. L.: Journal ze Chimie Physique, [Numero Special, Oct. 75 (1969).]
21. Friedman, H. L.: ''Effects of Non-Brownian Motion" in "Structure and Transport Properties in Aqueous Solutions", Wiley, New York, 1971. R. A. Horne, editor.
22. Hwang, L. P., Krishnan, C. V., Friedman, H. L.: Chem. Phys. Lett., **20,** 391 (1973)
23. Hwang, L. P.: Ph. D. Dissertation, "Theory of NMR Relacation Probes for Solution Structure", State University of New York at Stony Brook (1973)
24. Anderson, C. F., Hwang, L. P., Friedman, H. L.: J. Chem. Phys., **64,** 2806 (1976)
25. Abragam, A.: Nuclear Magnetic Resonance (Oxford University Press, New York, 301, 302 1961)
26. Dr. R. F. Platfordnak köszönjük a w_0 adatok előzetes rendelkezésre bocsátását.
27/a Lincoln, S. F., Aprile, F., Dodgen, H. W., Hunt, J. P.: Inorg. Chem., 7, 929 (1968).
27/b Desai, A. G., Dodgen, H. W., Hunt, J. P.: J. Am. Chem. Soc., **91,** 5001 (1969).
28. McMillan, W. G., Mayer, J. E.: J. Chem. Phys., **13,** 276 (1945)
29. Friedman, H. L.: J. Chem. Phys., **32,** 1134 (1960)
30. Hankins, D., Moskowitz, J. W., Stillinger, F. H.: Chem. Phys. Lett., **4,** 527 (1970)
31. Rahman, A., Stillinger, F. H.: Jr., J. Chem. Phys., **55,** 3336 (1971), **57,** 1281 (1972)
32. Barker, J. A., Watts, R. O.: Chem. Phys. Lett., **3,** 144 (1969)
33. Popkie, H., Kistenmacher, H., Clementi, E.: J. Chem. Phys. **59,** 1325 (1970).
34. Krishnan, C. V., Friedman, H. L.: J. Phys. Chem., **78,** 1927 (1974)
35. Cassel, R. B. Wood, R. H.: J. Phys. Chem. **78,** 1924 (1974)
36. Ebeling, W., Z. Phys. Chem. (Leipzig) 225, 15 (1964). Ann. Phys. (Leipzig) **16,** 147 (1965)
37. Ebeling, W., Feistel, R.: Chem. Phys. Letters, **36,** 404 (1975).

Fordította:
Kálmán Erika

Kémiai Közlemények 49. kötet 1978 p. 247–260

GÁZ-ELEKTRONDIFFRAKCIÓS VIZSGÁLATOK AZ OSLÓI EGYETEMEN*

RAGNHILD SEIP

(Department of Chemistry, University of Oslo, Norvégia)

Érkezett 1977. április 1-én

Történelmi áttekintés

A gáz-elektrondiffrakciós molekulaszerkezet-kutatás már mintegy 45 éves múltra tekinthet vissza, és az Oslói Egyetem munkatársai a módszer úttörői között megépítették az akkori idők egyik legjobb kísérleti berendezését. Az első oslói gáz-elektrondiffrakciós készülék [1] képe az 1. ábrán látható. Ezt a berendezést használták az első szerkezet-meghatározásokban [2, 3]. A kísérleti technika fejlődésében különleges jelentősége volt az ún. forgó szektor bevezetésének, amit TRENDELENBURG [4], DEBYE [5] és FINBAK [6] egymástól függetlenül, lényegében egyidőben javasolt.

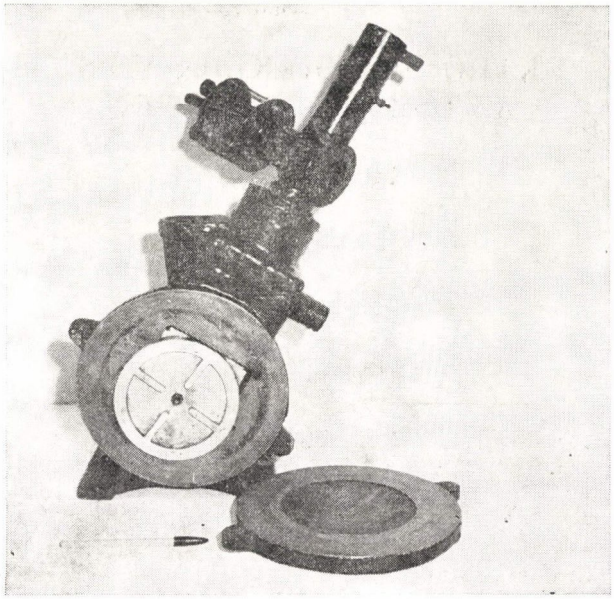
A FINBAK által épített és sok technikai újdonságot tartalmazó berendezést [7] 1940-től 1953-ig használták Oslóban. A készülék képét a 2. ábra mutatja be. Ezen a berendezésen végezték többek között azokat a kísérleteket, amelyek alapján egyértelműen bizonyítani lehetett konformációs egyensúlyok létezését [8]. Részben ezekért a vizsgálatokért ítélték oda ODD HASSELnek a kémiai Nobel-díjat 1969-ben.

1953-ban lépett működésbe az ún. Osló-berendezés [9], amelyet a 3. ábra képe mutat be. Ebben a készülékben elődjének sok részletét megtartották. A legfontosabb változtatás az volt, hogy lehetőséget teremtettek a fúvóka-fotolemez távolság változtatására a fotolemezeket tartalmazó kazetta függőleges irányú mozgatásával. Ily módon az új berendezésben sikerült kísérleti adatokat nyerni egészen $s = 60$ Å^{-1}-ig**, míg a korábbi kísérletekben alig jutottak túl $s = 20$ Å^{-1}-nél. Ezt a berendezést ma is hatékonyan alkalmazzák és sok más helyen épült készülék számára is példaként szolgált.

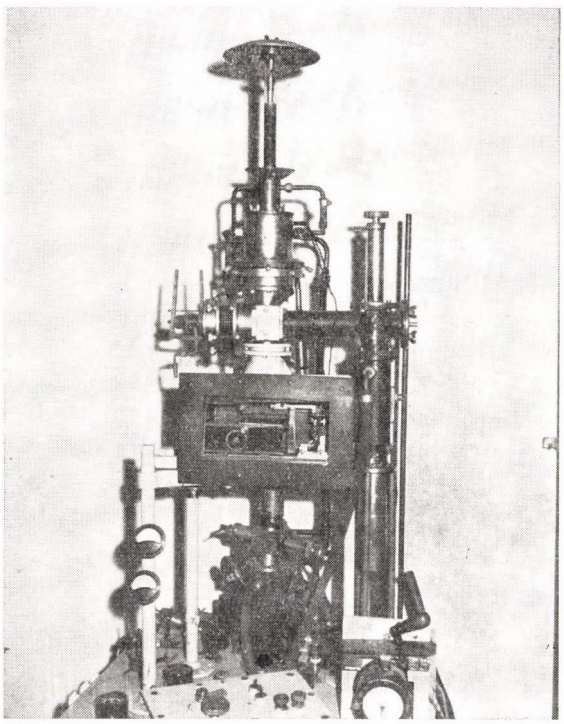
Az utóbbi 8 évben sok kevésbé különleges kísérleti igényű vizsgálatban a kereskedelmi forgalomban kapható Balzers gyártmányú KD-G2 gáz-elektrondiffrakciós berendezést alkalmaztuk. Különleges kísérletek céljából ehhez a berendezéshez új elpárologtató rendszereket építettünk. Ezek közül az egyik

* Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetében 1976. október 8-án elhangzott előadás nyomán.

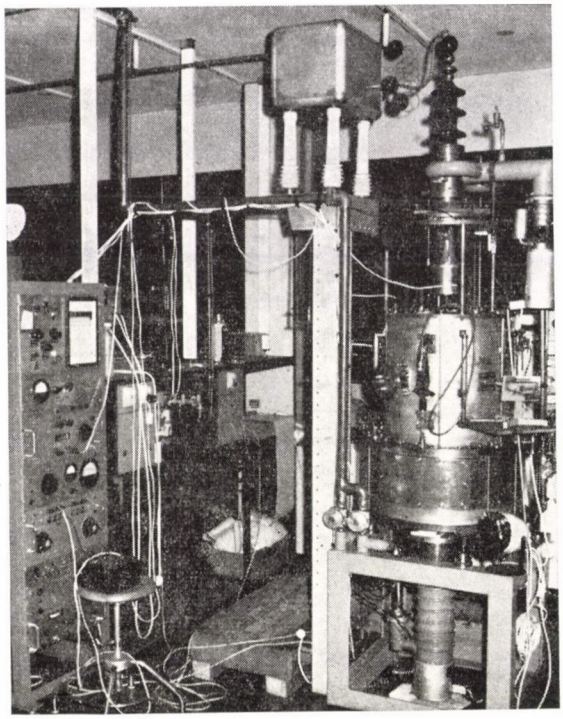
** $s = (4\pi/\lambda) \sin \vartheta/2$, λ az elektronhullámhossz, ϑ a szórási szög.



1. ábra. A legrégibb gáz-elektrondiffrakciós berendezés, amelyet 1940-ig használtak. Az elektronforrás gáz-kisülési cső volt, amely a képen nem látható



2. ábra. Az első oslói forgó szektoros elektrondiffrakciós berendezés

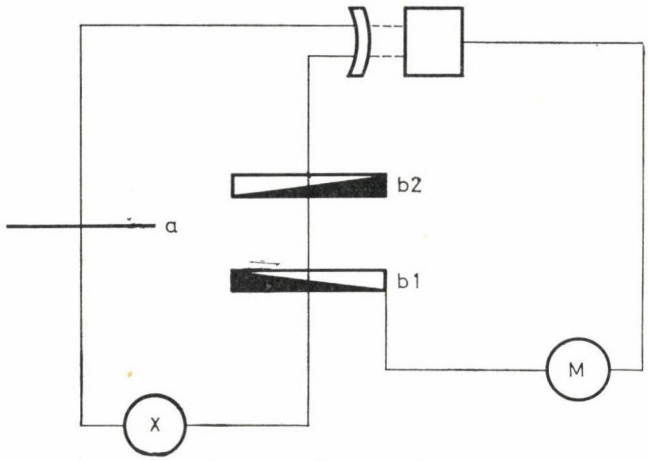


3. ábra. Az 1953 óta használatban levő ún. „Osló-készülék"

leghasznosabb az ún. „reakció-fúvóka", amelyet eredetileg BASTIANSEN szerkesztett a butadién és bróm reakciójának tanulmányozására. Ennek a rendszernek két gázbevezetője van, amelyek közvetlenül a fúvóka nyílása előtti kis kamrában futnak össze. Ez utóbbi 400 °C-ra hevíthető. Ezt a fúvóka rendszert alkalmaztuk kalibrációs feladatok megoldására is, mivel segítségével két vegyületről párhuzamosan lehet elektrondiffrakciós felvételeket készíteni. Ily módon az elektronhullámhossz bizonytalansága kiküszöbölhető. Mivel ez a fúvóka rendszer különböző hőmérsékletekre hevíthető, elsősorban ezt alkalmaztuk konformációs analízisekben is.

Az adatfeldolgozás és a stabilitás ellenőrzése

Az elektrondiffrakciós felvételek feketedéseloszlásának meghatározására két denzitométerünk (fotométer) van. A régebbi, Intézetünkben épült integráló berendezés, az adatokat lyukszalagon adja. Az újabb Joyce—Loebl gyártmányú készülék egyik előnye, hogy kettős sugár elven alapszik (4. ábra), ami kiküszöböli a feszültségingadozás hatását. A fényforrásból származó fény két sugárra oszlik. Az egyik a fotolemezen megy keresztül, a másik pedig

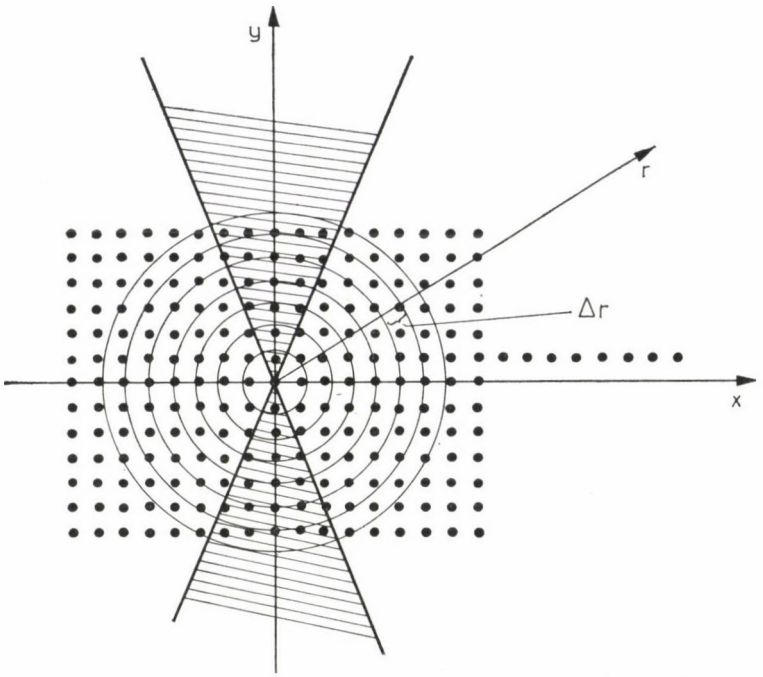


4. ábra. A Joyce—Loebl-fotométerben alkalmazott kettős sugár elve
a — fotolemez, b — optikai hasáb (b2 — állítható)

optikai hasábon, amelynek optikai áteresztése lineárisan változik. Az optikai hasáb (minden egyes mérési pontban) abba a helyzetbe kerül, amelynek optikai áteresztése a lemez kiválasztott pontjáéval azonos. Így az optikai hasáb helyzete megadja a lemez feketedésének mértékét. A denzitométerhez különböző optikai hasábok tartoznak, amelyek különböző feketedés-tartományokban használhatók. A fotolemez feketedésének megfelelően választjuk ki a megfelelő optikai hasábot.

Az elektrondiffrakciós felvételek fotometrálása során a fotolemezt rendszerint forgatják vagy oszcillálják a diffrakciós kép középpontja körül. Ehelyett esetünkben egymással párhuzamos és egyenlő távolságra levő vonalak mentén fotometrálunk. Gondosan tanulmányoztuk a különböző körülmények hatását, amit itt nem részletezek, és az optimális feltételeket választottuk ki. Érdekes azonban megjegyezni, hogy a körülmények elég széles tartományú változtatása még alig van hatással az eredményekre. Részletesebben itt csak egyetlen körülmény hatásával foglalkozom.

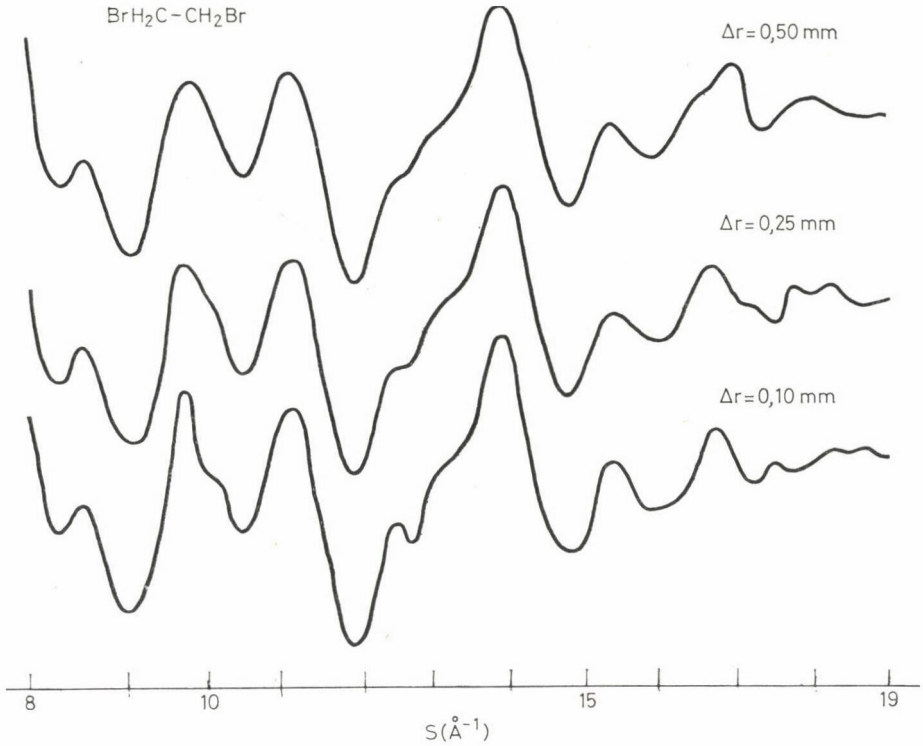
Mivel a Joyce—Loebl-denzitométer az adatokat xy koordinátarendszerben szolgáltatja, azokat át kell alakítani úgy, hogy a feketedésértékeket a diffrakciós kép középpontjától mért távolság függvényében fejezhessük ki. Az eljárást az 5. ábra illusztrálja. A bevonalkázott területre eső pontokat nem használjuk fel. Az összes többi pontot, amely r és $r + \Delta r$ közé esik, átlagoljuk. Az olyan értékeket azonban, amelyek bizonyos megadott határnál jobban eltérnek a többitől, nem vesszük figyelembe. Mindezt természetesen számítógépen programmal végezzük, és ily módon a program gondoskodik arról, hogy az emulzióhibák, porszemek, karcolások stb. hatását kiküszöböljük. Δr értékét a felhasználó választja meg, az leggyakrabban 0,5 mm. Egyes esetekben azonban, amikor a diffrakciós gyűrűk nagyon közel vannak egy-



5. ábra. Illusztráció az *xy* koordinátarendszerben kapott feketedéseloszlási adatok átalakításához

máshoz, ez az érték is túl nagynak bizonyult. Idevonatkozó példaként az 1,2-dibrómetán vizsgálatát [12] említem meg. Az *anti* konformerben a Br. . . Br atomtávolság különösen nagy és ennek megfelelően közeleső, meglehetősen éles (szilárd mintákéhoz hasonló) gyűrűket okoz a diffrakciós képen. A 6. ábrán bemutatjuk azokat az intenzitáseloszlásokat (*s* függvényében), amelyeket különböző Δr értékek alkalmazásával kaptunk. Jól látható, hogy egyes részletek a nagyobb Δr alkalmazása esetén elmosódnak. Mivel éppen ezek a kisebb jellegzetességek származhatnak az *anti* forma Br . . . Br kölcsönhatásától, Δr megválasztásának ebben az esetben a konformációs arányok megállapítása szempontjából is nagy jelentősége van.

Már említettem, hogy az ún. „reakció-fúvóka" két anyag párhuzamos vizsgálatára, tehát kalibrálásra is alkalmas. Ezzel kapcsolatban készítettünk párhuzamosan elektrondiffrakciós felvételeket benzolról és ciklohexánról [13], valamint benzolról és széndioxidról [14]. A benzol és ciklohexán összehasonlításával azért foglalkoztunk, mivel az irodalomban nagyon szórtak a ciklohexán C—C kötéshosszára vonatkozó adatok. A tokiói csoport például egy század Å-mel hosszabb C—C kötésről számolt be [15], mint a korábban publikált dolgozatok [16]. Ez azt jelezte, hogy valahol szisztematikus hiba lépett fel. Elhatároztuk, hogy a vizsgálatot Tokióban és Oslóban egymástól függetlenül megismételjük. Az eredményeket az 1. táblázatban gyűjtöttem össze.



6. ábra. A dibrómetán intenzitáseloszlásai. A kísérleti adatok átlagolására különböző Δr lépésközöket alkalmaztunk a fotolemezen

1. táblázat

A ciklohexán, a benzol és a széndioxid szén—szén, illetve C=O kötésének hossza

	Oslo	Tokió
Ciklohexán*	1,533±0,002 Å	1,535±0,002 Å
Standard C_6H_6	1,3979 Å	
Standard CO_2		1,1646 Å
C_6H_6	1,3975 Å	
CO_2	1,1646 Å	

* A ciklohexánra vonatkozó korábbi eredmények: r(C—C) = 1,528 — 1,541 Å

A benzol C—C kötésének hosszát 1,3979 Å-nek állapítottuk meg, ami jól egyezett a benzol és széndioxid összehasonlításával kapott eredménnyel (r(C—C) = 1,3974 Å); standardként a széndioxid kötéstávolságát, r(C—C) = = 1,1646 Å, használtuk.

Válogatott eredmények

Az Oslói Elektrondiffrakciós Csoport viszonylag nagy, és kutatási tevékenysége több területet is átfog [17]. Az elmúlt években a konformációs analízist tekintettük egyik legfontosabb feladatunknak. Így például KVESETH tanulmányozta helyettesített etánok konformációs viszonyait. Ebben a munkában elsősorban azt szeretnénk felderíteni, hogy az *anti* és *gauche* konformerek közötti egyensúlyt hogyan befolyásolják a különböző szubsztituensek és a köztük levő távolság. Az elektrondiffrakciós szerkezetanalízist egyes esetekben *ab initio* kvantumkémiai számítások egészítették ki. Az 1,2-diklóretán elektrondiffrakciós kísérleteit öt különböző hőmérsékleten végeztük el és minden esetben meghatároztuk az *anti* és *gauche* konformer arányát. Az így kapott eredményekből meghatároztuk az

$$anti \rightleftarrows gauche$$

konformációs egyensúly ΔE és ΔS termodinamikai jellemzőit. A K egyensúlyi állandó kifejezésének megfelelően

$$K = \frac{n_g}{n_a} = e^{-(\Delta E - T\Delta S)/RT},$$

ahol n_g és n_a a *gauche* és *anti* konformer százalékos mennyisége. A fenti egyenlet felírható az alábbi módon:

$$R \ln (n_a/n_g) = \frac{\Delta E}{T} - \Delta S.$$

Ha ΔE és ΔS konstans a vizsgálatokban szereplő hőmérsékleti tartományban, akkor az $1/T$ függvényében ábrázolt $R \ln (n_a/n_g)$ pontok egyenes mentén találhatók. Ebben az esetben ΔE-t az egyenes dőlési szöge, ΔS-t pedig az egyenes és az $R \ln (n_a/n_g)$-tengely metszéspontja határozza meg. A módszert bonyolultabb számítással is ellenőriztük, amelyben figyelembe vettük a rezgési-forgási állapotösszegeket is. A különböző hőmérsékleteken végzett kísérletekből kapott elektrondiffrakciós adatok igen megbízható termodinamikai mennyiségeket szolgáltattak. Néhány eredményt az 1. táblázatban gyűjtöttünk össze. Ezek alapján megállapíthatjuk, hogy az *anti* forma előnyösebb olyankor, amikor a rövid központi kötés miatt a *gauche* formában térbeli taszítások lépnek fel. A klóretanol gőzében a *gauche* forma az uralkodó, amit az intramolekuláris hidrogénhíd kialakulásával magyarázhatunk. A difluoretánban az elméleti számítások az *anti* formát jelezték uralkodónak. Az energiakülönbség azonban kicsi, és az a tény, hogy a kísérleti adatok szerint a *gauche*

2. táblázat

Szubsztituált etánszármazékok és a tetrametil-diklórszilán konformációs viszonyai

Molekula	Elektrondiffrakció				Ab initio számítások		
	stabilisabb konformer	ΔE (kcal/mol) $E_g - E_a$	ΔS cal/mól · fok	$\Phi(°)$	stabilisabb konformer	ΔE (kcal/mól) $E_g - E_a$	$\Phi(°)$
FH_2C-CH_2F [20, 21]	*gauche*	$\sim -1{,}0$ $< -1{,}7$	1,4*	70 75	*anti*	1,32	75
ClH_2C-CH_2Cl [18, 19]	*anti*	1,05	0,90	75	*anti*	2,4	79
BrH_2C-CH_2Br [12]	*anti*	2,1	1,36	73			
$(CN)H_2C-CH_2(CN)$ [22]	*anti*	$\sim 1{,}0$	1,4*		*anti*	0,40	67
$(OH)H_2C-CH_2Cl$ [23]	*gauche*	$-2{,}4$	2,8	67			
$Cl(CH_3)_2Si-Si(CH_3)_2Cl$ [24]	*gauche***	< 0	1,4*	72			

* Elfogadva
** Lásd a 8. oldal lábjegyzete

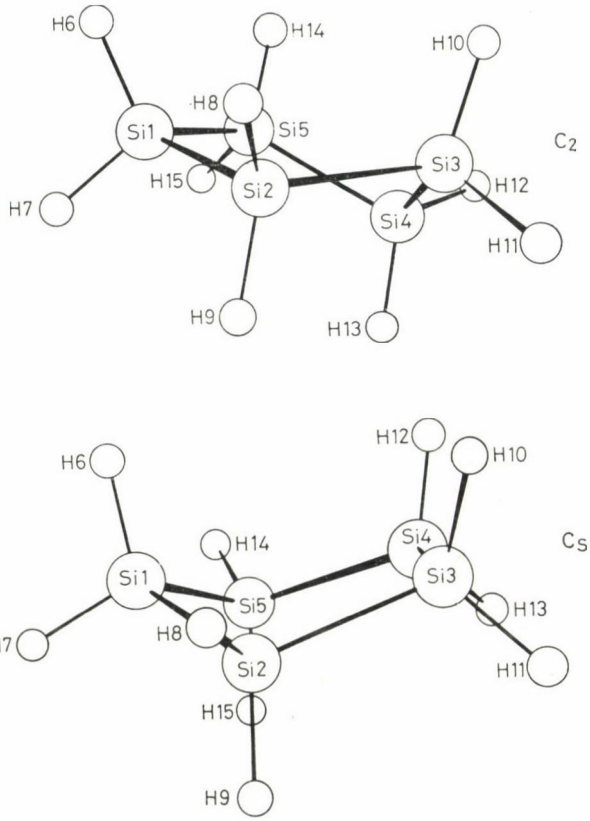
forma stabilisabb, arra utalhat, hogy az elektronkorreláció figyelmen kívül hagyása az elméleti számításokban itt jelentős hibát okoz. A klórszármazék *gauche* formájára az elméleti számítás túl nagy energiát ad, bár az elektrondiffrakciós értéktől kisebb az eltérés. Ennek oka valószínűleg ugyanaz, mint a fluórszármazék esetében. A kísérleti és elméleti adatok között a dicián-etánra a legjobb az egyezés. Feltételezhető, hogy a két konformer korrelációs energiája ebben az esetben csak kicsit tér el egymástól. A dicián-etánra vonatkozó elektrondiffrakciós eredmények még csak előzetes adatok, különösen ami a *gauche* forma mennyiségét illeti. Ugyancsak befejezetlen még a 2. táblázatban szereplő szilíciumvegyület szerkezetvizsgálata. Az már egyértelműen kiderült, hogy a *gauche* az uralkodó forma, de az *anti* forma mennyiségét nagyon nehéz megállapítani a molekula bonyolultsága miatt *

Telített ötös gyűrűk konformációs viszonyaival is sokat foglalkoztak csoportunkban. Smith és Seip tanulmányozta a ciklopentaszilán szerkezetét [25]. Ez volt az első gyűrűs szilíciumvegyület, amely csak szilícium- és hidrogénatomokból áll [26, 27]. Az elektrondiffrakciós adatok szerint a gyűrű nemsíkbeli. A gyűrűvetődés a ciklopentánéhoz [28] hasonló mértékű, az átlagos kötésszögek $<$Si—Si—Si $= 104{,}2°$, illetve $<$C—C—C $= 104{,}5°$. Mind a C_S, mind pedig a C_2 szimmetriájú modellel jól lehetett reprodukálni a kísérleti adatokat. A két konformer modelljét a 7. ábra mutatja be. Az elméleti radiális eloszlások alig különböznek egymástól, és összehasonlításuk nem nyújt segítséget a két konformer közötti választásban. Az idevonatkozó különbséggörbék, amelyek a 8. ábrán láthatók, nem térnek el (észrevehetően) egymástól. Mindez teljes összhangban van a spektroszkópiai vizsgálatok eredményeivel,

* A jelen előadás óta kiderült, hogy a vizsgált minta kis mennyiségű $AlCl_3$-t tartalmazott, ami más halogén-homológok keletkezését katalizálja. Így a jelenleg rendelkezésre álló adatok alapján a *gauche/anti* arány meghatározása nagyon bizonytalan.

amelyek szerint a ciklopentaszilán dinamikus pszeudorotációt végez. Ezt a jelenséget más ötös gyűrűkben is megfigyelték [29].

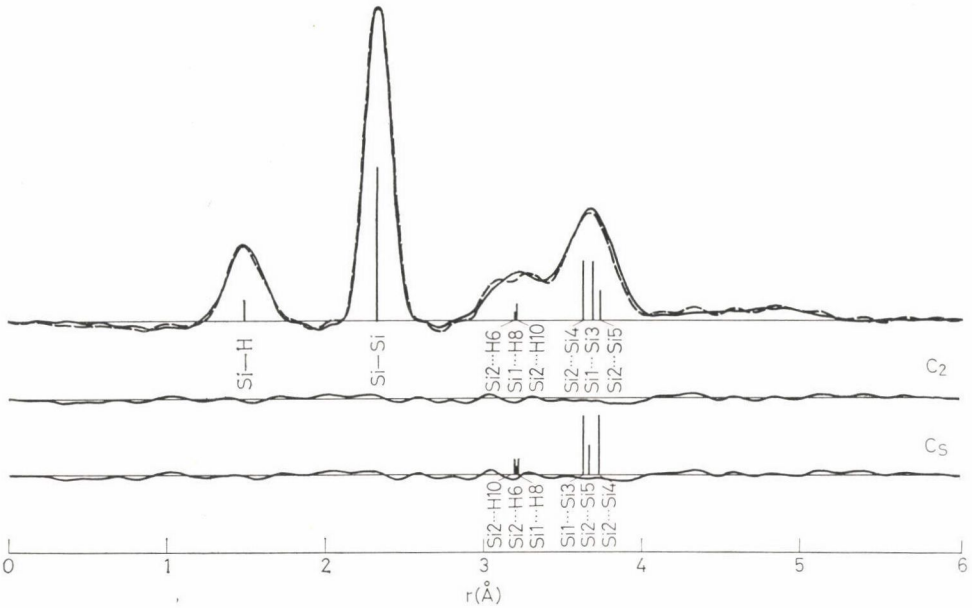
A magános elektronpárok konformációs hatásainak tanulmányozása céljából foglalkozik ASTRUP éterek szerkezetanalízisével. Halogénezett metiléterekben a halogénatom *gauche*-helyzetű a C—O—C-lánchoz képest [30]. Ezt a 9a. ábra illusztrálja. Ettől eltérően, a halogénezett propánokban, ame-



7. ábra. Az Si_5H_{10}-molekula C_2 és C_S modellje

lyek nagy sorozatát STÖLEVIK és munkatársai vizsgálták [31], rendszerint konformerek keveréke van jelen. A kétféle típusú molekulák eltérő viselkedését az oxigénatom magános elektronpárjainak hatásával magyarázták. *Gauche* formát állapítottak meg több oxigént tartalmazó molekulákban is (pl. dimetoximetán) [32]. Úgy tűnik, hogy ebben az esetben a *gauche* formát az 1,4 CH...O kölcsönhatások stabilizálják (vö. 9b ábra). Az analóg *n*-pentánban a konformerek keveréke valósul meg [33]. A dipropil-éterben [34] szintén létrejöhetnek 1,4 CH...O kölcsönhatások. A 10. ábra ennek a rendszernek a radiális eloszlását, pontosabban annak nagyobb *r*-értékekhez tartozó (konformációra

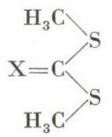
érzékeny) részét mutatja be néhány modell esetére. A legfelső eloszlás a kísérleti. Látható, hogy a várt *gaag* forma egyedül nem elégséges a kísérleti adatok reprodukálására. Az *aaag* konformáció az egyetlen, amely egyedül is képes valamennyire jó egyezést adni a kísérleti adatokkal. A legjobb egyezést olyan modell-keverékkel sikerült elérni, amelyben egyharmadnyi *aaaa* és kétharmadnyi *gaag* forma van jelen. Ennek alapján a dipropil-éterben nem tapasztalható az 1,4 CH...O kölcsönhatásnak olyan stabilizáló szerepe mint azt más



8. ábra. A ciklopentaszilán kísérleti (— — —) és elméleti (———) radiális eloszlása és a különbséggörbék

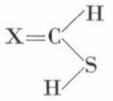
rendszerekben tapasztalták. Magmágneses-rezonancia spektroszkópiai vizsgálatok [35] is alátámasztották azt a megfigyelést, amely szerint a monoéterek konformációs tulajdonságai különböznek az olyan molekulákétól, amelyekben egynél több oxigénatom található.

Szerkezeti kémiai érdeklődésünk további példája a következő vegyületsorozat:



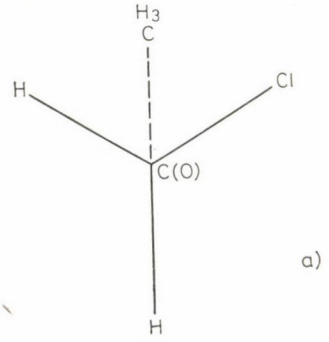
ahol X = CH_2 [36], O [37], S [38]. A legvalószínűbb konformációkat a 11. ábra mutatja be. Az X = S és O vegyületek gőzében csak *syn-syn* (I) konformációjú molekulákat találtak, míg a metilénszármazék esetében három konfor-

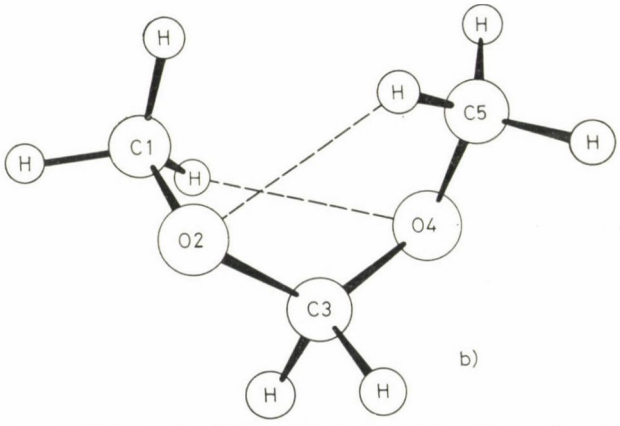
mer keveréke van jelen, I, II és III, közülük a II a legnagyobb mennyiségben. Ezek az eredmények összhangban vannak az



$X=CH_2$, O

molekulákra végzett *ab initio* kvantumkémiai számítások előzetes eredményeivel, amelyek szerint az oxigénszármazékban a C—S kötés nagyobb mértékben kettős kötés jellegű, mint a metilénszármazékban. Ennek megfelelően az elektrondiffrakcióval vizsgált molekulákban különböző hosszúságúnak vár-

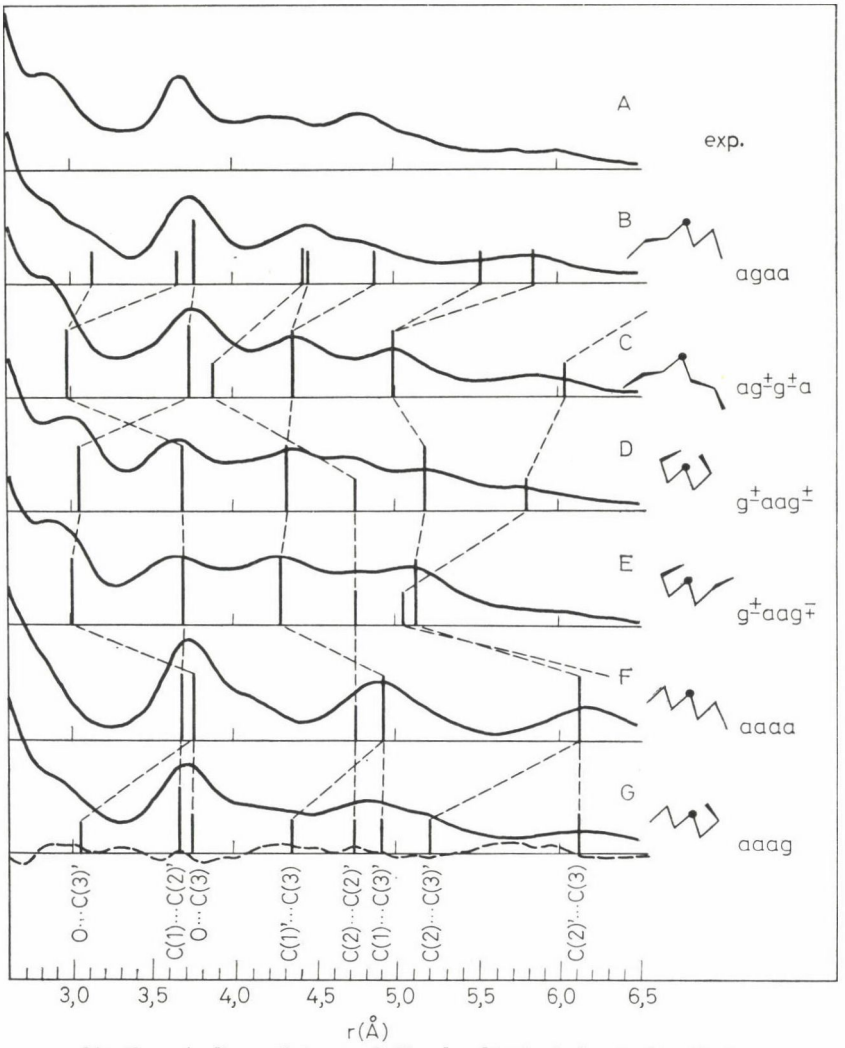




9a. ábra. A $ClCH_2—O—CH_3$-molekula legstabilisabb konformációja
9b. ábra. A dimetoxi-metán-molekula legstabilisabb konformációja

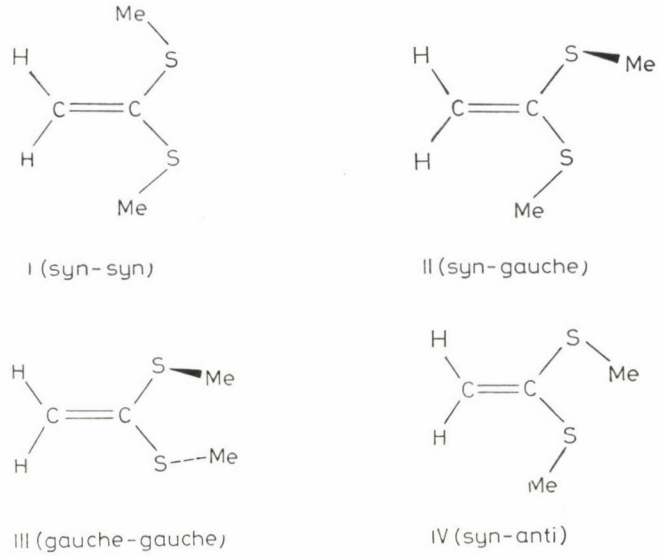
nánk a C—S kötéseket, de a kísérleti hibahatáron belül ilyen különbséget nem észleltek.

Befejezésül két példát említek meg a budapesti és oslói csoport együttműködéséből. Az egyik a di(*terc*-butil)-diazabutadién, $(CH_3)_3C—N=CH—CH=$ $=N—C(CH_3)_3$, konformációs analízise [39]. A központi kötés körüli forgási

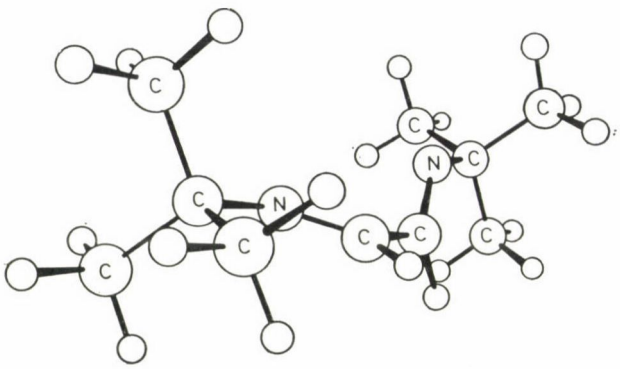


10. ábra. A dipropil-éter radiális eloszlásainak forgás-függő része

formákat tekintve a molekulák többségét *gauche* konformációjúnak találtuk (ez a forma az *anti* formához képest 115°-os elfordulással jön létre, l. 12. ábra). Kisebb mennyiségben *anti* formájú molekulák is vannak a gőzben. A kettős kötések körül *transz* elrendeződés valósul meg. A C—N egyes kötések körüli elrendeződést az jellemzi, hogy a C=N kettős kötés és a hozzá kapcsolódó *terc*-butil-csoport egyik C—C kötése egymást fedi. Másik példám a fluorszulfonsav-metilészter széles körű nemzetközi együttműködésen alapuló elektrondiffrakciós, mikrohullámú spektroszkópiai és kvantumkémiai vizsgálata [40].



11. ábra. A $H_2C{=}C(SCH_3)_2$-molekula lehetséges konformációi



12. ábra. A $(CH_3)_3C{-}N{=}CH{-}CH{=}N{-}C(CH_3)_3$-molekula *gauche* konformációja

Összefoglalás

Ismertetjük az Oslói Egyetemen folyó gáz-elektrondiffrakciós kutatásokban használt korábbi és jelenlegi kísérleti technikát. Tárgyaljuk a kísérleti adatgyűjtés pontosságának néhány problémáját. Az Oslói Egyetemen folyó elektrondiffrakciós molekulaszerkezet- kutatásokból példaként néhány vegyület konformációs analízisének eredményeit mutatjuk be.

Summary

Previous and current experimental equipment for gas electron diffraction studies at the University of Oslo are described. Some problems connected to the accuracy in the data recording are discussed. Results from conformational analyses of some molecules are reported as examples of the recent research in the Oslo gas electron diffraction group.

IRODALOM

1. Laszlo, H. de: Proc. Roy. Soc., London, Ser. A, **146,** 672 (1934)
2. Finbak, Chr., Hassel, O.: Z. phys. Chem. (B) **36,** 301 (1937)
3. Hveding, J. A., Strömme, L. C.: Tidsskrift for kjemi og bergvesen, **6,** (1937)
4. Trendelenburg, F.: Wiss. Weröffentl. Siemens-Konzern **13** 48 (1933)
5. Debye, P. P.: Physik Z. **40** 404 (1949)
6. Finbak, Chr.: Avhanld. Norske Vitenskaps-Akad. Oslo, I Mat.-Naturv. klasse (1937) no. 13
7. Finbak, Chr., Hassel, O., Ottar, B.: Arch. Math. Naturvidenskap XLIV (1941) no. 13
8. Hassel, O., Viervoll, H.: Acta Chem. Scand. **1,** 149 (1947)
9. Bastiansen, O., Hassel, O., Risberg, E.: Acta Chem. Scand. **9,** 232 (1955)
10. Zeil, W., Haase, J., Wegmann, L.: Z. Instrumentenk. **74,** 84 (1966)
11. Bastiansen, O., Graber, R., Wegmann, L.: Balzer's High Vacuum Report, **25,** 1 (1969)
12. Kveseth, K., Fernholt, L.: közlésre előkészítve.
13. Bastiansen, O., Fernholt, L., Seip, H. M., Kambara, H., Kuchitsu, K.: J. Mol. Structure **18,** 163 (1973)
14. Fernholt, L., Seip, R.: Annual Report of the Oslo Electron Diffraction Group, 1972, 1973
15. Yokozeki, A., Kuchitsu, K.: Bull. Chem. Soc. Jap. **44,** 1783, 2352, 1356 (1971)
16. Geise, H. J., Buys, H. R., Mijlhoff, F. C.: J. Mol. Structure **9,** 447 (1971)
17. Annual Report of the Oslo Electron Diffraction Group (1975)
18. Kveseth, K.: Acta Chem. Scand. A **28,** 482 (1974)
19. Kveseth, K.: Acta Chem. Scand. A **29,** 307 (1975)
20. Brunvoll, J.: Thesis, Trondheim (1962)
21. van Schaick, E. J. M., Geise, H. J., Mijlhoff, F. C., Renes, G.: J. Mol. Structure **16,** 23 (1973)
22. Kveseth, K., Fernholt, L.: közlésre előkészítve
23. Almenningen, A., Fernholt, L., Kveseth, K.: közlésre előkészítve
24. Kveseth, K.: közlésre előkészítve
25. Smith, Z., Seip, H. M., Hengge, E.: Acta Chem. Scand. A. Sajtó alatt
26. Hengge, E., Bauer, G.: Monatsch. Chem. **106,** 503. (1975)
27. Höfler, F., Bauer, G., Hengge, E.: Spectrochim. Acta, Sajtó alatt
28. Adams, W. J., Geise, H. J., Bartell, L. S.: J. Am. Chem. Soc. **92,** 5013 (1970)
29. Bastiansen, O., Seip, H. M., Boggs, J. E.: in Dunitz, J. D. and Ibers, J. A., eds. Perspectives in Structural Chemistry IV (1971) 60
30. Astrup, E. E., Aomar, A. M.: Acta Chem. Scand. A **30,** 289 (1976)
31. Farup, P. E., Stölevik, R.: Acta Chem. Scand. A **28,** 680 (1974)
32. Astrup, E. E.: Acta Chem. Scand. **27,** 3271 (1973)
33. Bartell, L. S., Kohl, D. A.: J. Chem. Phys. **39,** 3097 (1963)
34. Astrup, E. E.: Acta Chem. Scand. Sajtó alatt
35. Dale, J., Greig, D. G. T.: Acta Chem. Scand. B **28,** 697 (1974)
36. Jandal, P., Seip, H. M., Torgrimsen, T.: J. Mol. Structure **32,** 369 (1976)
37. Seip, H. M., Auberg, E.: közlésre előkészítve
38. Almenningen, A., Fernholt, L., Seip, H. M., Henriksen, L.: Acta Chem. Scand. A **28,** 1037 (1974)
39. Hargittai, I., Seip, R.: Acta Chem. Scand. A**30** (1976) 540; Seip R., Hargittai, I.: Magy. Kém. Foly., **82,** 507 (1976)
40. Hargittai, I., Seip, R., Nair, K. P. R., Britt, Ch. O., Boggs, J. E., Cyvin, B. N.: J. Mol. Structure, **39,** 1 (1977)

Fordította:
Hargittai István

Kémiai Közlemények 49. kötet 1978 p. 261—273

A HÁROMVEGYÉRTÉKŰ BÓR NÉHÁNY VEGYÜLETÉNEK ELEKTRONDIFFRAKCIÓVAL MEGHATÁROZOTT MOLEKULASZERKEZETE GŐZFÁZISBAN*

GRETE GUNDERSEN

Cand. real.

(Department of Chemistry, University of Oslo, Blindern, Oslo 3, Norvégia)

Érkezett: 1977. április 1-én

Ismeretes, hogy a bór sok vonatkozásban hasonlít a periódusos rendszer IV. oszlopába tartozó szilíciumhoz, annak ellenére, hogy vegyületeik képlete különböző. A bóratomnak négy kis energiájú kötőpályája, de csak három vegyértékelektronja van, ezért igen hajlamos ún. többcentrumú („elektronhiányos") kötésrendszer kialakítására. Ezzel függ össze a háromvegyértékű bóratom elektronpár-akceptor (Lewis-sav) jellege is. Ez az elektrofil jelleg a bórvegyületek egyik legjellemzőbb sajátossága. Koordinatív telítettséget érhetnek el például Lewis-bázisokkal történő komplexképzés, vagy asszociáció révén. Ilyenkor közel tetraéderes elrendeződésben egy negyedik kötés alakul ki, ami az eredetileg síkbeli felépítésű bórmolekulák jelentős rehibridizációjával is együtt jár.

A koordinatív telítetlenség megszűnhet intramolekuláris datív π-kötés kialakulása révén is, amelynek során a szubsztituens elektronjai a bóratom üres $2p_z$ pályájával létesítenek π-kötést. Sok esetben ez a mechanizmus kedvezőbb, mint az asszociáció. Ennek elsősorban a bóratom kis mérete az oka. A térgátlás növekedése miatt ugyanis nehezen tud négy ligandumot felvenni. A térgátlás lehet az egyik oka annak is, hogy a bórvegyületek Lewis-sav erőssége viszonylag kicsi. A gyenge akceptor jelleget azonban általában a B—X kötések részleges kettőskötés jellegének tulajdonítják, hasonlóan a sok esetben tapasztalt kis dipólusmomentumhoz, vagy a magas forgási gátakhoz.

A szerkezetvizsgálatok eredményeitől azt reméljük, hogy hozzájárulnak a kötésviszonyok és ezen keresztül a háromvegyértékű bóratomot tartalmazó vegyületek kémiai viselkedésének megértéséhez. Ezért foglalkozunk immár évek óta az Oslói Elektrondiffrakciós Csoportban olyan bórvegyületek gázfázisú molekulaszerkezetének felderítésével, amelyekben feltételezzük, hogy a ligandumoktól a bóratom felé π-elektronos viszontkoordináció alakul ki. Ebben a dolgozatban ennek a munkának csupán egy részéről számolok be,

* Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetében 1976. október 8-án elhangzott előadás nyomán.

1. táblázat

„A π-kötés tanulmányozása a háromvegyértékű bór vegyületeiben elektrondiffrakcióval" című témában szereplő vegyületek egy része

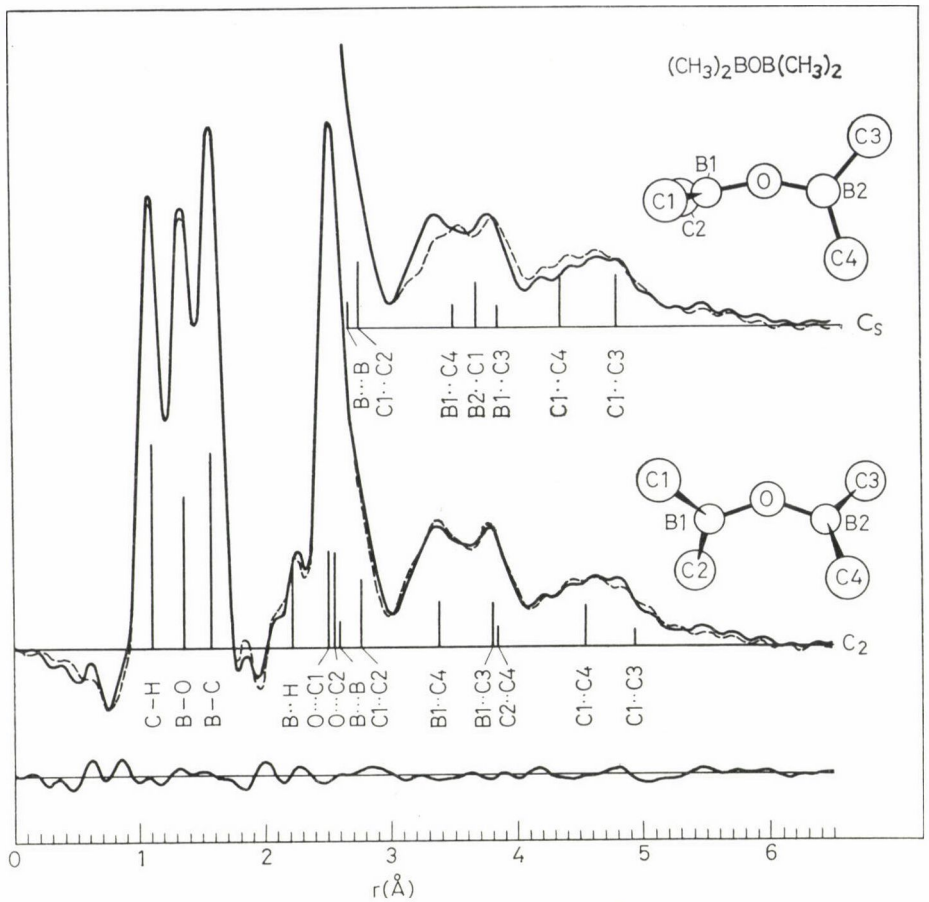
$(CH_3)_2B-NH-B(CH_3)_2$*	$(CH_3)_2B-O-B(CH_3)_2$ [2]	$(CH_3)_2B-S-B(CH_3)_2$*
$(CH_3)_2B-NHCH_3$** [1]	$(CH_3)_2B-OCH_3$** [3]	$(CH_3)_2B-SCH_3$ [5]
$CH_3B(-NHCH_3)_2$** [1]	$CH_3B(-OCH_3)_2$*	$CH_3B(-SCH_3)_2$ [6]
$B(-NHCH_3)_3$** [1]	$B(-OCH_3)_3$ [4]	$B(-SCH_3)_3$ [7]

* Tervezett vizsgálat
** Előzetes eredmények

és elsősorban a $(CH_3)_2BXB(CH_3)_2$, valamint a $(CH_3)_{3-n}B(XCH_3)_n$, $n=1, 2, 3$ általános képletű vegyületek vizsgálatában kapott eredményekkel foglalkozom. Az 1. táblázat összegezése szerint az X = NH és X = O izoelektronos molekulák szerkezetéről vannak már eredményeink [1—4] és ezeket a SEIP és munkatársai által vizsgált analóg kénvegyületekre vonatkozó eredményekkel [5—7] hasonlítjuk össze. Nindhárom XCH_3 típusú ligandumnak van szabad elektronpárja, és ahogyan azt az 1. táblázat is mutatja, a vizsgált vegyületekben fokozatosan változik az elektron-akceptor bóratomra jutó, feltételezhetően π-elektront donáló ligandumok száma.

A $(CH_3)_2BOB(CH_3)_2$-molekula oxigénatomjának két magános elektronpárja részt vehet a $(CH_3)_2B$-csoportok felé történő π-kötés kialakításában. Az ilyen, az oxigénatom magános elektronpárjait teljesen felhasználó kettős kötés allén-típusú szerkezethez vezet, amelynek lineáris B—O—B konfiguráció felel meg, és amelyben a két C_2B-sík által bezárt szög 90°. Rezgési spektroszkópiai vizsgálatunk valóban ilyen szerkezet kialakulását jelezte (vö. a [2]-ben közölt diszkusszióval). Ugyanakkor magmágneses rezonancia spektroszkópiai vizsgálatok szerint a molekulában kétféle $(CH_3)_2B$-csoport van, és ezek elhelyezkedése olyan, hogy maximalizálja átfedésűket az oxigénatom sp^3 hibrid-állapotú magános elektronpárjaival. Mindez egy hajlított és csavart konformációt eredményez, amelyben a metilcsoportok két egymástól erősen különböző környezetben találhatók [8]. Az elektrondiffrakciós vizsgálat szerint [2], amint azt az 1. ábra radiális eloszlása is mutatja, a C_S szimmetriájú modell kizárható. (Erre a modellre egyébként a kísérleti és számított eloszlások legjobb egyezését $<B-O-B = 159{,}5°$ esetén értük el.) Ezzel együtt tehát kizárhattuk az allén-típusú szerkezetet is, amely 180°-os B—O—B kötésszöget tartalmazó C_S szimmetriájú modellnek felel meg. A hajlított, csavart, C_2 szimmetriájú modell paramétereit viszont lehetett úgy alakítani, hogy a kísérleti és számított adatok teljes összhangban legyenek. A molekuláris intenzitások legkisebb négyzetes illesztése a következő paramétereket eredményezte:

$$r_a(B-O) = 1{,}359 \pm 0{,}004 \text{ Å}$$
$$r_a(B-C) = 1{,}573 \pm 0{,}004 \text{ Å}$$
$$<B-O-B = 144{,}4 \pm 2{,}7°,$$



1. ábra. A $(CH_3)_2BOB(CH_3)_2$-molekula C_2BOBC_2-atomvázának C_2 és C_S szimmetriájú modellje az atomok számozásával. A kísérleti radiális eloszlást az $s = 1{,}50-28{,}00$ Å^{-1} tartományban nyert intenzitásadatokból számítottuk ki az $s < 1{,}50$ Å^{-1} tartományban elméleti értékek felhasználásával. A mesterséges csillapító tényezőben alkalmazott konstans 0,0015 Å^2. A szaggatott vonalak a modellekre számított elméleti eloszlások. A legalsó görbe a C_2-modellre számított eloszlásra vonatkozó különbséggörbe. A függőleges vonalak a fontosabb atomtávolságok helyzetét jelölik

a B—O kötések körüli ellentétes irányú elfordulás szögei $38{,}2 \pm 3{,}6°$. A megadott hibák 2σ-értékek. Mivel több konformer együttes létezésének lehetőségét ebben az esetben részletesen nem tanulmányoztuk, ezt a lehetőséget nem is zárhatjuk ki. A C1...C3, C1...C4 és C2...C4 távolságokhoz tartozó közepes rezgési amplitúdókat igen nagynak találtuk. Továbbá, elhanyagoltuk a zsugorodási effektust, és ez feltehetően befolyásolta a B—O—B kötésszögek és a B—O kötések körüli forgási szög meghatározását. Ezért azt tervezzük, hogy az elektrondiffrakciós adatokat újra elemezzük majd, amikor további

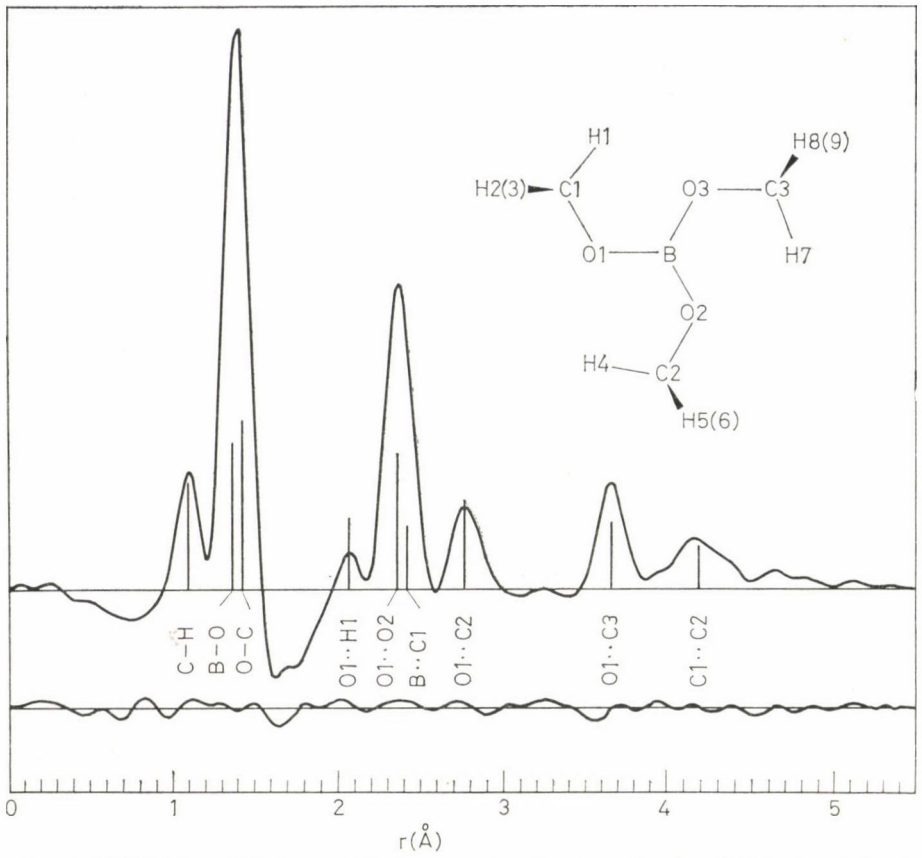
rezgési spektroszkópiai eredmények válnak hozzáférhetővé. Jerry D. ODOM és munkatársai (University of South Carolina) foglalkoznak jelenleg a $(CH_3)_2BOB(CH_3)_2$ spektroszkópiai vizsgálatával.

Az elektrondiffrakciós eredmények tehát, úgy tűnik, a magmágneses-rezonancia spektroszkópiai vizsgálat eredményeként javasolt modellel vannak összhangban, bár a $(CH_3)_2B$-csoportok elfordulását a bór—oxigén kötés körül nehéz lenne az oxigénatom sp^3 hibridállapotú magános elektronpárjaival való átfedéssel összefüggésbe hozni: ehelyett a 144°-os B—O—B kötésszög inkább azt jelzi, hogy az oxigénatom magános elektronpárjai sp^2 és sp közötti hibrid-állapotúak.

Ab initio molekulapálya számítások szerint a rokon H_2BOBH_2 molekulára a 127°-os B—O—B kötésszögű, sík konformáció az előnyös. Az általunk vizsgált tetrametil-származékban azonban az egymáshoz közelebbi ún. „belső" metilcsoportok közötti sztérikus taszítás megakadályozza a síkbeli elrendeződést és a $(CH_3)_2B$-csoportok úgy fordulnak el a B—O kötések körül, hogy a C1...C4 atomtávolság 3,84 Å körüli legyen, ami közelítően a metilcsoport van der Waals-rádiuszának kétszerese. Az *ab initio* számítások azt is megmutatták, hogy a H_2B csoportok (C_2 szimmetriájú modell kialakulását eredményező) elfordulása a B—O kötések körül a B—O—B kötésszög kinyílásával jár együtt. Ez pedig összefüggésbe hozható azzal a ténnyel, hogy a síkbelitől eltérő elrendeződésekben különféle lehetőségek alakulnak ki az oxigénatom magános elektronpárjai és a bóratom üres $2p_z$ pályái közötti átfedésre. Ily módon feltételezhetjük, hogy a $(CH_3)_2BOB(CH_3)_2$ konformációját a sztérikus effektusok és az előnyös π-elektronos átfedések egymással összefüggésben levő hatásai együttesen alakítják ki. A $(CH_3)_2BOB(CH_3)_2$-molekula kötéstávolságai jól feloldottak, amint azt az 1. ábra radiális eloszlásai és hozzárendelésük is mutatja. A B—O kötéshossz és a többi paraméter (kötéshossz és rezgési amplitúdó) közötti korrelációt kicsinek találtuk.

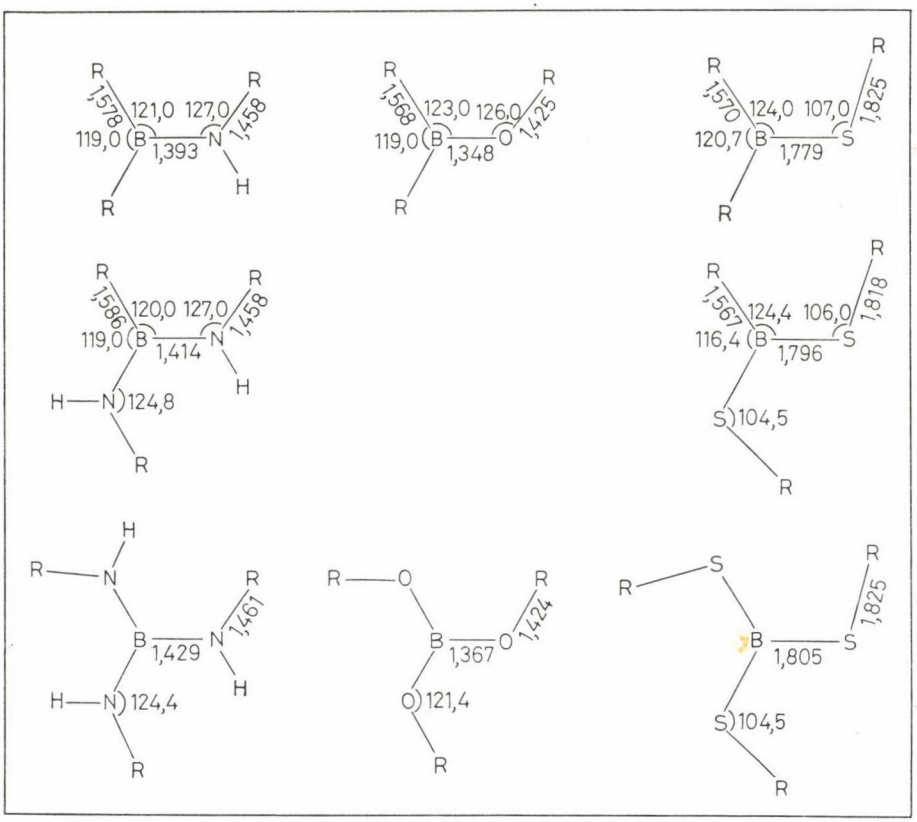
Az előbbiekkel ellentétben a $B(OCH_3)_3$-molekula elektrondiffrakciós adataiból előállított radiális eloszlás (2. ábra) szerint a B—O és O—C kötések hozzájárulása erősen átfed, így a kötéshosszak és a hozzájuk tartozó közepes rezgési amplitúdók erősen korrelálnak [4]. Ebben az esetben azonban rendelkezésre álltak a szükséges rezgési spektroszkópiai adatok, és a kísérletileg meghatározott rezgési frekvenciák alapján végzett normál koordináta analízis szolgáltatta a teljesebb elektrondiffrakciós szerkezetanalízishez szükséges információt: a közepes rezgési amplitúdókat és a geometriailag konzekvens szerkezetfinomításban felhasznált korrekciós tagokat. Ez utóbbiak felhasználása tette lehetővé a zsugorodási effektus figyelembevételét. A két kötéstávolságot,

$$r_a(B—O) = 1{,}367 \pm 0{,}004 \text{ Å}$$
$$r_a(O—C) = 1{,}424 \pm 0{,}005 \text{ Å},$$



2. ábra. A $B(OCH_3)_3$-molekula modelljében az atomok számozása és a kísérleti radiális eloszlás, amelyet az $s = 1{,}50-29{,}00$ Å^{-1} tartományban nyert intenzitásadatokból számítottunk ki az $s < 1{,}50$ Å^{-1} tartományban elméleti értékek felhasználásával. A mesterséges csillapító tényezőben alkalmazott konstans 0,0015 Å^2. A különbséggörbe olyan elméleti eloszlásra vonatkozik, amelyet a meghatározott szerkezeti paraméterek alapján számítottunk ki. A függőleges vonalak a fontosabb atomtávolságok helyzetét jelzik

bizonyos megszorításokat tartalmazó finomítási sémában határoztuk meg: a két kötéshez tartozó közepes rezgési amplitúdó eltérését rögzítettük. Síkbeli $B(OC)_3$ atomvázat tartalmazó, C_{3h} szimmetriájú modellel jól lehetett reprodukálni az elektrondiffrakciós kísérleti adatokat. Ezt mutatja a 2. ábrán a kísérleti és az említett modellre számított elméleti radiális eloszlás különbséggörbéje. A legfontosabb geometriai paramétereket a 3. ábra tartalmazza a $(CH_3)_2BOCH_3$-molekulára kapott előzetes adatokkal együtt. Ez utóbbiak síkbeli modellre vonatkoznak és a kötésekhez tartozó közepes rezgési amplitúdók közül: $l(B-O) = 0{,}046$ Å és $l(O-C) = 0{,}044$ Å [3]. A továbbiakban a $(CH_3)_2BOB(CH_3)_2$-molekulára vonatkozó eredményeket nem használjuk fel az adatok összehasonlításában, mivel a megfelelő nitrogén- és kén-analógokat még nem vizsgáltuk, továbbá nincsenek adatok annak a molekulának a



3. ábra. Az $R_{3-n}B(XR)_n$, $n = 1, 2, 3$, molekulák végleges, illetve, előzetes szerkezeti paraméterei (a hivatkozásokat lásd a 1. táblázatban), R = CH_3 és X = NH, O vagy S. A távolságokat Å-ben, a szögeket fokban adtuk meg, a szórások 0,002—0,005 Å között vannak, kivéve az X = S és $n = 2$ esetét, amikor 0,006—0,010 Å. A szögek szórása 0,3—1,4°. A síkbeli elrendezéstől való eltéréssel kapcsolatban a megjegyzéseket lásd a szövegben

szerkezetéről sem, amelyben két szomszédos B—O kötés található: $CH_3B(OCH_3)_2$. Ezzel kapcsolatban viszont érdekes megjegyezni, hogy a H_2BOBH_2, H_2BOH és $HB(OH)_2$ molekulára végzett *ab initio* számítások szerint [9] az utóbbiban a B—O kötés alig valamivel rövidebb, mint a H_2BOBH_2-ben és hosszabb, mint a H_2BOH-ban. Ha ezekből az eredményekből a megfelelő metilszármazékok szerkezetére következtetni lehet, akkor a $CH_3B(OCH_3)_2$-ben a B—O kötés hosszát a $(CH_3)_2BOCH_3$ és a $B(OCH_3)_3$ molekulákban meghatározottak közöttinek várhatjuk.

A mono(metil amino)-dimetilborán, $(CH_3)_2BNHCH_3$, bisz(metil amino)-metilborán, $CH_3B(NHCH_3)_2$ és trisz(metil amino)-borán, $B(NHCH_3)_3$ néhány fontos, előzetesen meghatározott szerkezeti paraméterét a 3. ábrán mutatjuk be. A szerkezeti paraméterek végleges meghatározásához meg kell várnunk a normál koordináta analízisek eredményeit, amelyek felvilágosítást adnak a

közepes rezgési amplitúdókról és a molekularezgések miatt szükséges korrekciókról. Az előzetes eredményeket úgy kaptuk, hogy az egymással erősen átfedő hozzájárulást adó B—N és N—C kötés közepes rezgési amplitúdóját 0,046, ill. 0,044 Å-nek fogadtuk el. Az aminócsoportok három kötését síkbelinek tételeztük fel, összhangban más amino-boránok szerkezetével. A trisz (metil amino)-boránban a $B(NHC)_3$ atomváz eltérését a síkbelitől, vagyis a Φ(C—N—B—N) szöget 15°-nál kisebbnek találtuk, ami azt jelzi, hogy ebben a molekulában a síkbelitől való eltérés jóval kisebb, mint a trisz(dimetil-amino)-boránban, ahol a megfelelő szög 32,8±2,6°[10]. Ez természetesen megfelel a várakozásnak, ha figyelembe vesszük a térgátlások csökkenését az egyik metilcsoportnak hidrogénatommal történő helyettesítésekor. Az említett helyettesítés nyomán várható π kötésbeli különbség a B—N kötések hosszát nem befolyásolta lényegesen. A $B(NHCH_3)_3$ban ez a kötés 1,429±0,002 Å, míg a $B(N(CH_3)_2)_3$-ban 1,431±0,012 Å hosszú. A $CH_3B(NHCH_3)_2$ esetében különféle konformerek megvalósulásának lehetőségét is megvizsgáltuk. A $CB(NC)_2$-atomváz mindkét C_{2v} szimmetriájú modelljét elvethettük, ugyanúgy, mint különféle C_2 szimmetriájú nem-síkbeli modelleket is. A 3. ábrán bemutatott modellre számított elméleti eloszlásokkal viszont jól lehetett reprodukálni a kísérleti adatokat és ebben az esetben is megfigyeltünk kismértékű (ellenkező irányú, 15°-nál kisebb) elfordulást a B—N kötések körül. A $(CH_3)_2$ $BNHCH_3$-molekulára bemutatott eredmények síkbeli C_2BNC-atomvázat tartalmazó modellre vonatkoznak, amellyel jól lehetett reprodukálni a kísérleti adatokat.

A kén-analógok megfelelő adatait [5—7] szintén a 3. ábra tartalmazza. Ezekben a metil-tioboránokban a bór-, szén- és kénatomok ugyancsak közel síkbeli elrendeződésűek.

A metil-amino-, metoxi- és metil-tioboránokban megfigyelt, lényegében síkbeli atomvázak összhangban vannak a $H_2B—NH_2$ [11], $H_2B—OH$ [12] és $H_2B—SH$ [13] molekulákra végzett *ab initio* számítások eredményeivel. Ezekben a molekulákban is a síkbeli konformációt találták a legelőnyösebbnek, és a B—X kötés körül igen nagy forgási energiagátat állapítottak meg, az előbbi sorrendnek megfelelően ezek értéke 33,3, 16,4 és 19,5 kcal · mól^{-1}. Ezeket a nagy forgási energiagátakat a B—N, B—O és B—S kötések részleges kettős-kötés jellegével hozták összefüggésbe, és az alábbiakban a 3. ábrán bemutatott adatokat is ilyen értelemben tárgyaljuk. Megfigyelhetjük, hogy a feltételezett π-elektron donorok számának a növekedésével megnyúlnak a B—X kötések. A változások kicsik a meghatározási bizonytalanságokhoz képest, mely utóbbiak elsősorban a B—X és X—C kötésekre vonatkozó paraméterek erős korrelációjától származnak. Azonban azt is láthatjuk, hogy az X—C kötések hossza állandó marad egy-egy sorozatban, a B—X és X—C kötéshosszak átlagértéke pedig, és ezt különösen pontosan meghatározhatjuk az elektrondiffrakciós adatokból, a B—X kötéshosszakhoz hasonlóan növekszik.

A kísérletileg meghatározott kötéshosszak értelmezéséhez a továbbiakban felhasználjuk a kovalens sugarakat és az elektronegativitások alapján becsülhető kötéshosszakat. A Schomaker—Stevenson-egyenlet szerint [14]:

$$r(\mathrm{A—B}) = r_\mathrm{A} + r_\mathrm{B} - 0{,}08 \left| x_\mathrm{A} - x_\mathrm{B} \right|,$$

ahol r(A—B) a becsült kötéshossz, r_A és r_B a kovalens rádiuszok, x_A és x_B pedig az elektronegativitások. A 0,08-as tényezőt annak megfelelően alkalmazzuk, hogy a szóbajövő kötésekben legalább az egyik atom a periódusos rendszer első sorának eleme, a felhasznált elektronegativitások pedig PAULINGtól [14] származnak. Azonban, ha a PAULING által közölt kovalens sugarakat is alkalmazzuk, akkor a B—C(sp^3) kötésre kapott érték (1,54 Å) kisebb, mint a $B(CH_3)_3$-ban meghatározott kötéshossz (1,578±0,002 Å) [15]. Ezért az alkalmazott kovalens sugarakat a kísérletileg meghatározott [16] X—CH_3 kötéshosszak alapján becsültük meg a fenti képlet felhasználásával, a C(sp^3) kovalens sugarára pedig az etán szerkezetével összhangban 0,77 Å-öt fogadtunk el. Az így nyert kovalens sugarak csak a bór-, klór-, bróm- és jódatom esetében térnek el 0,01 Å-nél nagyobb mértékben az eredeti adatoktól. Ezekre az atomokra az általunk becsült kovalens sugarak a következők (zárójelben a PAULING által megadott adatok):

bór	0,85	(0,81) Å
klór	1,05	(0,99) Å
bróm	1,19	(1,14) Å
jód	1,36	(1,33) Å

A tárgyalásunkban szereplő boránokban (vö. 3. ábra) meghatározott N—C, O—C és S—C kötéshosszak összhangban vannak a fentiekben leírt módon becsült 1,46, 1,42 és 1,81 Å értékkel, a B—C kötésre kapott becslés pedig a szórás háromszorosán belül egyezik a $B(CH_3)_3$-ban meghatározott kötéshosszal. Ugyanakkor jelentősek az eltérések a B—N, B—O és B—S kötések becsült és kísérleti adatokból meghatározott értéke között. A 2. táblázat bemutatja a kovalens sugarak összegét, az elektronegativitásbeli különbségnek megfelelően alkalmazott korrekciót és az így becsült kötéshosszakat nemcsak a tárgyalt kötésekre, hanem néhány további kötésre is, amelyekben a bóratomhoz olyan atom kapcsolódik, amelynek magános elektronpárjai vannak. A becsült értékeket a BZ_3 típusú molekulákban kísérleti adatokból meghatározott kötéshosszakkal hasonlítjuk össze, ahol Z = $NHCH_3$ [1], OCH_3 [4], SCH_3 [7], $SeCH_3$ [16], F [17], Cl [18], Br [19], I [20]. Láthatjuk, hogy a kovalens sugarak összegéhez képest az elektronegativitási korrekció által okozott rövidülésen túl további rövidülés is tapasztalható, amit datív π-kötésnek tulajdoníthatunk. A bór-halogenidekkel kapcsolatban hangsúlyoznunk kell,

2. táblázat

BX_3 bórszármazékokban meghatározott és a Schomaker—Stevenson-összefüggés alapján becsült B—X kötéshosszak

B—X	Kötéshosszak (Å)		BZ_3	Hivatkozás
	Becsült érték	Kísérleti érték		
B—N	1,58 — 0,08 = 1,50	1,429(2)	$B(NHCH_3)_3$	[1]
B—O	1,58 — 0,12 = 1,46	1,367(2)	$B(OCH_3)_3$	[4]
B—S	1,89 — 0,04 = 1,85	1,805(2)	$B(SCH_3)_3$	[7]
B—Se	2,03 — 0,03 = 2,00	1,936(2)	$B(SeCH_3)_3$	[16]
B—F	1,58 — 0,16 = 1,42	1,313(1)	BF_3	[17]
B—Cl	1,90 — 0,08 = 1,82	1,742(4)	BCl_3	[18]
B—Br	2,04 — 0,06 = 1,98	1,893(5)	BBr_3	[19]
B—I	2,21 — 0,04 = 2,17	2,118(5)	BI_3	[20]

hogy az eredeti szerzők csak a BF_3 esetében gondoltak a kötés kettős kötés jellegére, ugyanis a B—Cl, B—Br és B—I kötésekre a kísérletileg nyert értékek a korábban alkalmazott kovalens rádiuszokból számított kötéshosszakkal jól egyeztek [20]. *Ab initio* számítások azonban a BF_3 [21] és a BCl_3 [22] molekulában egyaránt jelentős kettős kötés jelleget állapítottak meg.

A 2. táblázat adataival kapcsolatban még egy fontos szempontra hívom fel a figyelmet, amely óvatosságra int. Ebben a táblázatban ugyanis csak olyan molekulák szerepelnek, amelyekben a központi bóratomhoz három elektronegatív ligandum kapcsolódik. A becsült B—X kötéshosszakat ilyen molekulákban meghatározottakkal hasonlítottuk össze. Itt fontos megjegyezni, hogy a becslésekben figyelmen kívül hagytuk azt az ismert összefüggést, amely szerint az elektronegatív ligandumok számának növekedésével a központi atom kötései rendszerint rövidülnek.

Mivel a bórvegyületek és szilíciumvegyületek között sok a hasonlóság, érdemesnek látszik tárgyalásunkban összehasonlításul felhasználni néhány szilíciumszármazék szerkezeti paramétereit is. A szilíciumvegyületek szerkezetével nemrégiben összefoglaló dolgozat foglalkozott részletesen [23]. Most csak néhány olyan példát ragadok ki, amelyben Si—N vagy Si—O kötés fordul elő. Érdekes megfigyelni, hogy ezek a kötések is jóval rövidebbek, mint ahogy a Schomaker—Stevenson-féle összefüggés szerint várhatnánk (a becsült érték 1,79, ill. 1,75 Å lenne). Az eltéréseket $(p \rightarrow d)\pi$-kölcsönhatásoknak tulajdonították. A Si—N kötés a $(CH_3)_2NSiH_3$ [24], $CH_3N(SiH_3)_2$ [25] és $N(SiH_3)_3$ [26] molekulában $1{,}715 \pm 0{,}004$, $1{,}726 \pm 0{,}003$ és $1{,}734 \pm 0{,}002$ Å az említett sorrendben. A feltételezések szerint a kötéshosszakbeli változások azt tükrözik, hogy a szililcsoportok számának csökkenésével a $(p \rightarrow d)\pi$-kötés erősödik. A Si—O kötést tartalmazó rendszerekben ellenkező előjelű hatást figyeltek meg. A bór-oxigén vegyületekkel analóg szilíciumvegyületekben, $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$ [27], $(CH_3)_{4-n}Si(OCH_3)_n$, ahol $n = 1$ [28], 3 [29] és 4 [30], ennek a sorrendnek megfelelően a következő Si—O kötéshosszakat állapítot-

ták meg: 1,631±0,003, 1,639±0,004, 1,632±0,004 és 1,614±0,001 Å. Elsősorban a tetrametoxi-származékra vonatkozó adatot a többivel összehasonlítva úgy tűnik, hogy az Si—O kötés rövidül a metoxicsoportok számának növekedésével, amit a központi szilíciumatomhoz kapcsolódó elektronegatív ligandumok számának a növekedésével értelmeztek [28]. A bórvegyületek mindhárom sorozatát tekintve (3. ábra) a B—X kötések változása minden esetben összhangban van azzal a várakozással, amely szerint a datív π-kötés a domináló a különböző hatások között. Ahogy egyre több π-elektron donor verseng a bóratom üres $2p_z$ pályájáért, úgy csökken az egyes csoportok számára a π-kötésben való részvétel lehetősége és ennek megfelelően a kötés megnyúlását várhatjuk. Az $n = 3$ vegyületek esetében a B—N, B—O és B—S kötést tartalmazó rendszerekben ennek a sorrendnek megfelelően a kötéshossz megnövekedése 0,036, 0,017 és 0,026 Å, az $n = 1$ vegyületekhez képest. Lényegében tehát ezeket a változásokat az elektronegatív ligandumok számának a változását követő, π-kötésjelleg változásnak tulajdoníthatjuk, az itt szereplő atomok kis hibridizációs változásait pedig elhanyagoljuk.

A kötés természetéről a kötésszögek változásai is értékes információt nyújtanak. A vegyérték-héj elektronpár taszítási (VSEPR) elmélet [31] szerint a kettős kötés nagyobb taszító hatású, mint az egyes kötés, és a nagyobb kettős kötés jellegnek megfelelően várhatjuk a kötésszög kinyílását. Így például a triszilil-amin NSi_3 atomvázának síkbeli elrendeződését a trimetil-amin piramisos molekulaalakjával szemben, vagy a C—O—C, C—O—Si és Si—O—Si kötésszögek fokozatos kinyílását az Si—N, illetve Si—O kötések $(p \rightarrow d)\pi$-kötés jellegének tulajdonítják. Azt is megfigyelték [28], hogy az $X_3Si—O—CH_3$ és $X_3Si—O—SiX_3$ molekulák oxigén-kötésszöge közötti különbség feltűnően állandó, 23,5—25,5°, abban a három esetben, amikor X = H, CH_3 vagy F. Továbbá arra is rámutattak [29], hogy az oxigén-kötésszögek változása hasonló jellegű az analóg bór- és szilíciumvegyületekben, bár ugyanez nem mondható el a B—O és Si—O kötések hosszáról.

Az eredmények értelmezésével kapcsolatban fontos hangsúlyozni, hogy a VSEPR elméletben a kötésben nem levő atomok közötti taszításokat [32] elhanyagolják. Kisebb méretű központi atom esetében ezeknek a taszításoknak nagyobb jelentősége van. Továbbá nagyobb jelentősége van ezeknek a taszításoknak a szililcsoport, mint ligandum esetében szemben például a boril-ligandummal a szilícium- és bóratom méretbeli különbsége miatt. Térbeli hatások alapján, és nem az Al—O és Al—F kötések $(p \rightarrow d)\pi$-kötés jellegével, értelmezték például azt a jelenséget, hogy az Al—O—Al és Al—F—Al kötésszögek igen nagyok [33]. Hasonlóan, a tárgyalt szilíciumvegyületek nitrogén- és oxigén-kötésszögét is értelmezni lehetne a térbeli hatásokkal. A bórvegyületek esetében ez a kérdés már kevésbé egyszerű, hiszen a bóratom maga is kisméretű. Ennek ellenére, a $(CH_3)_2BOB(CH_3)_2$-molekulára vonatkozó szerkezeti eredmények tárgyalása során hangsúlyoztuk a térbeli kölcsönhatások

fontosságát. A $(CH_3)_{3-n}B(XCH_3)_n$ vegyületek szerkezeti paraméterei szerint (lásd 3. ábra) az $n = 1$ vegyületben az $n = 3$ vegyületénél rövidebb B—X kötés mellett a B—X—C kötésszög kinyílását is megfigyelhetjük. Az $n = 2$ vegyületekre vonatkozó eredmények mind a metilamino-, mind pedig a metiltio-borán esetében két különböző B—X—C kötésszöget jeleznek. A környezet hatásának tanulmányozása szempontjából érdekes megjegyezni, hogy a nagyobb szög az $n = 1$ vegyületben találthoz, a kisebb pedig az $n = 3$ vegyületben találthoz hasonlít. Mindez azt jelezheti, hogy az egész környezet hatásának jelentősége lehet, és a jelen, meglehetősen felületes tárgyalásunkban nem alkothatunk pontos és teljes képet mindazokról az erőkről és hatásokról, amelyek a szóban forgó kötésszögeket meghatározzák.

A laboratóriumunkban jelenleg tanulmányozott háromvegyértékű bórvegyületek közül utolsó példaként a bisz(dimetil-amino)-dibór-dikloridról, $(CH_3)_2N—B(Cl)—B(Cl)—N(CH_3)_2$ [34] szólok. Ennek a vegyületnek a szerkezetvizsgálata egyébként a budapesti és oslói elektrondiffrakciós csoport közötti együttműködés része. Egyelőre csak előzetes eredményekről tudok beszámolni. Ennek a molekulának az N—B—B—N atomváza izoelektronos a butadiénével, és a B—N kötések kettős kötés jellege miatt szokták a butadién szervetlen analógjának is tekinteni. Hasonlóan szubsztituált butadién-származékok esetében azonban a szubsztituensek közötti térbeli taszítások a molekulát a butadiénre jellemző *anti* konformációból kifordítják. Esetünkben is, az előzetes eredmények azt jelzik, hogy a molekula a B—B kötés körüli forgást tekintve közel merőleges konformációjú, a Φ(N—B—B—N) forgási szög a 80—100° tartományban van, míg a $C_2N—BCl$ atomvázra síkbeli elrendeződést tételezhetünk fel. Az N—C és N—B kötések hosszát 1,46, ill. 1,38 Ånek találjuk, ami összhangban van a $(CH_3)_2NBCl_2$-molekulában meghatározott [35] kötéshosszakkal. Bár a B—B kötés hosszára vonatkozóan még csak nagyon kis pontosságú eredményünk van, az eddig kapott 1,70 Å érték jól egyezik a Cl_2BBCl_2-molekulában talált B—B kötéshosszal [36]. Ez utóbbi molekulában is merőleges konformáció valósul meg. Meglepően nagy kötéshosszat állapítottunk meg viszont a B—Cl kötésre: 1,831 Å, szemben az 1,74—1,78 Å közötti kötéshosszakkal, amelyek a három vegyértékű bór és a klór közötti kötésekre általában jellemzők. Így például megemlítjük a BCl_3 [18], Cl_2BBCl_2 [36] és $Cl_2BN(CH_3)_2$ [35] bór—bór kötéshosszát, amely az előbbi sorrendnek megfelelően $1{,}742 \pm 0{,}004$, $1{,}750 \pm 0{,}010$ és $1{,}770 \pm 0{,}004$ Å. A halogénszármazékokra vonatkozó adatok megtalálhatók a 2. táblázatban, és ezeket a kötéshosszak további tárgyalásában felhasználom. Először is szeretném hangsúlyozni, hogy 1,82 Å a B—Cl kötés hosszára egyáltalán nem tűnik irreálisnak, míg az 1,74—1,78 Å-ös kötéshosszak különböző mértékű datív π-kötésre utalnak. A B—Cl kötés megnyúlását várhatjuk akkor is, amikor a bóratom σ-kötésen keresztül koordinatív telítettséget ér el, mint például az $N(CH_3)_3$ és BCl_3 közötti komplex kialakulásakor, vagy a

$Cl_2BN(CH_3)_2$ dimerizálódása során. Ezekben az esetekben a B—Cl kötés hossza 1,839±0,004 Å [37], illetve 1,830±0,010 Å [38]. Ezek az eredmények összhangban vannak a háromvegyértékű bóratom által kialakított B—Cl kötésre várható kötéshosszal, ha a bóratom rehibridizációjának következtében kis kötéshossznövekedést is megengedünk. Így a $(CH_3)_2N—B(Cl)—B(Cl)—N(CH_3)_2$-molekulában megfigyelt B—Cl kötéshossz azt jelezheti, hogy a klóratom magános elektronpárjai nem vesznek részt a bór felé π-kötés kialakításában, eltérően például a $Cl_2BN(CH_3)_2$-molekulától. Ez azért is meglepő, mivel a $B—N(CH_3)_2$-fragmens szerkezete viszont nagyon hasonlít ahhoz a két, fentiekben említett szerkezethez, amelyben a B—N kötésnek lényegében egyforma mértékben van π-kötés jellege. Nehéz tehát magyarázatot találni arra, hogy miért ennyire különböző a klóratom donor-képességének igénybevétele. A konjugációs effektusoknak nem lehet nagy szerepe a közel merőleges konformációban. Jelentős konjugáció hiányára utal az a tény is, hogy a B—B kötés 1,70 Å hosszú, ami összhangban van a bóratom kovalens sugarának (0,85 Å) felhasználásával becsült kötéshosszal. A Cl_2BBCl_2-molekulában is hasonló a B—B kötéshossz, míg a B—Cl kötéshossz jelentősen eltérő. Reméljük, hogy a részletes szerkezetanalízis, valamint analóg, de egyszerűbb molekulák tervezett *ab initio* kvantumkémiai vizsgálata segítséget nyújt a $(CH_3)_2N—B(Cl)—B(Cl)—N(CH_3)_2$ érdekes kötésviszonyainak értelmezéséhez.

Összefoglalás

A háromvegyértékű bór $(CH_3)_2BXB(CH_3)_2$ és $(CH_3)_{3-n}B(XCH_3)_n$, $n = 1, 2, 3$, típusú X = NH, O vagy S) vegyületeinek elektrondiffrakciós szerkezetvizsgálatából származó végleges, illetve előzetes eredményekről számolunk be. Ismertetjük a $(CH_3)_2NBClBClN(CH_3)_2$ szerkezetanalízisének előzetes eredményeit is. A kötéshosszakat a Schomaker—Stevenson-féle összefüggés alapján becsült értékekkel hasonlítottuk össze, és a bóratom kötéseinek változásaiból a datív π-kötés mértékére következtettünk. A tárgyalt bórvegyületek szerkezetét analóg szilíciumvegyületek szerkezetével is összehasonlítottuk.

Summary

Final and preliminary structural results from electron diffraction studies of trivalent boron compounds of the types $(CH_3)_2BXB(CH_3)_2$ and $(CH_3)_{3-n}B(XCH_3)_n$, n = 1, 2, 3, have been presented for X = NH, O and S in addition to the preliminary results for $(CH_3)_2NBClBClN(CH_3)_2$. The bond lengths have been compared to Schomaker-Stevenson estimates and the magnitude and variation of the bonds to the trivalent boron have been related to dative π-bonding. Comparisons have been made to some analoguous silicon compounds.

IRODALOM

1. G. GUNDERSEN, M. MANGERUD, Előzetes eredmények
2. G. GUNDERSEN, H. VAHRENKAMP: J. Mol. Structure, **33**, 97 (1976)
3. G. GUNDERSEN, T. JONVIK: Előzetes eredmények
4. G. GUNDERSEN: J. Mol. Structure, **33**, 79 (1976)
5. K. BRENDHAUGEN, E. WISLØFF NILSSEN, H. M. SEIP: Acta Chem. Scand., **27**, 2965 (1973)

6. S. LINDØY, H. M. SEIP, R. SEIP: Acta Chem. Scand., *A***30,** 54 (1976)
7. R. JOHANSEN, E. WISLØFF NILSSEN, H. M. SEIP, W. SIEBERT: Acta Chem. Scand., **27,** 3015 (1973)
8. G. F. LANTHIER, W. A. G. GRAHAM: Chem. Commun., 715 (1968)
9. G. GUNDERSEN, T. JONVIK, H. M. SEIP, Előzetes eredmények
10. A. H. CLARK, G. A. ANDERSON: Chem. Commun., 1082 (1969)
11. O. GROPEN, H. M. SEIP: Chem. Phys. Letters, **25,** 206 (1974)
12. O. GROPEN, R. JOHANSEN: J. Mol. Structure, **25,** 161 (1975)
13. O. GROPEN, E. WISLØFF NILSSEN, H. M. SEIP: J. Mol. Structure, **23,** 289 (1974)
14. L. PAULING: The Nature of the Chemical Bond, 3rd Ed., Cornell, Univ. Press, New York 1960
15. L. S. BARTELL, B. L. CARROLL: J. Chem. Phys., **42,** 3076 (1965).
16. S. LINDØY, H. M. SEIP, W. SIEBERT: Acta Chem. Scand., *A***29,** 265 (1975)
17. K. KUCHITSU, S. KONAKA: J. Chem. Phys., **45,** 4342 (1966)
18. S. KONAKA, Y. MURATA, K. KUCHITSU, Y. MORINO: Bull. Chem. Soc. Japan, **39,** 1134 (1966)
19. S. KONAKA, T. ITO, Y. MORINO: Bull. Chem. Soc. Japan, **39,** 1146 (1966)
20. H. KAKUBARI, S. KONAKA, M. KIMURA: Bull. Chem. Soc. Japan, **47,** 2337 (1974)
21. M. E. SCHWARTZ, L. C. ALLEN: J. Amer. Chem. Soc., **92,** 1466 (1970)
22. D. GOUTIER, L. A. BURNELLE: Chem. Phys. Letters, **18,** 460 (1973)
23. L. VILKOV, L. S. KHAIKIN: Top. Current Chem., **53,** 25 (1975)
24. C. GLIDEWELL, D. W. H. RANKIN, A. G. ROBIETTE, G. M. SHELDRICK: J. Mol. Structure, **6,** 231 (1970)
25. C. GLIDEWELL, D. W. H. RANKIN, A. G. ROBIETTE, G. M. SHELDRICK : J. Mol. Structure, **4,** 215 (1969)
26/a K. HEDBERG: J. Amer. Chem. Soc., **77,** 6491 (1955)
b B. BEAGLEY, A. R. CONRAD: Trans. Faraday Soc., **66,** 2740 (1970)
27. B. CSÁKVÁRI, ZS. WAGNER, P. GÖMÖRY, F. C. MIJLHOFF, B. ROZSONDAI, I. HARGITTAI: J. Organometal. Chem. **107,** 287 (1976)
28. B. CSÁKVÁRI, ZS. WAGNER, P. GÖMÖRY, I. HARGITTAI, B. ROZSONDAI, F. C. MIJLHOFF: Acta Chim. (Budapest) **90,** 149 (1976)
29. É. GERGŐ, I. HARGITTAI, GY. SCHULTZ: J. Organometal. Chem. **112,** 29 (1976)
30. L. H. BOONSTRA, F. C. MIJLHOFF, G. RENES, A. SPELBOS, I. HARGITTAI: J. Mol. Structure, **28,** 129 (1975).
31. R. J. GILLESPIE: J. Amer. Chem. Soc., **82,** 5978 (1960).
32. L. S. BARTELL: J. Chem. Educ., **45,** 754 (1968)
33. A. HAALAND: Top. Current Chem., **53,** 1 (1975).
34. G. GUNDERSEN, I. HARGITTAI: Előzetes eredmények
35. F. B. CLIPPARD, JR., L. S. BARTELL: Inorg. Chem. **9,** 2439 (1970).
36. R. R. RYAN, K. HEDBERG: J. Chem. Phys. **50,** 4986 (1969)
37. M. HARGITTAI, I. HARGITTAI: J. Mol. Structure, **39,** 79 (1977)
38. H. HESS: Z. Krist., **118,** 370 (1963)

Fordította:
HARGITTAI MAGDOLNA

Kémiai Közlemények 49. kötet 1978 p. 275—280

SZENDVICSMOLEKULÁK ÉS SZABAD LIGANDUMAIK REZGÉSI JELLEMZŐI*

JON BRUNVOLL

(Division of Physical Chemistry, The University of Trondheim, Trondheim — NTH, Norvégia)

Érkezett: 1977. április 1-én

A Wilson-féle GF-mátrix-módszer [1] alkalmazásával a rezgési frekvenciákat (λ) a

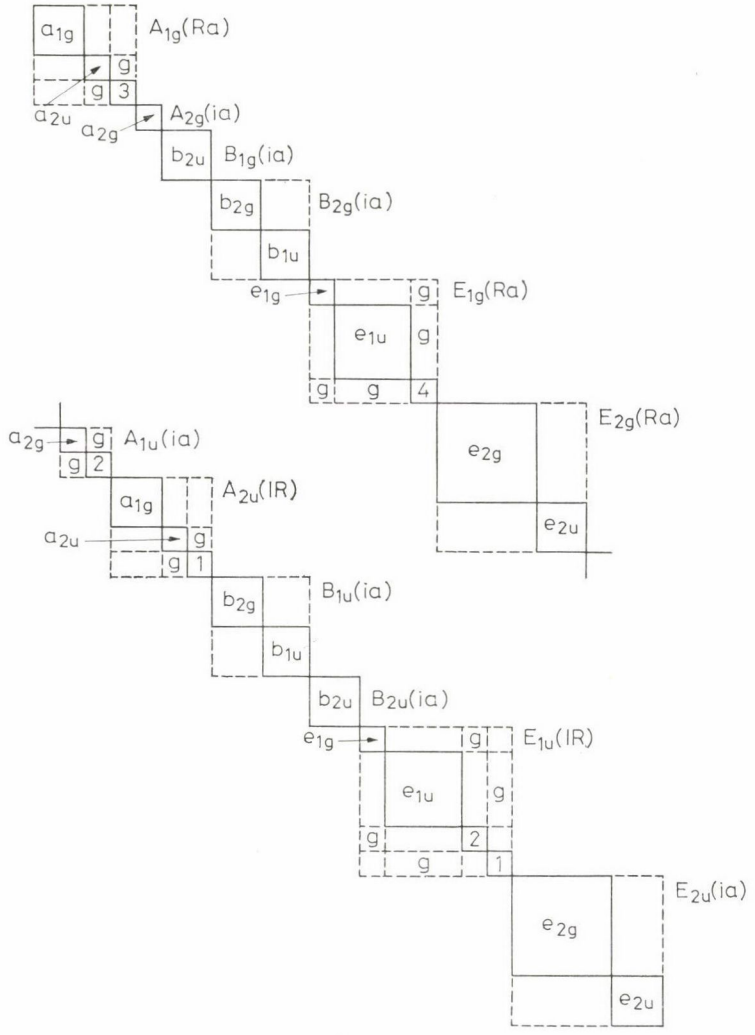
$$|\mathbf{GF} - \lambda\mathbf{E}| = 0$$

szekuláris determináns segítségével határozzák meg. Az így kapott λ-értékek mind az erőtértől (**F** mátrix), mind pedig a molekula kinetikus energiájával kapcsolatos **G** mátrixtól függnek. Előadásomban elsősorban azokról a vizsgálatainkról számolok be, amelyekben azt kutattuk, hogy a **G** mátrixnak a szabad ligandum komplex képződéssel kapcsolatos változásai hogyan befolyásolják a rezgési frekvenciákat. Analízisünkben a szabad ligandumok szimmetriakoordinátáit használtuk fel. A komplex molekula koordinátáit a ligandumok koordinátáinak lineáris kombinációiként állítottuk elő. A kapott koordinátákat a szabad ligandumokra jellemző **G** mátrix elemeihez hasonló elemekkel írhatjuk le. Ezeken kívül még 9 további koordinátára van szükség. Ezeket igyekeztünk a merev ligandumok és a fématom rezgéseiből összeállítani [2, 3]. A következő típusú koordinátákat alkalmaztuk: 1. Három ún. fázisban levő kompenzált transzláció. Ezeket a mozgásokat úgy jellemezhetjük, hogy a ligandumok párhuzamos transzlációját a központi atom velük ellentétes irányú elmozdulása kompenzálja. Három ilyen típusú koordináta van. Az egyik a ligandumok síkjára merőleges irányú transzlációnak felel meg. A másik két (degenerált) koordináta pedig a ligandumok síkjával párhuzamos, két egymásra merőleges irányú transzlációt képviseli; 2. Három ún. fázison kívüli ligandumlibráció. Ezek közül az egyik (nem degenerált) képviseli a ligandumok belső forgását. A másik két (degenerált) koordináta az egyes ligandumok síkjában levő lokális szimmetriatengely körüli ligandum-forgásokból származik; 3. Fázison kívüli ligandum-transzláció, párhuzamos a komplex szimmetriatengelyével; 4. Két deformált fázison kívüli ligandum-transzláció, a ligandumok síkjával párhuzamos, két egymásra merőleges irányban. Ezeket a koordiná-

* Az MTA Központi Kémiai Kutató Intézetében 1976. október 8-án elhangzott előadás nyomán.

tákat a fématom-szénatom nyújtások kombinációiból alakítottuk ki. Az új koordináták olyan **G** mátrixra vezettek, amely tartalmazott a koordináták közötti csatolásnak megfelelő elemeket és a ligandumok koordinátáiból kialakított elemeket is.

A *bisz(benzol)-króm*, $Cr(C_6H_6)_2$, fedő állású, D_{6h} szimmetriájú szerkezetének megfelelő teljes közelítő erőteret az 1. ábra segítségével illusztráljuk. Az ábrán *g*-vel jelöltük azokat a **G** mátrix elemeket, amelyek a ligandum-rezgések kinematikus csatolásából származnak, továbbá azokat, amelyek a 9 új koordináta valamelyike. A ligandum erőterét változatlanul felhasználva diagoná-



1. ábra. A bisz(benzol)-króm és hasonló felépítésű molekulák teljes közelítő erőtere. (Ra) = Raman-aktív, (IR) = infravörös-aktív, (ia) = inaktív. A számok a szövegben előforduló koordináta-típusoknak felelnek meg. További részleteket l. [3]

lis erőállandókat vezettünk be új koordinátáknak, de nem vezettünk be egyetlen új kölcsönhatási erőállandót sem. Az említett molekulára vonatkozó számítások eredményeit [3, 4] az 1. táblázat mutatja be. A számított frekvenciákat a szabad benzol kísérleti frekvenciáival összehasonlítva azt látjuk, hogy a legnagyobb eltolódás a komplex molekula A_{1g} és A_{2u} specieszében jelentkezik. A szabad benzolmolekula 673 cm^{-1}-es frekvenciája a komplex molekula esetében 880 cm^{-1}-re (A_{1g}) és 916 cm^{-1}-re (A_{2u}) változik. A megfelelő kísérleti adatok 791 cm^{-1} és 794 cm^{-1} [5]. Ezek szerint már csupán a kinematikus csatolás is okozhat a kísérletileg megfigyeltnél nagyobb frekvenciaváltozást.

A *bisz(benzol)-fém*-molekulák rezgési frekvenciái természetesen függnek a fématom tömegétől. Ennek a hatásnak a tanulmányozására is különböző számításokat végeztünk [6]. Először az erőteret illesztettük úgy, hogy reprodukáljuk a komplex molekula kísérleti frekvenciáit. Ezután csak a központi atom tömegét változtattuk meg. Ezzel kapcsolatban az A_{2u} két frekvenciájának és az E_{1u} egy frekvenciájának a változásait érdekes figyelemmel kísérni. Ezeket a frekvenciákat a 2. táblázat mutatja be. Az összehasonlítás kedvéért a kísérleti adatokat is feltüntettük. A számított adatok szerint a frekvencia-eltolódás legalábbis részben a kinematikus csatolással magyarázható. Ebből úgy tűnik, hogy a központi atom és a ligandumok közötti kötőerőt a központi atom elektronszerkezete sokkal kevésbé befolyásolja, mint ahogy azt a rezgési spektrum felületes szemléléséből várhatnánk.

A *ferrocént*, $Fe(C_5H_5)_2$, és más bisz(ciklopentadienil)-molekulákat a bisz(benzol)-molekulákhoz hasonlóan vizsgáltuk [7]. Az ionos ciklopentadienid 718 cm^{-1}-es frekvenciája a ferrocén spektrumában (A_2'') 818 cm^{-1}-re tolódik el, ami megfelel a benzolszármazék 673 $\rightarrow$ 794 cm^{-1} frekvencia-eltolódásának. A vizsgálatunk szempontjából érdekes frekvenciaváltozásokat a központi atom tömegének függvényében a 3. táblázat mutatja be. Ezekben a számításokban az erőteret és a geometriát nem változtattuk. A kísérleti és számított frekvenciák között itt nagyobbak a különbségek, mint a benzolszármazékok esetén, amit a diciklopentadienidek különbözőségének tulajdoníthatunk.

Korábban már említettük a komplex kialakulása miatt figyelembe vett 9 új koordinátát. Ezek közül 7 (1—3. típus) kialakítása nem a szokásos vegyérték-koordinátákból történt. Számításainkat elvégeztük oly módon is, hogy ezeket a koordinátákat a fém—szén nyújtás (s) és a szén (1. ligandum)—fém—szén (2. ligandum) hajlítás (ω) kombinációival kialakított koordinátákkal helyettesítettük [8]. Ezek a helyettesítések a következők voltak: A_{1g} — a 3. típusú koordinátát a nyújtási koordináták (s) kombinációival helyettesítettük; B_{2g} — a ligandum torziós koordinátáját az s-koordináták kombinációival helyettesítettük; E_{1g} — az s-koordinátáknak a korábbi analízisben alkalmazott kombinációját alkalmaztuk; E_{2g} — a ligandum torziós koordinátáját az s-koordináták kombinációival helyettesítettük; A_{1u} — a korábbi analízisben alkalmazott 2. típusú ligandum-forgási koordináta; A_{2u} — az 1. típusú

1. táblázat

A bisz(benzol)-króm kísérletileg (k) meghatározott és D_{6h} szimmetria feltételezésével számított (sz) rezgési frekvenciái (cm^{-1}) és a szabad benzol rezgési frekvenciái (cm^{-1})

	$(C_6H_6)_2Cr$			$(C_6H_6)_2Cr$			C_6H_6	
	sz	*k*		*sz*	*k*		
A_{1g} (i)	3073	3053	A_{2u} (ii)	3073	3053	a_{1g}	3073
(i)	993	970	(ii)	993	971		993
(ii)	880	791	(i)	916	794	a_{2u}	673
(v)	254	277	(iv)	439	490		—
A_{2g} (i)	1350	—	A_{1u} (ii)	1375	—	a_{2g}	1350
			(iv)	152	152		—
B_{1g} (i)	1312	—	B_{2u} (ii)	1312	1308		—
(i)	1151	—	(ii)	1151	1142		—
B_{2g} (ii)	3057	2855	B_{1u} (i)	3057	—	b_{1u}	3057
(ii)	1010	—	(i)	1010	—		1010
(i)	993	—	(ii)	993	—	b_{2g}	990
(i)	709	—	(ii)	709	—		707
E_{1g} (ii)	3065	2904	E_{1u} (i)	3075	2904	a_{1u}	3064
(ii)	1491	1430	(i)	1506	1426		1482
(ii)	1054	999	(i)	1052	999		1037
(i)	864	850	(ii)	885	860	e_{1g}	846
(vi)	334	335	(iii)	459	459		—
			(iv)	170	171		—
E_{2g} (i)	3056	2955	E_{2u} (ii)	3056	—	e_{2g}	3056
(i)	1600	1631	(ii)	1600	—	e_{2g}	1599
(i)	1185	1143	(ii)	1185	—	e_{2g}	1178
(ii)	970	910	(i)	970	—	e_{2u}	967
(i)	606	604	(ii)	606	—	e_{2g}	606
(ii)	399	409	(i)	399	—	e_{2u}	398

Jelölések: (i) Fázisban levő ligandum rezgések
(ii) Fázison kívüli ligandum rezgések
(iii), (iv,) (v), (vi) megfelel a szövegben jellemzett 1., 2., 3., ill. 4. típusú koordinátának

2. táblázat

Szendvicsmolekulák és a benzolmolekula 11(A_{2u}), 23(A_{2u}) és 25(E_{1u}) normálfrekvenciái (cm^{-1}): kísérleti (k) és számított (sz) értékek [6]

	11		25		23	
	k	*sz*	*k*	*sz*	*k*	*sz*
$Cr(C_6H_6)_2$	794	794	459	459	490	490
$Cr(C_6H_6)_2^+$	795	794	415	459	466	490
$V(C_6H_6)_2$	742	796	429	463	478	493
$Mo(C_6H_6)_2$	773	760	362	372	424	415
$Mo(C_6H_6)_2^+$	—	760	333	372	410	415
$W(C_6H_6)_2$	798	745	331	313	386	355
$W(C_6H_6)_2^+$	—	745	306	313	378	355
$Tc(C_6H_6)_2^+$	—	759	358	369	431	411
$Re(C_6H_6)_2^+$	—	745	336	312	396	354
C_6H_6	671	671	—	—	—	—

3. táblázat

A 9(A_2''), 21(E_1') és 11(A_2'') rezgési frekvenciák (cm^{-1}): kísérleti (k) és számított (sz) értékek [7]

	9		21		11	
	k	*sz*	*k*	*sz*	*k*	*sz*
C_5H_5	710	710	—	—	—	—
$Fe(C_5H_5)_2$	818	818	490	490	477	477
$Ru(C_5H_5)_2$	811	810	446	408	379	399
$Os(C_5H_5)_2$	823	806	428	351	353	344
$V(C_5H_5)_2$	774	820	422	506	379	492
$Cr(C_5H_5)_2$	766	820	429	502	408	488
$Mn(C_5H_5)_2$	762	818	—	493	—	480
$Co(C_5H_5)_2$	778	817	464	481	355	469
$Ni(C_5H_5)_2$	772	817	355	482	—	469
$Mg(C_5H_5)_2$	779	861	—	664	—	626
$Ca(C_5H_5)_2$	760	828	—	551	—	532
$Sr(C_5H_5)_2$	755	811	—	425	—	416
$Ba(C_5H_5)_2$	736	807	—	377	—	370
$Zn(C_5H_5)_2$	760	815	345	465	—	454

koordinátát az *s*-koordináták kombinációival helyettesítettük; B_{1u} — a ligandum torziós koordinátáját az *s*-koordináták kombinációival helyettesítettük; E_{1u} — az 1. típusú koordinátát az *s*-koordináták kombinációival, a 2. típusú koordinátát pedig az ω-koordináták kombinációival helyettesítettük; E_{2u} — a ligandum torziós koordinátáját az *s*-koordináták kombinációival helyettesítettük.

Az új koordináta-rendszernek megfelelő erőteret a következőképpen állíthatjuk elő [9]. Nevezzük a régi koordináták együttesét $\hat{\mathbf{S}}$-nek, és az ennek megfelelő erőállandó mátrixot $\hat{\mathbf{F}}$-nek, az új koordinátákat, illetve erőteret pedig jelképezze **S** és **F**. Ha **S** és $\hat{\mathbf{S}}$ között a **T** transzformációs mátrix teremt kapcsolatot, $\hat{\mathbf{S}} = \mathbf{T}\,\mathbf{S}$, akkor az új erőállandókat az $\mathbf{F} = \tilde{\mathbf{T}}\,\hat{\mathbf{F}}\,\mathbf{T}$ összefüggésből határozhatjuk meg. Az új koordináta-rendszerben a fém—szén nyújtási koordinátákhoz tartozó diagonális szimmetria erőállandókra a következő értékeket kaptuk (mdyn/Å): A_{1g} 1,48; B_{2g} 17,04; E_{1g} 1,30; E_{2g} 4,65; A_{2u} 1,20; B_{1u} 17,04; E_{1u} 0,53, E_{2u} 4,65.

A ferrocén szimmetria-koordinátáit a vegyérték-koordinátákból is meghatároztuk [10]. Mind ezek, mind pedig az előző eredmények túl nagy értéket adtak azokra az erőállandókra, amelyek a fém—szén nyújtási erőállandókból állnak elő. Ezt valószínűleg az okozza, hogy a redundancia elkerülése érdekében a torziós koordinátákat nem vettük figyelembe.

Összefoglalás

A szendvicsmolekulák egyes rezgési frekvenciái jelentősen különböznek a szabad ligandumok megfelelő frekvenciáitól. A teljes komplex erőterének harmonikus közelítésű analízise szerint az említett különbségek jórészt értelmezhetők a kinematikus csatolás jelenségével, és nincs szükség a ligandum erőterének lényeges megváltoztatására.

Summary

Some of the vibrational frequencies of sandwich molecules differ appreciably from the corresponding frequencies of the free ligands. A harmonic force field analysis of the complete complex showed that this difference could be explained, to a great extent, by means of kinematic coupling without drastic changes in the ligand force field.

IRODALOM

1. Wilson, E. B. Jr., Decius, J. C., Cross, P. C.: Molecular Vibrations, McGraw-Hill, New York, 1955
2. Brunvoll, J., Cyvin, B. N., Cyvin, S. J., Hagen, G., Schäfer, L.: Molecular Structures and Vibrations (szerk.: Cyvin, S. J.). Elsevier, Amsterdam, 1972
3. Schäfer, L., Brunvoll, J., Cyvin, S. J.: Molecular Structures and Vibrations (szerk.: Cyvin, S. J.) Elsevier, Amsterdam, 1972
4. Brunvoll, J., Cyvin, S. J. Schäfer, L.: J. Organometal. Chem., **27,** 69 (1971)
5. Schäfer, L., Southern, J. F., Cyvin, S. J.: Spectrochim. Acta, **27***A*, 1083 (1971)
6. Cyvin, S. J., Cyvin, B. N., Brunvoll, J., Schäfer, L.: Acta Chem. Scand., **24,** 3420 (1970)
7. Brunvoll, J., Cyvin, S. J., Schäfer, L.: Acta Chem. Scand., **24,** 3427 (1970)
8. Cyvin, S. J., Brunvoll, J., Schäfer, L.: J. Chem. Phys., **54,** 1571 (1971)
9. Cyvin, S. J.: Molecular Structures and Vibrations (szerk.: Cyvin, S. J.). Elsevier, Amsterdam, 1972
10. Schäfer, L., Brunvoll, J., Cyvin, S. J.: J. Mol. Structure, **11,** 459 (1974)

Fordította:
Hargittai István

Kémiai Közlemények 49. kötet 1978 p. 281—295

A DIFFRAKCIÓS KÍSÉRLETEK ÉS AZ ELEKTROLITOLDATOK ELMÉLETE*

KÁLMÁN ERIKA
a kémiai tudományok kandidátusa

PÁLINKÁS GÁBOR
(A Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete Budapest)

Érkezett 1977. január 2-án

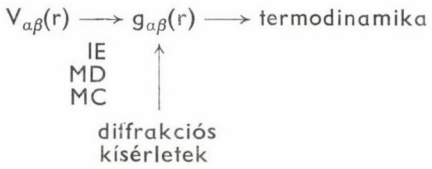
Az elektrolitoldatok molekuláris elméletének, mint minden folyadék elméletnek az a feladata, hogy az oldatok részecskéi közötti kölcsönhatások felderítésével megmagyarázza az oldatok termodinamikus viselkedését és egyéb makroszkopikus tulajdonságait. Az elektrolit-oldatok első sikeres molekuláris elmélete a jól ismert Debye—Hückel-(DH) elmélet volt [1]. Az elmélet a nem lineáris Poisson—Boltzman-egyenlet linearizálásával az elektrolitoldatok termodinamikai tulajdonságainak leírására igen egyszerű kifejezéseket eredményezett. A DH elmélet a felállítását követő évtizedben igen élénk vitát váltott ki [2] és a szigorú statisztikus mechanikai megalapozása csak majdnem harminc évvel később született meg [3]. A DH elmélet kritikai analízise során kiderült, hogy csak kis koncentrációk határesetében egzakt. Bár a gyakorlati alkalmazhatósága 10^{-2} mol/l alatti koncentrációk tartományára korlátozódik, határtörvény jellege előírja, hogy az elektrolitoldatok tulajdonságainak a DH értékekhez kell tartaniok a végtelen hígítás határesetében. A DH elmélet és az azt követő kritikai elemzése nagymértékben hozzájárult az elektrolitoldatok tulajdonságainak molekuláris értelmezéséhez. Koncentráltabb oldatok (1—2 mol/l) termodinamikai tulajdonságainak értelmezését azonban csak az utóbbi évtizedek kutatásai tették lehetővé.

Az elmélet szempontjából jól ismert a termodinamikai, és fizikai-kémiai tulajdonságok mérésnek a szerepe. Kevésbé ismert azonban a diffrakciós kísérletek és az elmélet kapcsolata. A következőkben megvizsgáljuk, hogy milyen lehetőségeket nyújtanak ezek a kísérletek az elméletek ellenőrzésére. A vizsgálati kör leszűkítésére a továbbiakban elmélet alatt valamely Hamilton függvényen alapuló elméletet [4] értünk, vagyis olyat, melyben centrális fogalom az oldatok részecskéi közti kölcsönhatásokat leíró $V_{\alpha\beta}(r)$ párpotenciál. Az elektrolitoldatok közül pedig kiemeljük az 1 : 1 értékű alkáli-halogenid vizes oldatokat. Ezeket mind az elméletek, mind a diffrakciós kísérletek sűrűn használják modellanyagként.

* A „Theorie und Struktur der flüssigen Phase", 11—13 Okt. (1976) konferencia plenáris előadása "Diffraction Experiments and the Theory of Electrolyte Solutions" alapján.

1. Az elmélet

A különböző leírásmódokat H. FRIEDMAN nyomán [5] Schrödinger (S), Born—Oppenheimer (BO), vagy McMillian—Mayer (MM) szintűnek nevezhetjük, aszerint, hogy az oldatok részecskéinek az elektronokat és a magokat, vagy az oldószer molekulákat és az ionokat, vagy csak az ionokat tekintjük. A Schrödinger-(S) szinten a kölcsönhatási potenciálok $V_{\alpha\beta}(r)$ kvantummechanikai számítások eredményei. Egy sor ilyen jellegű ab-initio számítás ismert az irodalomból. Az alkáli-halogenid-oldatok esetében talán a legátfogóbb Clementi és munkatársainak a munkája [6]. A másik két szinten a kölcsönhatási potenciálok alakja intuitív, paraméterei az elméletből meghatározott termodinamikai mennyiségeknek kísérleti adatokhoz való illesztésével határozhatók meg [4, 7].



1. ábra

A párpotenciálok ismeretében meghatározhatjuk a párkorrelációs függvényeket $g_{\alpha\beta}(r)$, amelyek az oldatokban levő rövidtávú rendezettségről, az oldatok szerkezetéről nyújtanak információt (1. ábra). A $g_{\alpha\beta}(r)$ párkorrelációs függvények arányosak annak a valószínűségével, hogy egy α típusú részecskétől r távolságra található β típusú részecske. Ezen függvények kiszámítása a párpotenciálokból a statisztikus mechanika valamely közelítő módszerével, integrál-egyenletével (IE), vagy pedig molekuláris dinamikai úton (MD) [8], vagy Monte Carlo (MC)-számítás útján [9] végezhető el.

Elvileg mindhárom módszer egyenrangú. Az első pontosságát az alkalmazott közelítés korlátai, az utóbbiakét pedig a rendelkezésre álló számítógépkapacitás, számítógépidő szabja meg.

A $V_{\alpha\beta}(r)$ párpotenciálokból és a $g_{\alpha\beta}(r)$ párkorrelációs függvényekből a statisztikus mechanika további módszereivel végül meghatározhatók az oldatok termodinamikai tulajdonságait leíró mennyiségek, függvények [10].

A különböző szintű modell-potenciálok ellenőrzését jelenleg szinte kivétel nélkül ezen számított fizikai mennyiségek és a kísérleti adatok összehasonlítása jelenti.

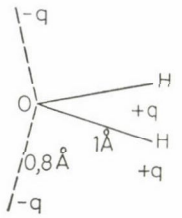
Egy érzékenyebb vizsgálat lenne azonban a szerkezeti szinten történő ellenőrzés, mivel a $g_{\alpha\beta}(r)$ párkorrelációs függvények kevésbé átlagoltak, mint a termodinamikai mennyiségek és így több információt hordoznak a mikroszkopikus törvényekről.

Mint később láthatjuk, előfordulhat, hogy két elméleti modell, amely ugyanolyan jó ozmotikus koefficienseket szolgáltat eltérő szerkezetet jósol az

oldatokban. Szerkezeti szinten történő ellenőrzésre nyújtanak lehetőséget a diffrakciós kísérletek. Ezek a kísérletek mérik a $g_{\alpha\beta}(r)$ párkorrelációs függvényeket.

Mielőtt azonban megvizsgálnánk a gyakorlati lehetőségeket, tekintsünk át három elméleti modellt, milyen állításokat tartalmaznak és melyek azok a bennük szereplő külső paraméterek, amelyek ellenőrzésre szorulnak.

$$V_{\alpha\beta} = V_{\alpha\beta}^{LJ} + V_{\alpha\beta}^{C}$$

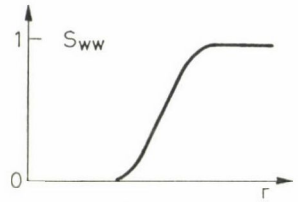


$$V_{\alpha\beta}^{LJ}(r) = 4\varepsilon_{\alpha\beta}\left[(\sigma_{\alpha\beta}/r)^{12} - (\sigma_{\alpha\beta}/r)^{6}\right]$$

$$V_{+w}^{C} = \mp\sum_{\alpha}^{4}(-)^{\alpha} qe/d_{+\alpha}$$

$$V_{++}^{C} = \pm e^2/r$$

$$V_{ww}^{C} = S_{ww}(r)\, q^2 \sum_{\alpha,\beta}^{4}(-)^{\alpha+\beta}/d_{\alpha\beta}$$



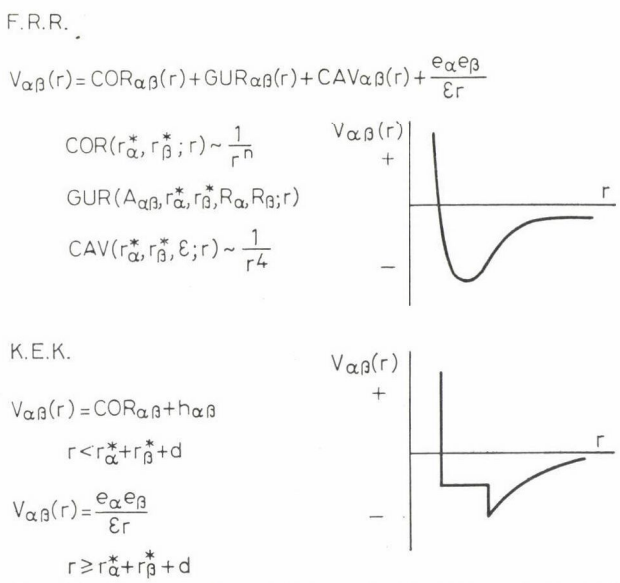
2. ábra. A Heinzinger—Vogel-potenciál-modell vizes alkáli-halogenid elektrolitoldatokra

Az első K. HEINZINGER és R. C. VOGEL potenciál-modellje [8, 11, 12], melyet alkáli-halogenid vizes oldatok leírására dolgoztak ki. A modell-potenciál jellemzése a 2. ábrán látható. A leírás B. O. szintű, tehát az oldatok részecskéi a víz molekulák és az ionok. A kölcsönhatási potenciálok minden részecske-pár típusra két tagból állnak, egy Lenard—Jones-tagból $V^{LJ}(r)$ és egy a Coulomb-kölcsönhatást leíró tagból $V^{c}(r)$. Az oldószermolekula töltéseloszlásának modellje egy Bjerrum négy-pont töltés modell [13, 14].

A víz—víz Coulomb-kölcsönhatást leíró V_{ww}^{c} tagban, az S_{ww} függvény a Coulomb-kölcsönhatást empirikusan kapcsoló függvény, mely a rendszert a Coulomb-katasztrófától óvja. Empirikus paraméterei a modellnek a q Bjerrum-töltések, az r_{oq} távolságok, az S_{ww} függvény, és a LJ paraméterek. A $g_{\alpha\beta}(r)$ párkorrelációs függvényeket molekuláris dinamikai számításokkal határozzák meg. A modell elvileg érvényes minden koncentráció tartományban, az

ion-ion kölcsönhatásról azonban csak a nagyobb (~4 mol/l) koncentráció tartományban nyújt megbízható képet, a molekuláris dinamikai számítások statisztikájának javulása miatt.

A másik két elméleti modell, melyet szeretnénk röviden jellemezni, a kölcsönhatások MM szintű leírását nyújtja. Az első H. FRIEDMAN, J. C. RASAIAH, A. RAMANATHAN [16—17] (FRR) a második G. KELBG, W. EBELING



3. ábra. A FRR és KEK potenciál-modellek ion-ion kölcsönhatásokat leíró potenciáljai

és H. KRIENKE (KEK) nevéhez fűződik [7, 18]. Ezen modellek az oldatok részecskéinek az ionokat tekintik, melyek ε dielektromos állandóval jellemzett kontinuum oldószerbe vannak beágyazva. A modellek rövid, sematikus jellemzése a 3. ábrán látható. Az FRR modellben az ion—ion párpotenciál első tagja COR (r) a Pauli kizárási elvnek megfelelően az ionok egymásba hatolását akadályozza meg. Az utolsó tag COUL (r), a hosszútávú Coulomb-potenciál. A modellekben ugyan nem szerepel explicite az ion-oldószer kölcsönhatás, de ez érvényesülhet az ion-ion kölcsönhatáson keresztül GUR (r), CAV (r). Az ionok közvetlen közelében levő oldószer szerkezete megváltozhat az ionok elektrosztatikus irányító hatása alatt. Ezt a megváltozott szerkezetű oldószer burkot nevezzük koszférának, ezek kölcsönhatásából, egymásba hatolásából eredő ion—ion kölcsönhatás változásokat írja le a GUR (r) tag. A CAV (r) kifejezés írja le a polarizált koszférák és az ionok kölcsönhatását [4]. A modell illesztendő paraméterei az $A_{\alpha\beta}$ Gurney-paraméterek; míg az r^*_α, r^*_β krisztallográfiai ion sugarak és az R^*_α, R^*_β koszféra vastagságok külső paraméterek. Az ion—ion párkorrelációs függvények meghatározása a HNC

(hypernetted chain) egyenletek numerikus megoldásával történik. A modell 0—1 mol/l koncentráció tartományban szolgáltat helyes termodinamikai mennyiségeket.

A KEK modell az ion—ion kölcsönhatásokat egy ún. négyszöghullám (square well) potenciállal és a Coulomb-pontenciállal jellemzi. A square well potenciál szélessége az oldószer—molekula átmérőjével egyenlő. Ez a modell is tartalmazza külső paraméterként a krisztallográfiai sugarakat $r^*_{\alpha\beta}$ és az oldószer—molekula átmérőjét d. Érvényessége szintén ~1 mol/l koncentráció határig terjed.

Ezen rövid áttekintés után a következő kérdések merülhetnek fel:

a) Alkalmazhatók-e a krisztallográfiai sugarak az ionok sugaraiként az oldatban,

b) helyesen írják-e le a modellek az oldószer—ion, ion—ion kölcsönhatásokat, az oldatok szerkezetét, illetve pontosak-e a belőlük meghatározható párkorrelációs függvények.

A következő szakaszban megvizsgáljuk, milyen választ tudnak nyújtani ezekre a kérdésekre a diffrakciós kísérletek.

2. A diffrakciós kísérletek

A diffrakciós alapegyenlet, amely kapcsolatot teremt a diffrakciós kísérletekben mért intenzitás függvények $I(s)$ és a $g_{\alpha\beta}(r)$ párkorrelációs függvények között, a következő,

$$H(s) = \frac{I(s) - \sum_\alpha x_\alpha f_\alpha^2(s)}{\left[\sum_\alpha x_\alpha f_\alpha\right]^2} = \varrho_0 \sum_{\substack{\alpha,\beta=+,-,0}} \sum_\beta c_{\alpha\beta}(s)\, h_{\alpha\beta}(s) \qquad (1)$$

$I(s)$ a mért intenzitás az s szórási változó függvényében,

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

ahol λ az alkalmazott sugárzás hullámhossza (Å), ϑ a szórási szög.

Az $f_\alpha(s)$, x_α az α típus részecske szórási amplitúdója, illetve móltörtje, ϱ_0 az átlagos részecskesűrűség az oldatban [Å^{-3}].

A $h_{\alpha\beta}(s)$ parciális szerkezeti függvények a $g_{\alpha\beta}(r)$ párkorrelációs függvények Fourier-transzformáltjai,

$$h_{\alpha\beta}(s) = 4\pi \int_0^\infty r(g_{\alpha\beta}(r) - 1) \sin sr \, dr \,. \qquad (2)$$

Az (1) egyenlet jobb oldalán álló a $c_{\alpha\beta}(s)$ függvények, melyek a különböző

részecske-pár kölcsönhatások intenzitás járulékainak súlyfüggvényei, számíthatók a szórási amplitúdókból és a móltörtekből

$$c_{\alpha\beta}(s) = \frac{(2 - \delta_{\alpha\beta})\, x_\alpha x_\beta f_\alpha(s) f_\beta(s)}{[\sum x_\alpha f_\alpha(s)]^2}; \qquad \sum_{\alpha\beta} c_{\alpha\beta}(s) = 1\,. \tag{3}$$

Annak eldöntésére, hogy a különböző ion—ion, ion—oldószer és oldószer—oldószer kölcsönhatások járulékai a kísérleti intenzitáshoz ($h_{\pm 0}$, $h_{\pm\pm}$, h_{00}) milyen pontosan mérhetőek egymás mellett, tehát milyen pontosan határozhatók meg a $g_{\alpha\beta}(r)$ párkorrelációs függvények, meg kell vizsgálnunk a $c_{\alpha\beta}(s)$ súlyfüggvényeket részletesebben. Mivel a $c_{\alpha\beta}(s)$ súlyfüggvények a s szórásváltozótól gyengén függenek, ezek s függésétől egy becslés során eltekinthetünk és vehetjük azok integrál-átlagait, $\bar{c}_{\alpha\beta}$. Az alkáli-klorid vizes oldatok esetében az 1. táblázatban feltüntettük a három diffrakciós kísérletre (röntgen RD, elektron ED, neutron ND) ezen átlagsúlyokat az oldószer—oldószer, a víz—víz járulékok átlagos súlyához viszonyítva $z_{\alpha\beta} = \bar{c}_{\alpha\beta}/\bar{c}_{00}$.

A röntgen- és elektrondiffrakciós $Z_{\alpha\beta}$ relatív súlyokat 1 mol/l koncentráció esetén adtuk meg, mivel jelenleg ez az MM szintű elméletek felső határa. Meg kell jegyeznünk, hogy a folyadékdiffrakciós kísérletek pontossága optimista becslések szerint 1%-os, míg pesszimista becslés 3—4%-ot eredményez. Látható az 1. táblázatból, hogy az RD és ED mérésekben a víz—víz kölcsönhatások mellett sajnos egyedül az ion—víz járulékok mérhetőek. Az ND $Z_{\alpha\beta}$ relatív súlyokat 4 mol/l koncentráció esetében tüntettük fel. Hígabb oldatokra a helyzet rosszabb. Itt még az ion hidratáció mérése is nehézségekbe ütközik. Ez az egyik oka annak, hogy neutrondiffrakciós mérés alig történt oldatokon. Kivételek a LiCl és $NiCl_2$ oldatok [19, 20], mivel a Li^+ és a Ni^{++} ionok relatíve nagy szórási amplitúdókkal rendelkeznek. A 4. ábrán megfigyelhető a relatív súlyok koncentráció függése. A koncentráció növekedésével valamit javul a helyzet. Növekszik az ion—víz kölcsönhatás járuléka. A Cs^+ ion esetében 3,5 mol/l koncentrációnál eléri a víz—víz járulékát. 2—3 mol/l között a Rb^+ és Cs^+ ionok $+-$ és $++$ járulékai elérik a mérhetőség határát. A többi kation, ion—ion kölcsönhatásai még 4 mol/l koncentrációnál sem adnak mérhető járulékot a kísérleti intenzitáshoz.

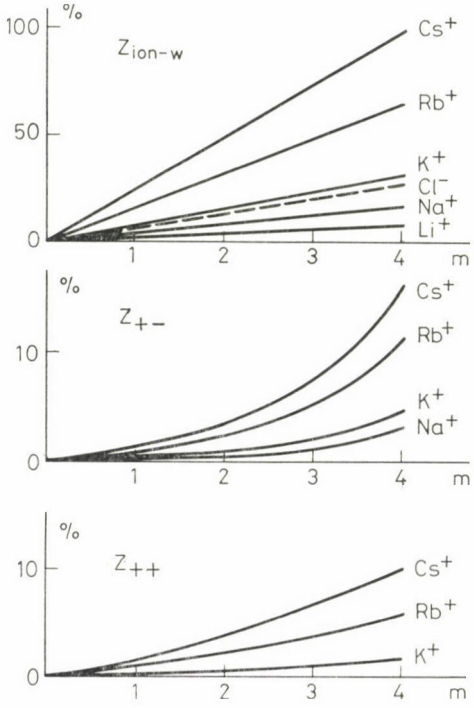
Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy az alkáli-kloridok vizes oldatai esetében 1 mol/l koncentráció környékén csak a víz—víz és ion—víz kölcsönhatások nyújtanak mérhető járulékot a kísérleti intenzitáshoz.

Általában igaz az, hogy ha mérni kívánjuk az ion—ion kölcsönhatásokat, akkor a Cs^+-nál nehezebb kationt és a Cl^--nál nehezebb aniont kell választanunk. Így az MM szintű elméletekhez, amelyek 1 mol/l koncentrációig működnek, az alkáli-halogenid oldatok diffrakciós mérései nem nyújtanak direkt bizonyítékot. Azonban, mint láttuk, információt nyújtanak az az ion—víz kölcsönhatásról, a hidratációról.

1. táblázat

A különböző kölcsönhatások százalékos relatív súlyai a diffrakciós szerkezeti függvényekhez vizes alkálihalogenid oldatok esetében

RD $Z_{\alpha\beta}$ %	C = 1 m				
	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
+ W	2	4	8	16	24
− W	7	7	7	7	7
+ −	0,03	0,1	0,3	0,6	0,8
+ +	—	0,04	0,1	0,5	1,5
− −	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
ED	C = 1 cm				
+ W	1	4	5	12	18
− W	7	7	7	7	7
+ −	0,01	0,07	0,1	0,2	0,3
+ +	—	0,04	0,10	0,36	0,74
− −	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
ND	C = 4 cm				
+ W	8	4	0,6	2	
− W	3	3	3	3	
+ −	0,1	0,06	0,03	0,1	
+ +	0,01	0,05	0,01	0,1	
− −	0,03	0,03	0,03	0,03	

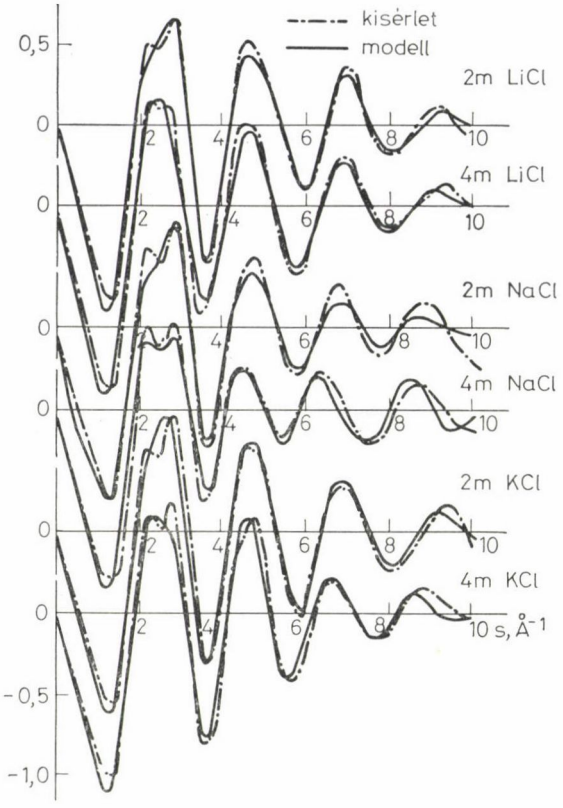


4. ábra. A röntgendiffrakciós relatív súlyok koncentráció függése

3. Ion hidratáció

Az alkáli-halogenid-oldatok szerkezetének röntgendiffrakciós vizsgálatára az irodalomban számos munkát találhatunk [19, 21—23].

Intézetünk röntgendiffrakciós csoportjában az elmúlt években szisztematikus méréseket végeztek 2 és 4 mol/l koncentrációjú alkáli-klorid vizes oldatokban 25 °C-on [24]. Kivételt képeztek a RbCl oldatok, mivel ezek pontos mérése a Rb^+ ion nagy fluoreszcens sugárzása miatt nehézségekbe ütközött. Kísérleti eredményeiket tehát — az előzőekben említett röntgen szerkezeti függvényeket $H(s)$ — értelmezni tudták egyszerű hidrát-modell úgynevezett első-szomszéd-modell ESz alapján. Egy ilyen modell kétféle oldószermolekulát, jelen esetben vízmolekulát tételez fel. Az oldószer-molekulák egy része az ionok hidrátburkát képezik, a sztöchiometriának megfelelő fennmaradó rész „szabad" oldószerként viselkedik. Egy ion vagy „szabad" oldószer molekula körül a szerkezet csak az első szomszédokig terjed, és átlagos sűrűségű, kontinuum oldószerbe van beágyazva. Az ESz modell hasonló az MM szintű elméleti modellekhez abban, hogy az ionok körül átlagosan egy vízmolekula átmérőjű koszférát (kísérő gömböt) tételez fel, különbözik viszont abban, hogy a kísérő hidrátburoknak szerkezetet tulajdonít és tárgyalja a hidrátburokban nem résztvevő oldószer első-szomszédokig terjedő szerkezetét is. Az ESz-modell további részletei közé tartozik, hogy az első-szomszédok elhelyezkedését maximális szimmetriával kezeli, tehát a koordinációs lehetőségeknek megfelelően tetraéderes, oktaéderes, hexaéderes stb. szerkezetekkel dolgozik. Ez a megszorítás egyébként csak gyakorlati hasznú, mivel lecsökkenti a szabad paraméterek számát, melyeket a modell szerkezeti-függvények kísérlethez történő illesztésével kell meghatározni. Egy távolság meghatározza az egész szerkezetet. A modellnek egyébként a centrális elsőszomszéd távolságokon kívül ezek rezgési amplitúdói, $l_{\alpha\beta} = \sqrt{\langle (r - r_{\alpha\beta})\rangle^2}$, az illesztendő paraméterei. Ezek a paraméterek informálnak bizonyos mértékig a szerkezet merevségéről, lazaságáról, a kötés erősségéről. Az 5. ábrán láthatjuk a 2 és 4 mol/l-es alkáli-klorid oldatok röntgendiffrakciós mérésből meghatározott $H(s)$ szerkezeti függvényeit és az ESz modellel történő leírásukat. Nagyobb eltérés csak az első maximumoknál figyelhető meg, melynek oka valószínűleg az, hogy a szabad-víz szerkezete az első szomszédnál tovább terjed, amit a leírás nem vesz figyelembe. A 2. táblázat tartalmazza a jelen diszkusszió szempontjából érdekes hidratációt jellemző paramétereket. A táblázatban a röntgendiffrakciós kísérletből ESz modellekkel meghatározott ion—víz távolságokat, koordinációs számokat hasonlítottuk össze az elméleti modellekből meghatározott értékekkel. MD-vel jelöltük K. Heinzinger és P. C. Vogel potenciál modelljéből molekuláris dinamikával meghatározott értékeket [12], MC-vel pedig E. Clementi és munkatársai ab-initio számításaiból Monte Carlo-módszerrel meghatározott mennyiségeket [6]. A táblázat tartalmazza a krisztallográfiai sugarak összegeként



5. ábra. Az alkálihalogenid oldatok röntgendiffrakciós szerkezeti függvényei s H(s). .... kísérleti adatok; — az ESZ modellekből meghatározva

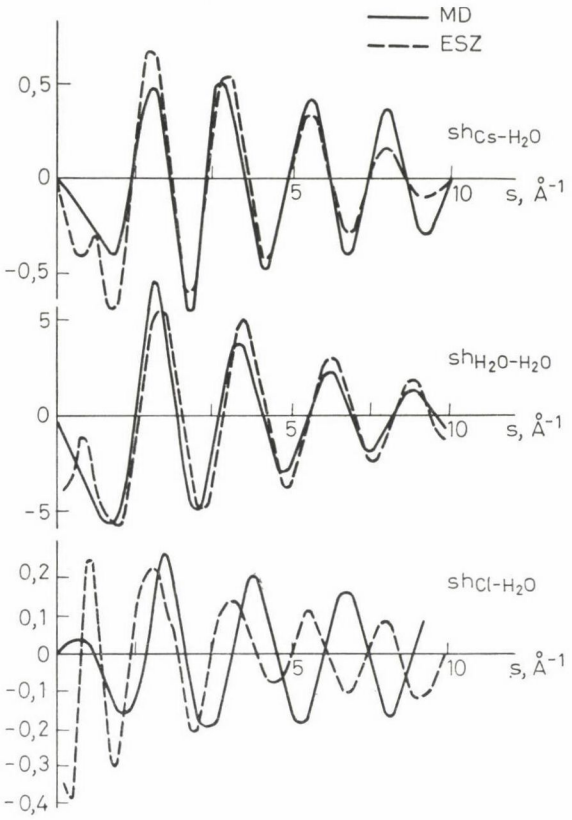
2. táblázat

Ion-víz kölcsönhatások paraméterei: r_{X0} ion-víz távolság, RD röntgendiffrakciós adatok, MD molekuláris dinamikai adatok, MC Monte Carlo-számítások, KSz hidratációs számok

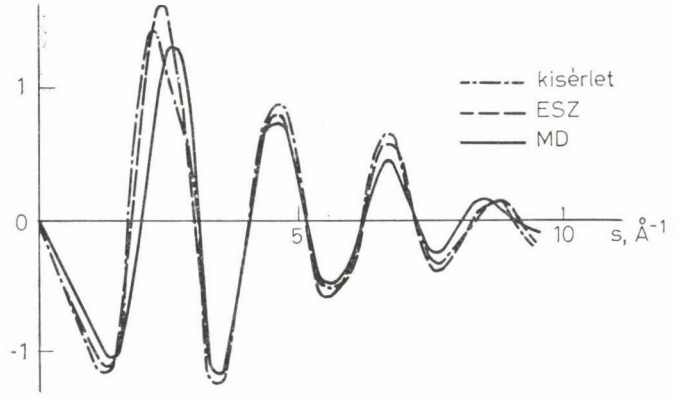
X	r_{x_0}				KSz		
	RD	MD	MC	r_c	RD	MD	MC
Li^+	2,2	2,10	1,95	2,18	4	5,7	4
Na^+	2,43	2,31	2,35	2,36	4	6,6	5,5
K^+	2,91		2,75	2,73	6		6
Cs^+	3,15	3,10		3,30	8 (6)	8,2	
Cl^-	3,10	2,7	3,45	3,21	6	7	6,5
H_2O	2,92	2,9	2,90	víz 2,85	4	5,5	5

meghatározott ion—víz távolságokat is (r_c). A kísérleti távolságok pontossága ± 0.05 Å a koordinációs számoké ± 1.

Az ion—víz távolságok a Li^+ ion kivételével a kísérleti hibahatárokon túl eltérnek a krisztallográfiai sugarak összegétől. A kísérleti távolságok a Cs^+ és Cl^- ionok esetében kisebbek a Na^+ és K^+ ionokra nagyobbak a Pauling-sugarak összegénél.



6. ábra. Anion-víz, víz-víz és kation-víz parciális szerkezeti függvények a CsCl oldatra — a molekuláris dinamika; — — — az ESZ—modell alapján



7. ábra. A 2 mol/l-es CsCl oldat röntgendiffrakciós szerkezeti függvénye sH(s). — — — kísérleti adatok; ..... az ESZ modellből; — molekuláris dinamika eredménye

Figyelemre méltó az is, hogy a Heinzinger—Vogel-modell jóval kisebb $Cl^- — H_2O$ távolságot eredményez, mint a kísérleti érték.

Végezetül érdekes hogy a „szabad" oldószer víz—víz távolságára mind a kísérlet, mind a fenti modellek nagyobb értékeket eredményeznek, mint a tiszta oldószerben, a vízben (2,83 Å). A „szabad" oldószer úgy viselkedik az oldatban, mint a tiszta oldószer magasabb hőmérsékleten.

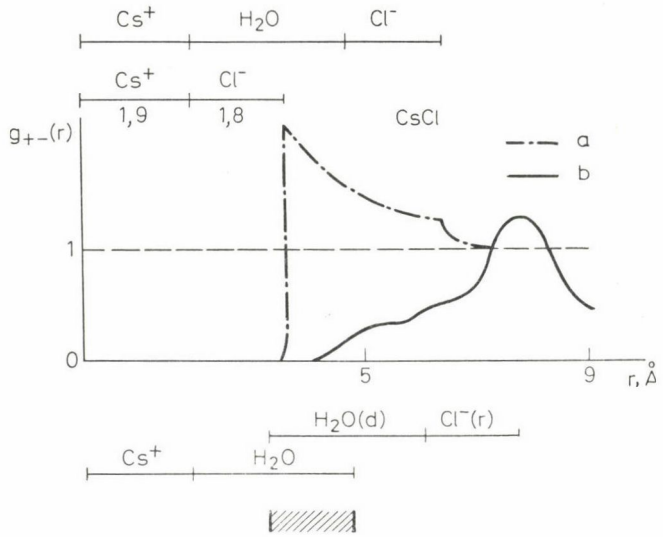
A fenti észrevételek közül az ion—víz távolságok krisztallográfiai sugarak összegétől való eltérés talán figyelmet érdemel a MM szintű elméleti modellek számára is.

Bővebb összehasonlítási lehetőség a röntgendiffrakciós eredményekkel azonban azon elméleti modellek számára nyílik, melyek explicite tárgyalják az ion—oldószer kölcsönhatást. Az említettek közül ilyen a Heinzinger—Vogel-potenciál modell. A 6. ábrán egy ilyen összehasonlítást láthatunk. Az ábra tartalmazza a 2 mol/l koncentrációjú CsCl vizes oldat kísérleti $H(s)$ szerkezeti függvényét, ennek ESz modell-lel történő leírását, továbbá a Heinzinger — Vogel-(HV) modell röntgendiffrakciós szerkezeti függvényét. Az ábrából kitűnik, hogy a HV modell valamivel rosszabb leírását nyújtja a kísérletnek, mint az ESz modell. Ha külön megvizsgáljuk az ESz modell alapján a parciális szerkezeti függvényeket $h_{\alpha\beta}(s)$ — ezek informálnak a kation—víz, anion—víz és víz—víz kölcsönhatásokról — összehasonlítva a HV modell parciális szerkezeti függvényével láthatjuk a nagyobb eltérés okát is (7. ábra). Kiderül az előzőekben említettekkel összhangban, hogy ezért a modell $Cl^- — H_2O$ kölcsönhatása a felelős.

Látható, hogy amennyiben mérhető a megfelelő kölcsönhatás egy diffrakciós kísérletben, úgy a mérés hasznos információ az elmélet számára.

4. Ion-ion kölcsönhatás

Az MN szintű elméleti modellek explicite csak ion—ion kölcsönhatást értelmeznek. Az előzőekben láttuk, hogy 1 mol/l koncentráció környékén az ionpárok szerkezeti függvény járulékainak mérése nehézségekbe ütközik. Pedig ezek létezésének közvetlen bizonyítékát diffrakciós mérések szolgáltathatnák egyedül. A termodinamikai függvényekre való hatásuk közvetett. A kérdés vizsgálata fontos lenne azért is, mert a különböző elméletek már az ionpárok típusáról is eltérően vélekednek. Így pl. a KEK modellre általában jellemző, hogy kétféle ionpárt jósol. Az egyiket közvetlen kontaktussal, a másikat egy vízmolekulán keresztüli kontaktussal [18]. Hasonló jellemző J. C. Rasaiah MM szintű számításaira is [25]. H. Friedman és munkatársainak MM szintű számításai a BO szintű Heinzinger—Vogel- modelleredményeihez hasonlóan egymásbahatoló hidrátburkon keresztüli + — ionpárokat eredményeznek [4], [12]. A 8. ábrán két különböző elméleti ionpár típust



8. ábra. Elméleti ion-pár típusok a CsCl oldatban. *a)* J. C. Rasaiah számítása, *b)* P. C. Vogel és K. Heinzinger számítása

láthatunk, a CsCl oldatokban, J. C. Rasaiah- és a Heinzinger—Vogel-modellek + — párkorrelációs függvényeinek összehasonlításából.

Az ionpárok diffrakciós vizsgálatának lehetősége, mint ezt már említettük, nincs kizárva. Hígabb oldatoknál ennek feltétele, hogy nagy rendszámú ionokból álljanak a párok. Egy ilyen lehetőség adódik, mint erre H. FRIEDMAN, D. M. ZEBOLSKY és E. KÁLMÁN rámutattak [26], a Ph_4AsCl vizes oldatok vizsgálatakor.

Becsüljük meg, milyen röntgenszórási intenzitás várható a 0,3 mol/l-es Ph_4AsCl oldat esetében. A Ph_4As^+-ionnak nagy a Conway-rádiusza, 4,54 Å. Elektronszáma 197, tehát nagy röntgenszórási faktora kell legyen, és mivel az ion nagy, az ion—ion kölcsönhatás járuléka az intenzitáshoz igen kis szórási szögeknél fog elsősorban jelentkezni. Tehát a becslést elég a kis szórásszögeknél elvégezni.

A diffrakciós alapegyenlet megoldásához (2.1 egyenlet) szükségesek a megfelelő súlyfüggvények (2.2 egyenlet), és az ehhez szükséges móltörtek és a szórásfaktorok. Mivel nem ismeretes a Ph_4As^+-ion szórási amplitúdója, így ezt is becsülnünk kell. Ez úgy történik, hogy az elektronsűrűségre Gauss-eloszlást tételezünk fel

$$\varrho(r) = N(\pi^{1/2}r^*)^{-3} \exp\{-(r/r^*)^2\}, \tag{4}$$

ahol N az elektronszám, r^* az elektronsűrűség eloszlás egy jellemző méretének sugara.

Mivel a röntgenszórási amplitúdó az elektronsűrűség Fourier-transzformáltja,

$$f(s) = 4\pi \int r^2 \varrho(r) \frac{\sin sr}{sr} \, dr,$$

erre szintén Gauss típusú alakot nyerünk,

$$f_+(s) = N_+ \exp\left\{ - \frac{(sr_+^*)^4}{4} \right\}, \qquad N_+ = 197, \quad r_+^* = 4 \text{ Å}.$$

A víz és a klór esetében a szórási amplitúdók az irodalomból ismertek.

Ezek után a móltörtek ismeretében meghatározhatók a súlyfüggvények. A c_{--}, c_{-w} és c_{-+} súlyok elhanyagolhatóan kicsinek adódnak, így csak a kation—víz (h_{+w}), kation—kation (h_{++}) és víz—víz (h_{ww}) kölcsönhatások adnak járulékot a szerkezeti függvényhez,

$$H(s) \cong \varrho_w [c_{++}(s) h_{++}(s) + c_{+w}(s) h_{+w}(s) + c_{ww}(s) h_{ww}(s)]. \tag{1a}$$

Kísérleti tény, hogy a $h_{ww}(s)$ 1 Å^{-1}-ig majdnem állandó $h_{ww}(s) \sim h_{ww}(0)$, tehát vehető a zérus helyen felvett értéke, amely $h_{ww}(0) = -28$ Å.[3]

A g_{++} függvényt egy a dolgozat elején bemutatott McMillen—Mayer szintű modell alapján Friedman és munkatársai határozták meg. A h_{++} függvényt a g_{++} Fourier-transzformációjával állíthatjuk elő. Ez az a függvény, amelynek hatását a kísérleti intenzitásra vizsgálni szeretnénk. A h_{+w} függvény becslése úgy történt, hogy feltételezték, hogy az iont közvetlenül kontinuum víz veszi körül, ebből analitikusan meghatározható a h_{+w} függvény, amely a következő

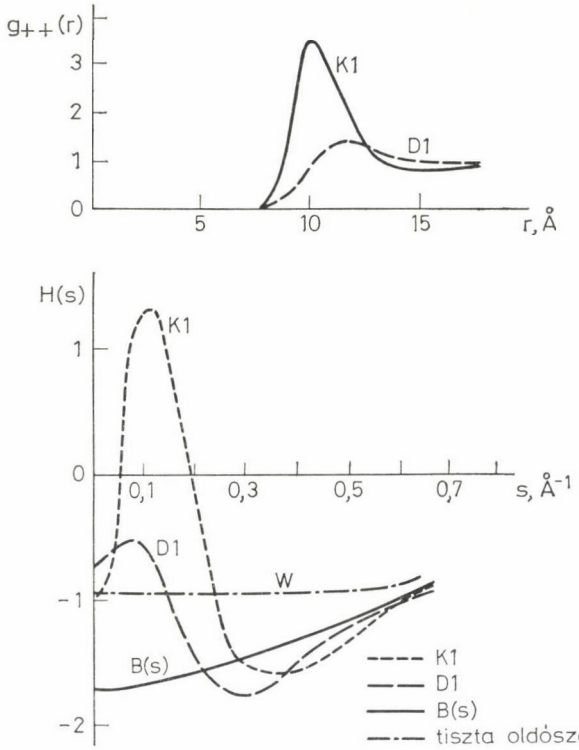
$$h_{+w}(s) = - 4\pi r_a^3 \frac{J_1(sr_a)}{sr_a},$$

ahol J_1 az elsőrendű szférikus Bessel-függvény, r_a a kontinuum víz határának az iontól mért távolsága. Ez egy olyan paraméter, melytől kis szórásváltozó értékeknél a szerkezeti függvénynek csak az abszolút értéke függ.

Tekintsük ezek után a h_{+w} és h_{ww} járulékok összegét háttérnek $B(s)$.

$$H(s) \cong \varrho_w [c_{++} h_{++}(s) + B(s)]. \tag{1b}$$

A 9. ábra mutatja a numerikus eredményeket. Az ábrán felül az elméleti $g_{++}(r)$ párkorrelációs függvények láthatóak két különböző közelítésben.



9. ábra. A 0,3 mol/l-es vizes Ph_4AsCl oldat anion-anion kölcsönhatását leíró $g_{++}(r)$ párkorrelációs függvények és a megfelelő röntgendiffrakciós szerkezeti függvények, H(s)

A K1 egy olyan modellt jelöl ahol relatíve nagyobb a ++ ion-párok (Kauzmann-párok) koncentrációja a D 1 modellben pedig nagyobb a +− párok (Diamond párok) koncentrációja [26]. Az ábrán alul pedig az előző becslés alapján meghatározott megfelelő szerkezeti függvényeket H^{K1}, H^{D1} láthatjuk. Az ábrán feltüntettük a háttérfüggvényt ($B(s)$) és a tiszta oldószer, a víz megfelelő szerkezeti függvényét (w) is.

A becslés a 0.3 mól/l-es Ph_4AsCl vizes oldatnak kisszögű szórást jósol. Ezenkívül egy lehetőséget mutat a K1 és D1 modellek közti választásra is a különböző szórásuk alapján. Mivel a szórás igen kisszögű tartományokra terjed ki, ez csak speciális, erre a célra alkalmas ún. kisszögű kamrákkal lehetséges.

A fentiek alapján kiderül, hogy megfelelően választott vizsgálati objektum esetén az oldószer—oldószer és ion—oldószer kölcsönhatás mellett az ion—ion kölcsönhatások diffrakciós mérése is lehetséges és így megnyílik a kapcsolat a diffrakciós kísérletek felé azon elméletek számára is, melyek csak ion—ion kölcsönhatással dolgoznak.

Köszönetet mondunk Dr. K. Heinzingernek a molekuláris dinamikai adatok rendelkezésre bocsátásáért.

Összefoglalás

A dolgozat az elektrolit oldatok szerkezetének elméleti és diffrakciós kísérleti vizsgálata közötti kapcsolatra kívánt a felhívni a figyelmet. Megvizsgálta a lehetőségeit az ion-oldószer, oldószer-oldószer és ion-ion kölcsönhatások diffrakciós méréseinek. Néhány példán keresztül összehasonlította a diffrakciós mérések és különböző elméleti számítások eredményeit.

Summary

The present paper draws the attention to the connection between diffraction experiment and theory of electrolyte solutions. The possibility of the measurements of ion-solvent and ion-ion interactions in a diffraction experiment is discussed. Theoretical predictions and diffraction result are compared in the case of some electrolyte solutions.

IRODALOM

1. Debye, P., Hückel, E.: Physikal. Z. **24,** 185 (1923), **24,** 305 (1923)
2. Kramers, H. A.: Proc. Amst. Acad. Sci. **30,** 145 (1927)
   Fowler, R. H.: Trans. Far. Soc. **74,** 434 (1927)
   Onsager, L.: Chem. Rev. **13,** 73 (1933)
   Kirkwood, J. G.: J. Chem. Phys. **2,** 767 (1934)
3. Kirkwood, J. G., Poirier, J. C.: J. Phys. Chem. **58,** 591 (1954)
4. Friedman H. L.: Modern Aspects of Electrochemistry, Vol. 6. Plenum Press, New York (1971)
5. Friedman, H. L., Dale, W. D. T.: Ionic Solutions at Equilibrium, in Modern Theoretical Chemistry, Vol. IV. Statistical Mechanics (Plenum Press, N. Y. 1976). B. I. Berne, editor.
6. Kistenmacher, H., Popkie, H., Clementi, E.: J. Chem. Phys. **61,** 799 (1974)
7. Bich, E., Ebeling, W., Krinke, H.: Z. Phys. Chem. (Leipzig) **257,** 549 (1976)
8. Heinzinger, K., Vogel, P. C.: Z. Naturforsch. **29a,** 1164 (1974).
9. Mruzik, M. R., Abraham, D. E., Schreiber, D. E.: J. Chem. Phys. **64,** 481 (1976)
10. Rasaiah, J. C.: J. Sol. Chem. **2,** 301 (1973)
11. Vogel, P. C., Heinzinger, K.: Z. Naturforsch. **30a,** 789 (1975)
12. Vogel, P. C., Heinzinger, K.: Z. Naturforsch. **31a,** 476 (1976)
13. Eisenberg, P., Kauzman, W.: The Structure and Properties of Water, Oxford University Press, London (1969)
14. Rahman, A., Stillinger, F. M.: J. Chem. Phys. **55,** 3366 (1971)
15. Rasaiah, J. C., Friedman, H. L.: J. Chem. Phys. **48,** 2742 (1968)
    Rasaiah, J. C., Friedman, H. L.: J. Chem. Phys. **50,** 3965 (1969)
16. Ramanathan, P. S., Friedman, H. L.: J. Chem. Phys. **54,** 1086 (1971)
17. Friedman, H. L., Krishnan, C. V.: Ann. N. Y. Acad. Sci. **204,** 79 (1973)
18. Kelbg, G.: Z. Phys. Chem. (Leipzig) **214,** 153 (1960)
19. Narten, A. H., Vaslow, F., Levy, H. A.: J. Chem. Phys. **58,** 5017 (1973).
20. Howe, R. A., Howells, W. S., Enderby, J. E.: Solid State Phys. **4,** 1001 (1974).
21. Lawrence, R. M., Kruh, R. F.: J. Chem. Phys. **47,** 4758 (1967).
22. Licheri, G., Piccaluga, G., Pinna, G.: J. Appl. Cryst. **6,** 392 (1973).
23. Enderby, J. E.: Proc. Roy. Soc. London. *A* **345,** 107 (1975).
24. Radnai, T., Hajdu, F., Pálinkás, G.: VIII. Hungarian Diffraction Conference Tihany. Collected Abstracts 46 (1976)
25. Rasaiah, J. C.: J. Chem. Phys. **52,** 704 (1970)
26. Friedman, H. L., Zebolsky, D. M., Kálmán, E.: J. Sol. Chem. **5** (1977) 853

Kémiai Közlemények 49. kötet 1978 p. 297—308

A MODERN FELÜLETVIZSGÁLATI MÓDSZEREK ÁTTEKINTÉSE*

BERÉNYI DÉNES

az MTA levelező tagja
(Az MTA Atomkutató Intézete, Debrecen)

Érkezett 1977. január 11-én

1. Bevezetés

Az utóbbi egy-másfél évtizedben, de különösen az utóbbi néhány évben óriási lendületet kapott a szilárdtest felületek kutatása. Teljesen új felület-analitikai, felületvizsgálati módszerek jelentek meg. Az itt tárgyalt módszerek közül ritka, amelyik tíz évnél régebbi, nem egynek a kora pedig még az öt évet is alig éri el. Egyesek közülük különböző előnyökkel és hátrányokkal rendelkeznek és legtöbbször kölcsönösen kiegészítik egymást. Éppen ezért egyre jobban terjed a komplex, több módszert is alkalmazó felületvizsgálat és megfelelően az olyan berendezések, amelyek alkalmasak ilyen komplex vizsgálatok elvégzésére.

Érdemes itt megemlíteni, hogy az utóbbi időben az analitikai, anyagvizsgálati módszerek általában is sokat fejlődtek, de nem minden modern, nagy teljesítményű anyagvizsgálati módszer felülvizsgálati módszer is egyúttal (pl. neutron aktivációs analízis, mag mágneses rezonancia, Mössbauer-spektrometria stb.). Ugyancsak meg kell itt említenünk, hogy maga a felület és ennek megfelelően a felületi vizsgálati módszerek fogalmi körének meghatározása sem egységes. Tágabb értelemben idetartoznak nemcsak a néhány monorétegről, hanem a kb. mikron nagyságrendig információt adó módszerek is.

A szilárdtestek felületének kutatása, azok sokoldalú megismerése igen fontos mind alapkutatási, mind gyakorlati szempontból. Elég, ha a félvezető felületekre vagy a katalízis jelenségére utalunk itt.

A felületvizsgáló módszerek közös jellemzője, hogy különböző (szondázó) részecskékkel, sugárzással bombázzuk, besugározzuk a vizsgálandó felületet (nem tekintve most a mágneses vagy elektromos tér, továbbá hőhatás alkalmazását) és az ennek hatására kilépő részecskék energia-, illetve szögeloszlását analizáljuk (esetleg időbeliségét és spinviszonyait is). A felületről kilépő részecske természetesen lehet maga a szondázó részecske is szóródást, ill. visszaszóródást szenvedve a vizsgált felületen.

* Elhangzott módosított formában a Szilárdtestfizikai Kollokviumon 1976 novemberében.

Megjelenés alatt „A Szilárdtestkutatás újabb eredményei" könyvsorozatban is.

Számos könyv, könyvfejezet és áttekintő cikk foglalkozik a fenti módszerekkel és alkalmazásaikkal, a megfelelő eredeti cikkek száma pedig több ezer. E helyen csak néhány legújabban megjelent könyvre utalunk, amelyek egészben vagy jó részben ezzel a problémakörrel foglalkoznak: BEHRISCH és mtsai 1973, BOOTSMA és GEUS 1975, CZANDERNA 1975, J. F. ZEIGLER 1975, TOWSEND és mtsai 1976. Ebben a tanulmányban a fő cél a különböző módszerek rövid, összefoglaló bemutatása, még inkább ezek összehasonlító értékelése, kölcsönösen egymást kiegészítő előnyeik és hátrányaik számbavételével, természetesen a teljesség igénye nélkül.

2. Az egyes módszerekről röviden

Ebben az alfejezetben főleg a modern felülvizsgáló módszerek gazdagságát kívánjuk demonstrálni a felületre beérkező, azt gerjesztő és az onnan eltávozó (kilépő) részecskének megfelelően osztályozva őket. Ezenkívül egyes — elsősorban a fontosabb — módszerekről rövid ismertetést is adunk. Mindenekelőtt az előbbi alfejezetben már idézett műveken kívül még utalunk néhány fontos újabb cikkre: CARTES 1973, BENNINGHOVEN 1973, RYND és RASTOGI 1975, HOLM és STORP 1976a, HOLM és STORP 1976b, WOODRUFF 1976, BERÉNYI 1976.

Az 1. táblázatban foglaltuk össze — a teljesség igénye nélkül — a szóban forgó módszereket lehetőleg az irodalomban legszokásosabb rövidítéseket alkalmazva jelölésükre. Az egyes módszerek jelölése rövid, néhány betűs rövidítéssel különösen elterjedt ezen a területen. A 2. táblázatban adjuk a rövidítések jelentését.

Első pillantásra is látjuk, hogy egyes rövidítések (és a nekik megfelelő módszerek) jól ismertek, széles körben használatosak, mint pl. AES (Auger electron spectroscopy), SIMS (Secondary ion mass spectroscopy), míg mások kevésbé használatosak, mint pl. CPAA (Charge particle activation analysis) vagy CPINRA (Charged particle induced nuclear reaction analysis). Egyes jól ismert rövidítések viszont hiányozni látszanak a táblázatból. Ilyenek pl. az ESCA (Electron spectroscopy for chemical analysis vagy electron spectroscopy concerned with applications), amelynek értelme jóval szélesebb, mint az itt helyette használt XPS (X-ray photoelectron spectroscopy). Ismét más esetben két vagy több használatos rövidítés közül az egyiket választottuk, így pl. PIXE (particle induced X-ray emission) és IEX (ion excited X-rays) közül az utóbbit, ez ugyanis magában foglalja a protonnal kiváltott röntgensugárzás esetét is. A 3. táblázatban felsoroltunk néhány olyan módszert, amelynek többféle rövidített jelölése is használatos. Szintén meg kell jegyeznünk, hogy egyes módszerek az 1. táblázatban kétszer is szerepelnek, mert pl. az AES-nek van egy elektron és egy foton-gerjesztett változata, amelyek méghozzá rész-

1. táblázat

A modern felületvizsgáló módszerek áttekintése a felületre érkező és onnan kilépő részecskének megfelelően

Beérkező részecske (gerjesztés)	Kilépő részecske		
	foton	elektron	ion
foton	XRF	AES XPS UPS	LMA
elektron	EMP	AES ELS LEED RHEED SAM	EIID
ion	IMXA IEX CPINRA CPAA	INS	RIBS SIMS ISS IMMA CPINRA

ben különböző sajátságokkal rendelkeznek a felülvizsgálat szempontjából. Végül hangsúlyoznunk kell, hogy a táblázatokban a módszerek felsorolása nemcsak olyan szempontból nem teljes, hogy az 1. táblázat egyes mezőibe még további jelölések, ill. módszerek kerülhetnének, hanem olyan szempontból sem, hogy vannak módszerek, amelyekben nem ionok, hanem semleges atomok a beérkező, gerjesztő részecskék vagy azok lépnek ki a felületről valamilyen más gerjesztés hatására. Ismét más, nem tekintett esetekben, a felület vizsgáló eljárásban — mint már említettük — a felületről kilépő részecskéket elektromos, mágneses tér vagy egyéb hatás készteti kilépésre (pl. a FIM = field ion microscopy vagy a FEM = field emission microscopy esetében). A táblázatokban ugyancsak általában nem szerepelnek az infravörös és látható fény tartományában működő módszerek (pl. ellipszometria). Megint más módszerekkel, mint pl. az XRD (X-ray diffraction) azért nem foglalkozunk, mivel azok nem tekinthetők elsősorban felületvizsgálati módszereknek.

Nem kétséges, hogy a modern felületvizsgáló módszerek száma igen nagy, és választási lehetőségekben a terület zavarbaejtően gazdag. Éppen ezért nagyon fontos, hogy ismerjük az egyes módszerek teljesítőképességét, egymáshoz viszonyított előnyeiket és hátrányaikat, mert egyrészről csak így tudjuk kiválasztani a leghatékonyabb műszereket és módszereket egy adott probléma tisztázására, másrészről csak így tudunk egy adott rendelkezésünkre álló módszert optimálisan kihasználni.

A továbbiakban az 1. és 2. táblázatban szereplő módszerek közül a szélesebb körben használatosakról kissé részletesebb információt adunk.

2. táblázat

Az egyes felületvizsgáló módszerek rövidített jelölése és angol és magyar elnevezése

Rövidítés	Angol és magyar elnevezés
AES	Auger electron spectroscopy Auger-elektron-spektroszkópia
CPAA	Charged particle activation analysis Töltött részecskék aktivációs analízis
CPINRA	Charged particle induced nuclear reaction analysis Magreakciós analízis töltött részecske-bombázással
EIID	Electron impact ion desorption Iondeszorpció elektronbombázás hatására
ELS	Energy loss spectroscopy Karakterisztikus energiaveszteséges elektron-spektroszkópia
EMP	Electron microprobe Elektron-mikroszonda
IEX	Ion excited X-rays Ionbombázás hatására kilépő röntgensugárzás
INS	Ion neutralization spectroscopy Ionokkal kiváltott elektronok spektroszkópiája
IMMA	Ion microprobe mass analysis Ion-mikroszonda tömegspektrometriával
IMXA	Ion microprobe X-ray analysis Ion-mikroszonda röntgen-spektrometriával
ISS	Ion scattering spectrometry Visszaszórt ionok spektrometriája
LEED	Low energy electron diffraction Alacsony energiájú elektrondiffrakció
LMA	Laser microprobe analyser Lézergerjesztésű mikroszonda
RHEED	Reflection high energy electron diffraction Nagyenergiájú reflekszió elektrondiffrakció
RIBS	Rutherford ion backscattering Ionok Rutherford-szórása
SAM	Scanning Auger microprobe Auger-mikroszonda
SIMS	Secondary ion mass spectrometry Szekundérion-tömegspektrometria
UPS	Ultraviolet photoelectron spectroscopy Fotoelektron-spektroszkópia ibolyántúli gerjesztéssel
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy Fotoelektron-spektroszkópia röntgengerjesztéssel
XRF	X-ray fluorescence Röntgenfluoreszcencia-analízis

3. táblázat

Néhány eset, amikor ugyanannak a módszernek a jelölésére többféle elnevezés, illetve jelölés is használatos

CPINRA	PRA	= Prompt radiation analysis
EIID	EPSMS	= Electron probe surface mass spectrometry
IEX	IIX	= Ion induced X-rays
	IXA	= Ion-excited X-ray analysis
	PIXE	= Particle induced X-ray emission
RIBS	BS	= Backscattering

2.1. *Módszerek fotongerjesztéssel*

Először tekintsük át röviden a fotongerjesztéses felületvizsgáló módszereket.

Az *XRF* analitikai módszer szűkebb értelemben nem tartozik a felületvizsgálati módszerek közé. Nagyságrendben a mikron mélységű tartományban lehet felhasználásával gyors, sok elemes, elemi összetételre vonatkozó vizsgálatokat végezni.

A *XPS* módszernél a minta atomi elektronhéjairól röntgenbesugárzással fotoelektronokat váltunk ki és ezek spektrumának vizsgálatából nyerjük az információkat. Elemi analitikai és kémiai szerkezeti vizsgálatokat végezhetünk vele a nagyságrendben 10 Å mélységig.

Az *UPS* hasonló az XPS-hez, azzal a különbséggel, hogy a mintát nem röntgen sugárzással, hanem ibolyántúli sugárzással gerjesztjük. Ez alacsonyabb energiájának megfelelően a külsőbb héjakból vált ki fotoelektronokat. Főleg molekulák vakancianivóiról, fémek sávszerkezetéről szolgáltat információkat, legújabban felületi kondenzációs és kemiszorpciós vizsgálatoknál is alkalmazzák.

Az *AES*-nek két változata van. Az egyik, a régibb és elterjedtebb az elektrongerjesztéses, vagyis amelynél a vakanciákat elektronbesugárzással hozzák létre és ezek betöltődésénél kilépő Auger elektronok spektrumát analizálják és a másik, amelyik csak abban különbözik az előzőtől, hogy a vakanciák létrehozása röntgen besugárzással történik. Az előbbit főleg elemi analitikai célra lehet használni mintegy 10—20 Å mélységig, míg az utóbbi inkább alkalmas kémiai szerkezeti vizsgálatokra is.

Az *LMA*, azaz a minta felületéről lézersugárral kiváltott ionok vagy fénykvantumok tömegspektroszkópiai vagy optikai spektroszkópiai vizsgálata az IMMA-hoz vagy EMP-hoz hasonlóan a felület végigtapogatását, feltérképezését teszi lehetővé elemi összetétel szempontjából (lásd pl. KIRCHEIM és mtsai 1976).

2.2. *Elektrongerjesztéses módszerek*

Ebbe a csoportba még több módszer tartozik, mint az előbbibe. Ezek közül a következőket ismertetjük néhány mondatban.

Az *EMP*-nél elektronokkal sugározzuk be a vizsgálandó felületet és az így keletkező vakanciák betöltődésekor kilépő röntgensugárzást analizáljuk. A felületek elemi analitikai feltérképezésében a SAM kiegészítője.

Az *ELS*-nél a bombázó elektronok diszkrét energiaveszteséget szenvednek a felületi atomok ionizálásánál, amelyek lehetővé teszik a felületi atomok és molekulák vizsgálatát főleg az adszorbeált atomok és molekulák energianívóinak meghatározását.

A *LEED* az a módszer, amelynél a felületről rugalmasan visszaszórt elektronok szögeloszlásának (ún. diffrakciós kép) vizsgálatával a felület periódikus, geometriai szerkezetét deríthetjük fel.

A *RHEED* hasonló a LEED-hez és szervesen kiegészíti azt, csak a bombázó elektronok energiája nagyobb.

A *SAM* a felület elemi analitikai feltérképezésére szolgál. Lényegében a módszer ugyanaz, mint az AES, de a bombázó nyaláb megfelelő fókuszálásával a vizsgálandó felület μ^2 nagyságrendű foltonként letapogatható elemi analitikai szempontól.

Az *EIID* esetében alacsony energiájú (75—100 eV) elektronokkal bombázva a felületet, a kiváltott ionokat tömegspektrométerrel analizáljuk és így vizsgálatokat végezhetünk a felületen adszorbeált monorétegre vonatkozóan.

2.3. *Felületvizsgálat ionbombázással*

Ezek közül az alábbiakat mutatjuk be, néhány mondattal.

Az *IMXA* a felület hasonló letapogatását teszi lehetővé, mint az IMMA, de a kilépő röntgensugárzás miatt mélyebb rétegekből.

Az *IEX*-nél protonokkal vagy más ionokkal nukleáris gyorsítókban besugárzott felületről kilépő röntgensugárzás spektrumát analizáljuk. Jelenleg főleg a protongerjesztéses változat használatos, elsősorban elemi nyomanalitikai célra. A módszer lehetőségei között van a mélységi analitika és a felület elemi analitikai feltérképezése is.

A *CPINRA* módszernél nukleáris gyorsítókban töltött részecskékkel kiváltott magreakciókból promt kilépő gamma- v. részecskesugárzást analizáljuk és így következtetünk a bombázó sugárzás behatolási mélységéig jelenlevő elemekre. Fő előnye a nyomanalitikai alkalmazhatóság a legkönnyebb elemek tartományában is.

A *CPAA* hasonló az előző módszerhez, azzal a különbséggel, hogy itt a töltött részecskékkel létrehozott magreakciókban keletkezett radioaktív magokból kilépő sugárzásokat használjuk fel analitikai célra. Hogy a CPINRA és a CPAA közül melyiket használjuk, azt az dönti el, hogy milyen mátrixban, milyen elemet, ill. elemeket akarunk elsősorban meghatározni.

Az *INS*-nél a felületet alacsony energiájú ionokkal bombázzuk, amelyek a felületen neutralizálódnak és a neutralizálódási energiát a felületi atomok elektronjainak adják át. A módszer általában nem elemi analitikára alkalmas, hanem a felület atomjainak elektron állapotáról ad felvilágosítást a valencia nívók esetében, így kémiai reakciókról, kemiszorpcióról, adszorpcióról.

A *SIMS* módszernél a vizsgálandó felületet néhány keV-es ionokkal bombázzuk és a felületről kiváltott ionokat tömegspektrométerrel analizáljuk. Nagy érzékenységű elemi analitikai módszer, amelyik elsősorban a legfelső monorétegről ad információt. Relatív érzékenysége a monoréteg milliomod része körül mozog, abszolút érzékenysége 10^{-13}—10^{-14} g.

Az *ISS*-ban a felületi atomokat a 90°-ba szórt nemesgáz ionok energiaspektrumának vizsgálatával azonosítjuk. A szórt ionok energiája csak a szóró atomok tömegétől függ adott bombázó energia és szórási szög mellett. A bombázó atomok lehetnek néhány keV energiájúak, vagy néhány MeV-osok (azt nevezik RIBS-nek Rutherford ion backscattering). Az előbbi esetben csak a legfelső, az utóbbiban néhány mikronos rétegről kapunk információt. Érzékenysége sokkal kisebb, mint a SIMS-é.

Az *IMMA* a SIMS-nek az a változata, amelynél a bombázó nyaláb gondosan fókuszált és így lehetővé teszi a felület letapogatását 1—2 mikronos lépésekkel.

3. A különböző módszerek összehasonlítása

A következőkben a legfontosabb, leghasználatosabb felületvizsgálati módszereket hasonlítjuk össze különböző szempontok szerint. Mindenekelőtt a korábban már idézetteken kívül hivatkozunk néhány további cikkre, amelyek különösen a különböző módszerek összehasonlítása szempontjából érdekesek. Nevezetesen Bauer 1973, Palmberg 1973, Coburn és Kay 1974, Riach és Goff 1974, Colligon 1975, Evans 1975, Liebl 1975a, Liebl 1975b, Phillips 1976, Ziegler 1976.

A továbbiakban először is táblázatokban foglaljuk össze bizonyos tulajdonságaik szerint csoportosítva a legfontosabb módszereket. Más szavakkal: olyan összeállításokat csináltunk, amelyekből látható, hogy milyen jellegű felületi vizsgálati feladatokat milyen módszerekkel lehet elvégezni. Természetesen a táblázatok adatai csak tájékoztató jellegűek, már csak azért is, mert egyes módszerek olyan gyorsan fejlődnek, hogy jellemző paramétereik állandóan változnak, tökéletesednek.

A 4. táblázatban azokat a legfontosabb módszereket tekintjük át, amelyek a felület elemi összetételéről adnak felvilágosítást.

Mint a táblázatból látható, többféle módszer használatos elemi analitikai vizsgálatra szilárdtestek felületén. Ezek közül kétségtelenül a legérzékenyebbek a SIMS, az ISS, majd a CPAA, CPINRA és IEX, a legpontosabb viszont az XRF. Különböző egyéb szempontokból is összehasonlíthatók a módszerek. Így pl. hidrogén meghatározás főleg SIMS módszerrel és bizonyos esetekben CPAA és CPINRA módszerrel lehetséges. Másrészt a táblázat még elemi analitikai szempontból se tudja tükrözni az egyes módszerek minden tulajdonságát. Így pl. a RIBS módszer optimálisan alkalmazható, ha könnyű (alacsony rendszámú) alapanyag felső rétegében vagy könnyű alapanyagra rétegezve nehéz elemet kell kimutatni.

Külön táblázatban (5. táblázat) foglaljuk össze azokat a módszereket, amelyek az elemi összetétel felületi eloszlásának (topográfia) vizsgálatára is alkalmasak.

4. táblázat

Néhány fontosabb elemi analitikai módszer felületek vizsgálatánál

Módszer	Milyen rendszám tartományban?	Érzékenység, kimutathatósági határ	Információs mélység Å	Pontosság %	Több elemre egyszerre kapható-e adat?	Szelektivitás
AES	H, He kivételével minden elemre	10^{-10} g	5—30	10—30	igen	jó
CPAA	főleg könnyű elemek (H is)	10^{-12} g	10^2—10^6	1—15	általában nem	igen jó
CPINRA	főleg könnyű elemek (H is)	10^{-12} g	10^2—10^6	1—15	általában nem	igen jó
IEX	$Z > 10$, 11	10^{-12} g	20—10^6	5—20	igen	közepes
ISS	H, He kivételével minden elemre	10^{-13} g	3—9	10—20	igen	közepes
RIBS	H, He kivételével minden elemre,	10^{-11} g	10^2—10^4	5—10	legfeljebb néhányra	gyenge
SIMS	minden elemre	10^{-14} g	3—15	10—50	igen	igen jó
XPS	H kivételével minden elemre	10^{-9} g	10—100	5—10	igen	igen jó
XRF	$Z > 10$, 11	10^{-9} g	10—10^6	0,1—1%	igen	közepes

5. táblázat

*Az elemi összetétel felületi eloszlásának (topográfia) vizsgálatára alkalmas módszerek**

Módszer	A legkisebb analizálható felületelem sugara	Információs mélység
EMP	1 μ	10^4 Å
IMMA	0,2 μ	10 Å
IMXA	0.2 μ	10^4 Å
SAM	0,5 μ	10 Å

*A táblázat adatai csak durva tájékoztatásul szolgálnak

6. táblázat

*A mélységi elemi analitika módszerei**
(a felület alatti rétegek vizsgálata)

	Módszer	Mélységi feloldás	Max. szondázható mélység
Ion bombázásos leborotválással	AES	10 Å	10^3 Å
	XPS	10 Å	10^3 Å
	SIMS	10 Å	10^3 Å
A szondázó energia változtatásával	IEX	10^4 Å	10^5 Å
	CPINRA	10^3 Å	10^5 Å
	CPAA	10^3 Å	10^5 Å
	RIBS	10^2 Å	10^5 Å

* Tájékoztató jellegű adatokkal

A felületi feloldás, amellyel a vizsgálandó felületet végigtapogatjuk, nem különbözik nagy mértékben különböző módszerek esetében. A különbség inkább az információs mélységben jelentkezik. Az információs mélység különben az egyes módszerek esetében többé, vagy kevésbé változtatható, így pl. az IMXA-val elvben bizonyos mélységi analízis is végezhető, ugyanakkor az IMMA, amelyik a SIMS „topográfiai" változata, bizonyos kémiai szerkezeti érzékenységgel is rendelkezik.

A módszerek további csoportja a mélységi analízist (composition profile), pontosabban a minta elemi analízisét teszi lehetővé különböző mélységben a felülettől számítva (lásd 6. táblázat).

Amint a táblázat is mutatja, a mélységi analitikai módszerek két nagy csoportra oszthatók. Az egyikben a mélységi analízist a felületi rétegek ionbombázással történő egymásutáni eltávolításával hajtják végre, míg a másikban a bombázó (szondázó) részecske energiájának változtatásával (vagy a RIBS módszernél az energiaveszteség felhasználásával a mélységi rétegekben) gyakorlatilag a felület sérelme, roncsolása nélkül történik a mélységi analízis.

Rögtön megállapítható az is, hogy az első csoportban a mélységi feloldás sokkal jobb, mint a másodikban. A táblázat ugyanakkor nem tükrözi teljesen a módszerekben rejlő lehetőségeket. Az XPS pl. a mélységi elemi analízisen kívül kémiai szerkezeti információt is ad, a SIMS viszont, mint tudjuk, a legérzékenyebb módszer, a felületi nyomszennyezések meghatározását is lehetővé teszi. Ugyanakkor az XPS-sel bizonyos mélységi analízis a minta döntésével is végezhető, a rétegek lehántása nélkül.

A második csoportban levő módszerek közül a konkrét feladatnak megfelelően választhatjuk ki a legmegfelelőbbet, ill. azok kombinációját. A konkrét feladat azt jelenti, hogy milyen mátrixban, milyen elem vagy elemek az analizálandók. Pl. bár a RIBS jobb mélységű feloldású, mint az IEX, de az alábbi alig használható, ha kettőnél több elemről van szó.

7. táblázat

Felületi monorétegek elemi analitikai vizsgálatára legalkalmasabb módszerek

Módszer	AES	IEX	ISS	SIMS	XPS
Érzékenység a monoréteg %-ában	0,1	0,1	0,1	0,0001	0,1

8. táblázat

Izotóp összetételre is érzékeny felületi analitikai módszerek

SIMS	CPINRA	CPAA

A 7. táblázatban azokat a módszereket állítottuk össze, amelyek a legalkalmasabbak a monorétegek vizsgálatára. E szerint a SIMS nagyságrendekkel érzékenyebb a monorétegben levő szennyezések kimutatására, mint a többi módszerek. Ugyanakkor a táblázatban felsorolt módszerek közül ténylegesen csak a felső monorétegről ad információt az ISS, a „statikus" SIMS (amelynél a bombázó ion energiája csak néhány keV). Ugyancsak a legfelső monoréteget vizsgálhatjuk az EIID-vel és az INS-sel is, de míg az előbbivel az adszorbeált komponensek (oxigén, szénmonoxid stb.) is azonosíthatók, az utóbbival az elemi összetételt nem lehet megállapítani, hanem a felületi szennyezések hatását lehet tanulmányozni az elektron állapotokra a felületen.

A 8. táblázatban azok a módszerek vannak összefoglalva, amelyek nemcsak az elemi, de az izotóp összetételre is érzékenyek.

Másik fontos tulajdonsága a felületeknek kémiai szerkezetük, vegyületi összetételük. Erről a 9. táblázatban összeállított módszerekkel kaphatunk információt.

A leghatásosabb a módszerek közül az XPS, már ami a kémiai szerkezeti információt illeti. Meg kell azonban jegyezni, hogy az AES röntgen gerjesztéses változata komoly vetélytársa az XPS-nek és azt hasznosan egészíti ki.

A következő 10. táblázatban azok a módszerek szerepelnek, amelyek a szilárdtest felület geometriai szerkezetéről, az atomok elrendezéséről adnak felvilágosítást.

A RIBS esetében, ha azt a mintát mozgatva különböző szögekben végezzük, az intersticiális atomokra vonatkozólag is kaphatunk adatokat.

9. táblázat

Módszerek a felületek kémiai szerkezetének, felületi struktúrájának és a kötés-viszonyoknak a vizsgálatára

Módszer	Megjegyzés
AES	Főleg a röntgen gerjesztésű változattal
SIMS	Molekula fragmentek segítségével, H vegyületekre is
UPS	Főleg kondenzáció, adszorpció, kemiszorpció vizsg.
XPS	Egyik leghatásosabb ilyen módszer

10. táblázat

A szilárdtest felületen az atomok geometriai elrendeződéséről felvilágosítást adó módszerek

Módszer	Megjegyzés
LEED	Legfelső rétegek
RHEED	Súrlódó beeséses geom.
RIBS	Csatorna effektussal kombinálva

11. táblázat

Az ismertebb felületvizsgáló módszerek legfontosabb jellemzői

Módszer	Bombázó részecske, energia	Tipikus információs mélység	Érzékenység	Roncsolásmentes-e?	Mélységi analízist végeznek-e vele?	Felületi analitikai topográfiai végezhető-e?	Ad-e kémiai szerkezeti információt?	A geometriai elrendezésre ad-e információt?	A hidrogén kimutatható-e vele?
AES	e, 3, 3 keV (30 nA)	10 Å	10^{-10} g	nem	igen	nem	részben	nem	nem
CPAA	p, d, ^{3}H, ^{4}He (MeV)	10^{5} Å	10^{-12} g	igen	igen	nem	nem	nem	igen
CPINRA	p, d, ^{3}H, ^{4}He (MeV)	10^{5} Å	10^{-12} g	igen	igen	nem	nem	nem	igen
EIID	e, 100 eV	3 Å	—	igen	nem	nem	részben	nem	nem
EMP	e, 30 keV	10^{4} Å	10^{-11} g	nem	nem	igen	nem	nem	nem
IEX	p, 2 MeV	10^{5} Å	10^{-12} g	igen	igen	nem	nem	nem	nem
IMMA	A^{+}, 10 keV (10 nA)	10 Å	10^{-16} g	nem	igen	igen	részben	nem	igen
IMXA	p, 2 MeV	10^{5} Å	10^{-12} g	igen	igen	igen	nem	nem	nem
INS	He^{+}, Ne^{+}, 40 eV	3 Å	—	igen	nem	nem	részben	nem	nem
ISS	He^{+}, 1 keV	3 Å	10^{-13} g	nem	nem	nem	nem	nem	nem
LEED	e, 100 eV	10 Å	—	igen	nem	nem	nem	igen	igen
SAM	e, 3 keV	10 Å	10^{-10} g	nem	igen	igen	nem	nem	nem
SIMS	A^{+}, 2 keV, (1 nA)	6 Å	10^{-14} g	nem	igen	nem	részben	nem	igen
RHEED	e, 60 keV	10 Å	—	nem	nem	nem	nem	igen	igen
RIBS	p, He^{+}, 2 MeV	10^{4} Å	10^{-11} g	igen	igen	nem	nem	részben	nem
UPS	uv, 20 eV	30 Å	—	igen	igen	nem	igen	nem	igen
XPS	X, 1,5 keV	20 Å	10^{-9} g	igen	igen	nem	igen	nem	nem
XRF	X, 50 keV	10^{5} Å	10^{-9} g	igen	nem	nem	nem	nem	nem

Végül még egy táblázatot állítunk össze, amelyben összefoglalóan áttekintjük a legismertebb szilárdtest felületvizsgálatra alkalmas módszereket, illetve legjellemzőbb tulajdonságaikat, azokat tehát, amelyek már előző táblázatainkban más aspektusban esetleg szerepeltek.

Összefoglalás

Szerző rövid áttekintést ad a napjainkban ismert felületvizsgáló módszerek (foton-, elektron-, és iongerjesztéses) jellemzőiről és alkalmazhatósági területéről.

Summary

A short survey is given of the characteristics and of the fields of application of the methods for the investigation of surfaces known at present (using excitation by photons or electron or ionic excitation).

IRODALOM

1. E. Bauer: Vacuum **22** (1973) 539
2. R. Behrisch, W. Heiband, W. Poschenrieder, P. Staib, H. Verbeek (Editors): Ion Surface Interection, Sputtering and Related Phenomena. Gordon and Breach, London 1973
3. D. Berényi: Adv. Electronics and Electron Phys. **42** (1976) 55
4. A. Benninghoven: Appl. Phys. **1** (1973) 3
5. G. A. Bootsma, J. W. Geus (Editors): The Solid-Vacuum Interface, Nort-Holland, Amsterdam, 1975
6. G. Cartes: J. Vac. Sci. Technol. **10** (1973) 95
7. J. W. Coburn, E. Kay: CRC Critical Reviews in Solid State Sciences, Sept. 1974. p. 561
8. J. S. Colligon, Vacuum **24** (1975) 373
9. A. W. Czanderna (Editor): Methods of Surface analysis. Elsevier, Amsterdam, 1975
10. R. Holm, S. Storp: Vakuum-Technik **25** (1976(41
11. R. Holm, S. Storp: Vakuum-Technik **25** (1976) 73
12. R. Kircheim, U. Nagarny, K. Maier, G. Tölg: Anal. Chem. **48** (1976) 1505
13. H. Liebl: J. Vac. Sci. Technol., **12** (1975) 385
14. H. Liebl: J. Phys. E. Sci. Instr. **8** (1975) 797
15. P. W. Palmberg: Anal. Chem. **45** (1973)
16. J. C. Phillips: J. Vc. Sci. Technol. **13** (1976) 178
17. G. E. Riach, R. F. Goff: Industrial Res., June 1974. p. 84
18. P. D. Towsend, J. C. Kelly, N. E. W. Hartley: Ion Implantation, Sputtering and Their Applications. Academic Press, London, 1976
19. D. P. Woodruff: Phys. Bull. **27** (1976) 165
20. J. F. Ziegler: J. Vac. Sci. Technol. **13** (1976) 367
21. J. F. Ziegler (Ed): New Uses of Ion Accelerators. Plenum Press, New York 1975.

Kémiai Közlemények 49. kötet 1978 p. 309—317

SZILÁRD FÁZISOK FELÜLETÉNEK ÉS FELÜLETI RÉTEGEK ÖSSZETÉTELÉNEK VIZSGÁLATA RADIOKÉMIAI MÓDSZEREKKEL*

NAGY LAJOS GYÖRGY

a kémiai tudományok doktora

TÖRÖK GÁBOR,* KUTYNÉ MESTER HEDVIG,** ZANATI TIBOR,*** PUSKÁS LÁSZLÓ***

(Budapesti Műszaki Egyetem, Alkalmazott Kémia Tanszék;*
*** CHINOIN Gyógyszer- és Vegyészeti Termékek Gyára Rt.;*
**** Egyesült Izzólámpa és Villamossági Rt.)*

Érkezett: 1977. január 11-én

A Budapesti Műszaki Egyetem Alkalmazott Kémia Tanszékén több mint egy évtizede folyó alkalmazott radiokémiai és felületkémiai kutatások több hasznos lehetőséget és módszert kínálnak egyes felületi paraméterek meghatározására, a felület szerkezetének a vizsgálatára, felületi rétegek mennyiségi és minőségi analízisére.

E módszerek közül szeretnénk — a teljesség igénye nélkül — néhányat bemutatni.

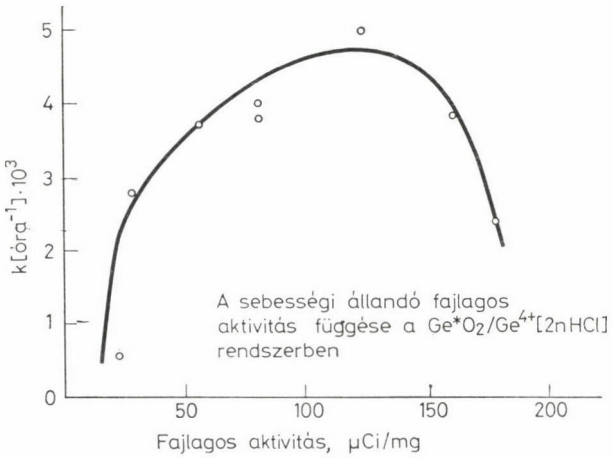
Az ismertetett módszerek közül is csak az egyiket kívánjuk részletesebben tárgyalni, mert ezen tudjuk — véleményünk szerint legjobban — illusztrálni, azt a gondolatmenetet, illetve elvet, amelyet a kisebb technikai és pénzügyi kapacitásokkal rendelkező intézményeknek követniök kellene: speciális célmódszerek és célműszerek (berendezések) kifejlesztését és alkalmazását.

Szilárd fázisoknak és ezen belül is elsősorban szilárd fázisok felületének, ezek szerkezetének és összetételének vizsgálatára PANETH és VORWERK [1] úttörő munkája óta a legkülönbözőbb esetekben alkalmazták a heterogén izotópcserefolyamatok (amelyek rendszerint nyomjelzéses módszerekkel követett egyensúlyi transzportfolyamatok) különféle fajtáit. A módszer előnyei nyilvánvalóvá válnak, ha meggondoljuk, hogy:

— egyensúlyi folyamatról lévén szó a kézben tartandó, illetve kezelendő paraméterek száma jelentősen csökkenthető, másrészről
— az egyensúlyi transzportfolyamat sebessége és az azt megszabó aktiválási energia viszont az egyes fázisok, illetve fázishatárfelületek energiaviszonyaitól, a felületi réteg(ek) esetleg a belső fázis szerkezetétől, valamint előéletétől stb. függ.

* Elhangzott a Szilárdtestfizikai Kollokviumon 1976. áprilisban.

A módszer tovább fejleszthető a felületvizsgálat irányába akkor, ha a szilárd fázis felületén adszorptív vagy kemiszorptív erőkkel megkötött közbülső fázist hozunk létre, és a folyadékfázis valamint e közbülső fázis közti egyensúlyi transzportfolyamat sebességét vizsgáljuk nyomjelzéstechnikai úton: izotópmolekulacsere [2]. Ily módon mintegy előhívhatók a különböző energiaállapotú felületi helyek, és egyúttal kizárható az egyirányú transzportfolyamatok valamint a belsőfázisú folyamatok okozta metodikai hiba lehetősége is. A „klasszikus" izotópcserés módszert alkalmaztuk például reaktorbesugárzott germániumoxid felületszerkezetének a vizsgálatára: germániumoxid telített



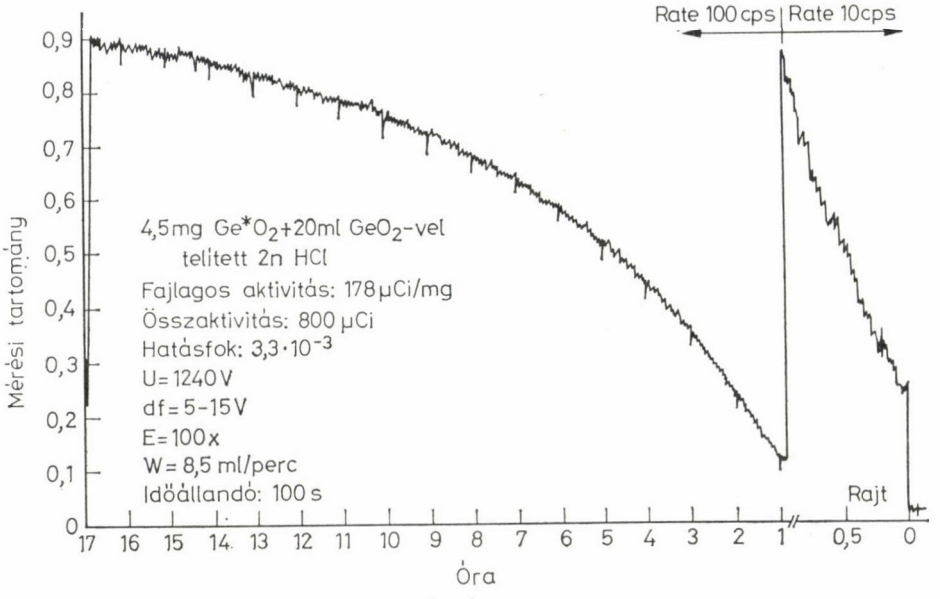
1. ábra

sósavas oldata valamint szilárd germániumdioxid közti transzportfolyamatot mérve. Az 1. ábrán bemutatott kinetikai görbék numerikus analízise alapján az az eredmény adódott, hogy a reaktorbesugárzás illetve a ^{71}Ge K-befogással végbemenő bomlása okozta radioindukált redukció eredményeképpen amorf felületi réteg alakul ki a keletkező germániummonoxidból [3].

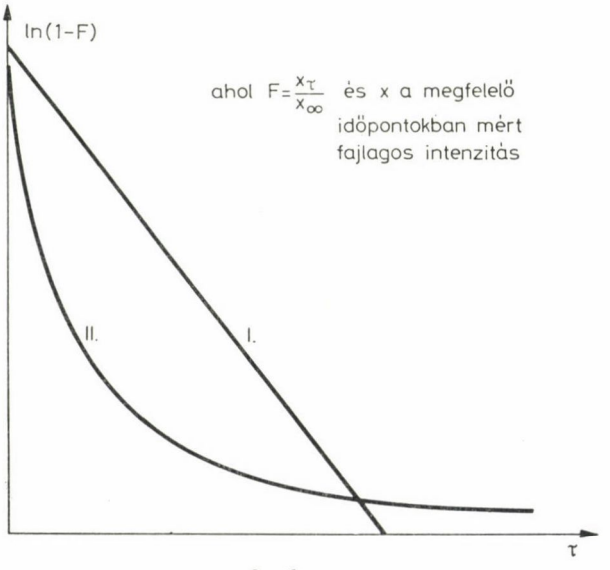
Eredményeink lehetőséget adtak arra, hogy meghatározzuk az amorf réteg tömegét, illetve a fajlagos felület ismeretében a vastagságát is. A 2. ábrán bemutatott görbe arra látszott utalni, hogy az amorf (oldódó) felületi struktúra csak egy viszonylag szűk fajlagos aktivitás (energiasűrűség) tartományban alakul ki.

Az izotópmolekulacsere valamely elem különböző izotópjait tartalmazó molekuláknak az izotópösszetétel heterogenitása által hajtott spontán kicserélődése különböző fizikai állapotaik (pl. különböző fázisok) között. A folyamat tisztán, zavaró effektusok szuperpozíciója nélkül olyan makroszkopikusan, azaz elemi szinten egyensúlyi rendszerekben figyelhető meg, amelyekben a jelzett elem intermolekuláris izotópcseréje kizárható.

A folyamat nyomonkövetésével vizsgálhatók adszorptív és/vagy kemiszorptív erők által kialakult határfelületi fázisokat közvetlenül jellemző kinetikai paraméterek, elsősorban folyadékfázissal érintkező szilárd, ezen belül is különösen pórusos struktúrájú szilárd fázisok esetében. A módszer a 3. ábrán vázolt lefutású kinetikai görbéket szolgáltat, amelyek egy vagy több



2. ábra



3. ábra

részfolyamat eredőjeként írhatók le. A vizsgált rendszer komponenseinek megfelelő megválasztásával kizárva az erős kemiszorpció lehetőségét, az eredő izotópmolekulacserés folyamat egyszerű vagy összetett jellege közvetlenül kapcsolatba hozható a felület egyes részleteinek a cserélődő molekula általi időbeli hozzáférhetőségével, azaz közvetve a felület pórusszerkezetével. Így például viszonylag egyszerű pórusszerkezettel jellemezhető, nem extrém nagy (kb. 300—400 m^2/g) fajlagos felületű szilikagéleken a benzol izotópmolekulacseréjét I. típusú, egyszerű cseregörbe írja le (ld. 3. ábra), míg nagy fajlagos felületű, bonyolultabb pórusméreteloszlású szilikagéleken (kb. 800 m^2/g) és aktívszeneken (700—1200 m^2/g) a benzol izotópmolekulacseréje a II. típusú cseregörbének megfelelő összetett kinetikát követi.

A kinetikai görbe paraméterei és a mért adatokból feltételezésmentesen megadható extenzitás mérlegek alapján a különböző sebességű részfolyamatokhoz hozzárendelhetők a pórustérfogat számítható hányadai. Az így nyert ún. kinetikus pórusméret eloszlás az adszorbens gyakorlati felhasználás szempontjából alapvető fontosságú műveleti jellemzője.

Az izotópcserés vizsgálatok metodikai tapasztalatai adták az ötletet egy olyan berendezés kidolgozására amellyel kinetikai méréseket folytonos üzemben tudtuk végezni. Ily módon jutottunk el ahhoz az elképzeléshez, hogy vizsgálati módszerünket egyirányú: oldódási oldási folyamatok vizsgálatán keresztül felületi rétegek összetételének vizsgálatára használjuk fel.

A feladatot a következőkben foglalhatjuk össze, illetve pontosíthatjuk.

— Meghatározandó valamely félvezető alapanyagba diffundáltatott adalékanyag koncentrációprofilja.
— A vizsgálathoz viszonylag nagyfelületű, 1 cm^2 területű minták használhatók.
— A vizsgálandó réteg vastagsága néhány mikron, tehát a mélységi felbontásnak jobbnak kell lenni, mint 0,1 mikron.
— A vizsgálati módszerrel szemben alapkövetelményként merült fel a könnyű üzemesíthetőség, azaz a feladat valamilyen célberendezés kidolgozása volt.

Megoldásként kézenfekvően adódott a közvetett neutronaktivációs analízis, amelynek lényegét vázlatosan a következő lépésekkel szemléltethetjük.

— A vizsgálandó mintát atomreaktorban besugározva aktiváljuk, majd
— a felületet rétegenként mechanikai vagy kémiai módszerekkel eltávolítjuk,
— és az eltávolított rétegek izotóp illetve elemösszetételét gammaspektroszkópiai módszerekkel meghatározzuk.

A módszer előnyeként hangsúlyozandó, hogy a legfontosabb alapanyag a Si rendkívül kedvező nukleáris sajátosságokkal rendelkezik, mert a Si-31 néhány órás felezési ideje miatt a mátrixaktivitás néhány-napos hűtés után gyakorlatilag zérus.

Az irodalomban leírt módszerek [4, 5] alapvető hátránya azonban a kémiai processzálás manuális jellege, valamint az, hogy az eltávolított rétegek elemzéséhez nem elhanyagolható árú gammaspektroszkópiai mérőrendszerre van szükség.

A fentiek figyelembevételével

— folytonos üzemet biztosító mérőrendszert kívántunk kialakítani;
— zárt hurok (cirkulációs kör) kialakítása mellett döntöttünk;
— és egyszerűsége miatt ún. párhuzam-marót választottunk marószerként, mert a kis marási sebességek és anyagmennyiségek miatt nem tartottuk szükségesnek az esetleg pontosabb, de eszköz- és vezérlésigényesebb, anódikus oxidáció alkalmazását.

Mérőberendezésünk blokksémája a 4. ábrán látható, melyen nyomon követhetjük a marószer útját a puffertartályból a perisztaltikus szivattyún keresztül a reaktorkamrába, majd a detektorkamrába és végül vissza a pufferedénybe.

A részleteket mellőzve csak arra szeretnék rámutatni, hogy az alapvető problémák technológiai és technikai jellegűek voltak, meg kellett találni a megfelelő hidrodinamikai jellemzőket biztosító elemeket, valamint a megfelelő ellenállóképességű szerkezeti anyagokat.

Lényegesebb a szcintillációs detektor kérdése, mert gyakorlatilag ezen múlik, hogy alkalmazható lesz-e a rendszer például foszforeloszlás vizsgálatára (a P-32 tiszta beta-bomló). A szubsztrátum különféle nemkívánatos szennyezői miatt ugyanis a szilícium-aktivitás lecsengése után is jelentős háttéraktivitással kell számolnunk.

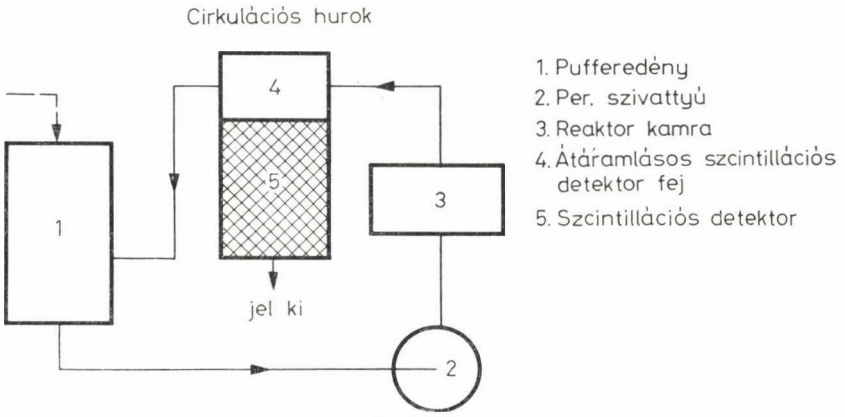
Detektorunkat ennek megfelelően a GAMMA-Művek által kifejlesztett kombinált beta-gamma kristállyal felszerelt és jelalakdiszkriminátorral ellátott szcintillációs fej megfelelő átépítésével alakítottuk ki, a gyártó cég közreműködésével.

A detektorhoz jelenleg kétcsatornás ratemeter csatlakozik és a koncentrációprofilt, illetve annak integrálját (5. ábra) egy ugyancsak kétcsatornás kompenzográffal rögzítjük, de végső kialakításában kétcsatornás analizátort és perforátort kívánunk beállítani a primer mérési adatok gyorsabb és pontosabb feldolgozása érdekében.

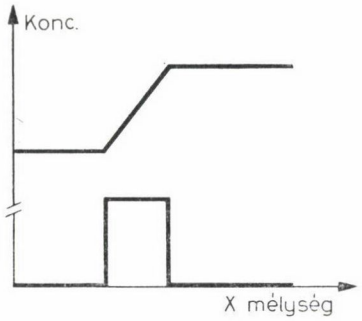
A berendezés egyszerűsége a 6. ábrából is kitűnik.

Berendezésünk összeállítása után meghatároztuk a rendszer bruttó belső időállandóját, amit nyilvánvalóan a keringési idő, a hidrodinamikai paraméterek, a diffúziós folyamatok, az elektronikai rendszer időállandója stb. szab meg. Ehhez kellett „illeszteni" a kémiai folyamat, a marás időállandóját illetve sebességét.

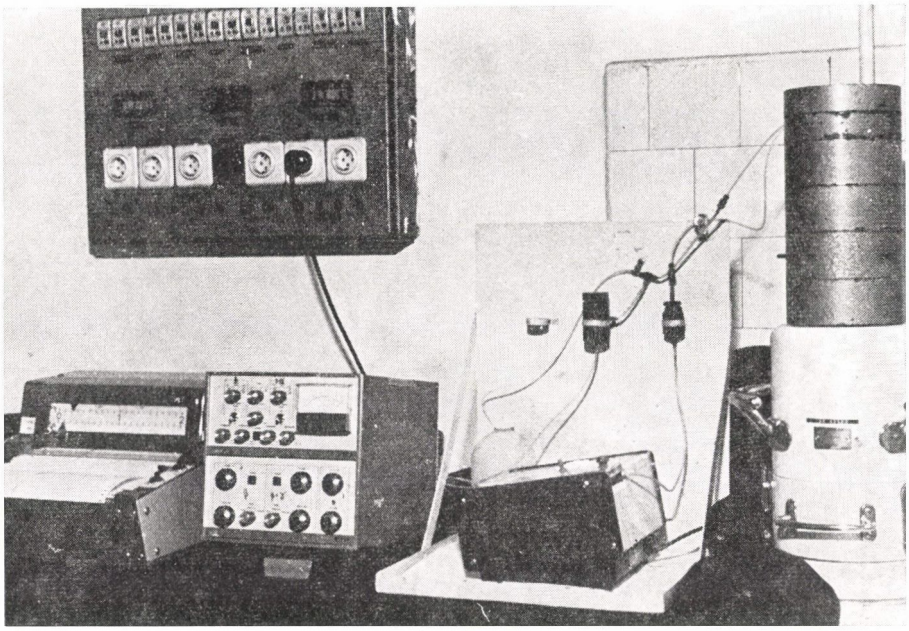
A gyakorlatban azonban a vizes termosztálóköpeny elhagyása érdekében, valamint a szerkezeti anyagok kímélése céljából ennél lényegesen kisebb marási sebességeket: 0,3 μm/órá-t állítottunk be.



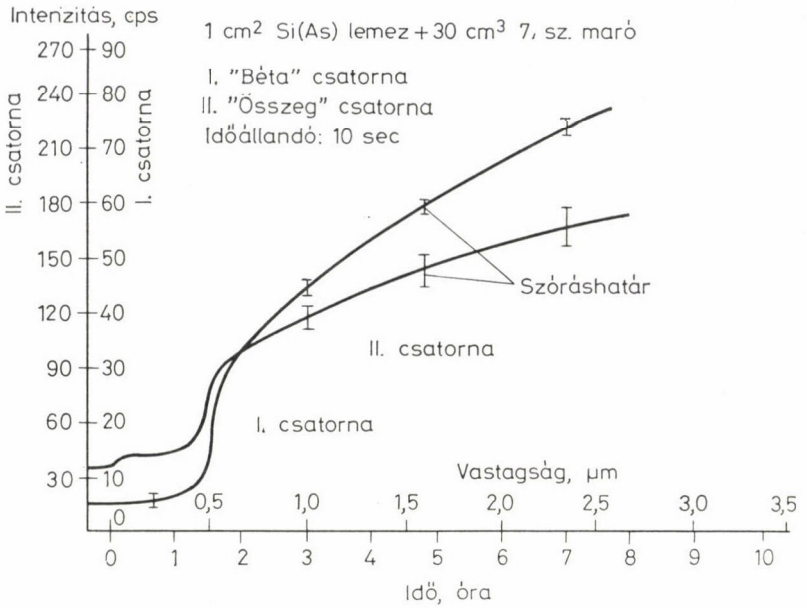
4. ábra



5. ábra

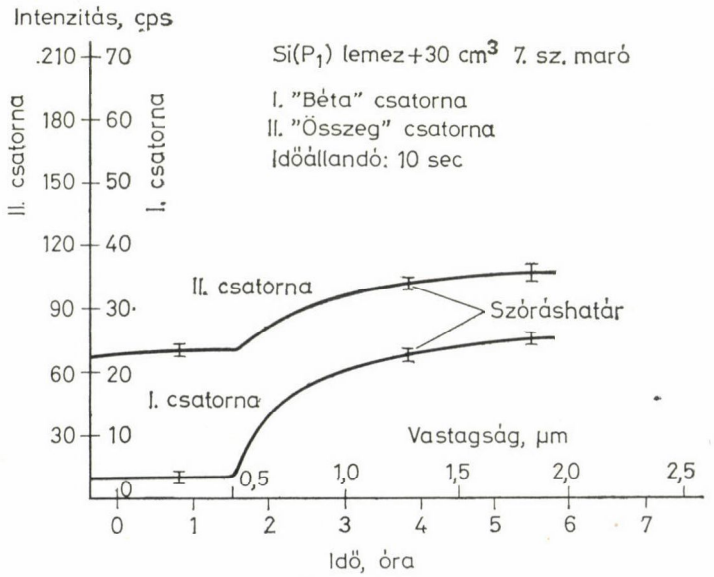


6. ábra

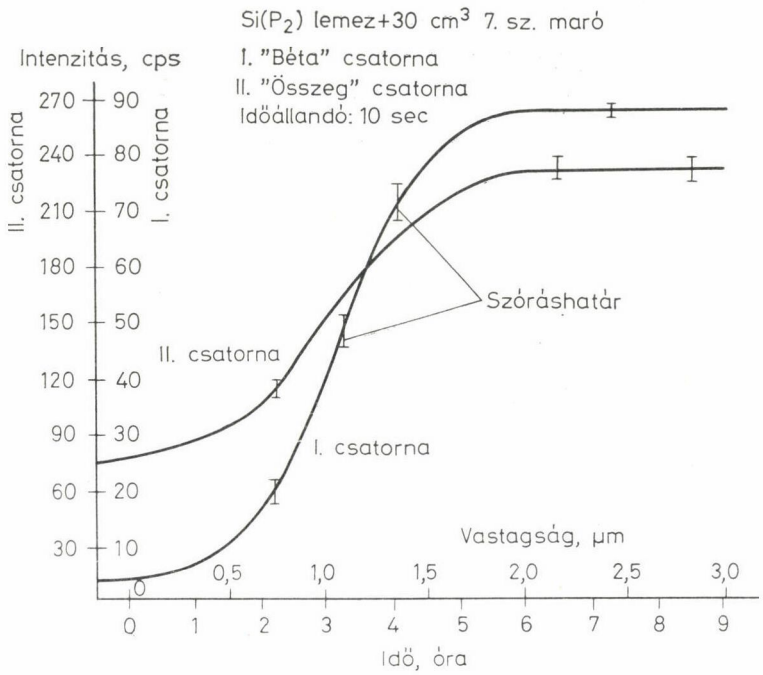


7. ábra

Három eloszlási görbét, pontosabban integrális eloszlási görbéket mutatunk be a módszer teljesítőképességének illusztrálása céljából a 7—9. ábrákon. A mérési eredmények numerikus feldolgozása jelenleg folyik.



8. ábra



9. ábra

Három alapvető jellegzetességet állapíthatunk meg a görbék szemrevételezése alapján.

— A módszer alkalmas különböző típusú és mennyiségű adalékanyagok között jelentkező eloszláskülönbségek kimutatására. Az egyes típusok reprodukálhatóságát párhuzamos mérésekkel ellenőriztük.

— A beta csatorna és az ún. összegcsatorna információtartalma között elsősorban alapszint eltérés van, azaz a jelalakdiszkriminációs fej alkalmazásával a módszer érzékenysége jelentősen nő.

— A foszforadalék térben szorosan lokalizáltan helyezkedik el, az arzénadalék eloszlása delokalizáltabb jellegű és egy egyértelmű „előrediffúziós" szakasz figyelhető meg.

Külön figyelmet érdemel a görbék közös kezdeti indukciós szakasza. Jelenlegi kísérleti eredményeink nagy valószínűséggel kizárják valamely módszeres hiba, mint pl. autokatalizált oldódási folyamat jelenlétét.

A jelenség oka, feltételezéseink szerint vagy késleltetett — inhibiált — oldódás, vagy pedig a reaktoraktiválás, illetve az erősen radioaktív minta miatt kialakult radioindukált effektus.

Összefoglalás

A közlemény első része azoknak az alkalmazott radiokémiai és felületkémiai kutatásoknak az összefoglaló ismertetése, amelyet szerzők egyes felületi paraméterek meghatározására, a felület szerkezetének a vizsgálatára és a felületi rétegek mennyiségi, valamint minőségi analízésére kidolgoztak és alkalmaztak.

A második rész annak a kísérleti berendezésnek az ismertetése, amit felületi rétegek összetételének (diffúziós profiloknak) a meghatározására dolgoztak ki a szerzők. A neutronaktivált minták felületét zárt cirkulációs körben folytonos üzemben konstans sebességgel távolították el. A folyadékfázis intenzitásának folytonos regisztrálásával nyert integrális oldási görbe differenciálásával közvetlenül a keresett koncentrációeloszlás nyerhető.

A módszer és a berendezés teljesítőképességét néhány kezdeti eredmény illusztrálja

Summary

A short review is given on the research work of the last decade on the field of applied radiochemistry and surface chemistry of solids. The discussed topics are: determination of surface properties, investigations on the structure of surfaces, qualitative and quantitative analysis of surface layers.

In the second part an apparatus is described, which has been developed to determine the composition (diffusion profiles) of surface layers. The surface of the neutron activated samples is continuously removed in a loop. The intensity of the liquid phase (etching coctail) is continuously recorded. The diffusion profiles are obtained by differentiation of the thus obtained integral—type curves.

Some experimental results illustrate the possibilities offered by the apparatus and experimental method.

IRODALOM

1. Paneth, F., Vorwerk, W.: Z. Phys. Chem. **101,** 445 (1922)
2. Nagy L. G.: Periodica Polytechnica (Chem. Eng.) **20** (1) 25 (1976)
3. Török G.: Műszaki doktori disszertáció. Budapest, 1969
4. Rausch H.: J. Radioanal. Chem. **33,** 201 (1976)
5. Jaskolska, H., Rowinska, L., Wailis, L.: Proc. 1976. Int. Conf. on Modern Trends in Act. Anal. p. 752. (1976). München

Kémiai Közlemények 49. kötet 1978 p. 319—328

AUTOMATIZÁLÁS, TÖBB INFORMÁCIÓ, JOBB ELEMZÉS!*

TÖRÖK TIBOR**

a kémiai tudományok doktora

VECSERNYÉS LAJOS***

*(** Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéke, Budapest;*
**** Távközlési Kutató Intézet, Budapest)*

Érkezett 1977. április 5-én

A több mint 100 éves múltra visszatekintő kémiai emissziós színképelemzést, mintegy 50 éve egyre kiterjedtebben alkalmazzák a legkülönbözőbb elemzési feladatok megoldására. A módszer a vizsgálatra kerülő anyag plazma állapotú ritka gőzei által kisugárzott fény spektrális energia eloszlása és az anyag kémiai összetétele közötti kölcsönös és egyértelmű összefüggést használja fel az elemzés céljaira. A fényenergia színképi eloszlását vagy a lefényképezett színképek fotometrálásával (spektrográfiai módszer), vagy közvetlen fényelektromos méréssel (spektrométeres eljárás) határozzuk meg. A színképek információtartalma azonban sokszorosa annak, mint ami a szokásos spektrográfiás, még inkább a spektrométeres színképelemzésnél felhasználásra kerül. Ez a fotografikus detektálással könnyen rögzíthető. A színképfelvételben rejlő hatalmas információhalmaz kiolvasása és felhasználása a kiértékeléshez, hagyományos eszközökkel gyakorlatilag szinte megvalósíthatatlan. A színképfelvételek szokásos kiértékelésénél ugyanis meg kell elégedni egy-egy elem egy-egy vonalának és ezek hátterének, valamint az emulziókalibráláshoz néhány vonal feketedésének mérésével. A legnagyobb spektrométerek is legfeljebb csak 50—60 mérőcsatornával rendelkeznek. Mindamellett a vonalakhoz tartozó háttér mérése általában nem lehetséges. A fotometrálással, vagy közvetlen fénymméréssel kapott adatok feldolgozása, különösen az előbbi esetben nem tart lépést a mai kor technikai fejlődésével. A haladás útja, a színkép óriási hasznos információkészletének a teljesen gépesített módszerekkel történő feldolgozása. Ez az eljárás a hagyományoshoz képest szubjektív hibáktól mentes, pontosabb, gyorsabb és gazdaságosabb.

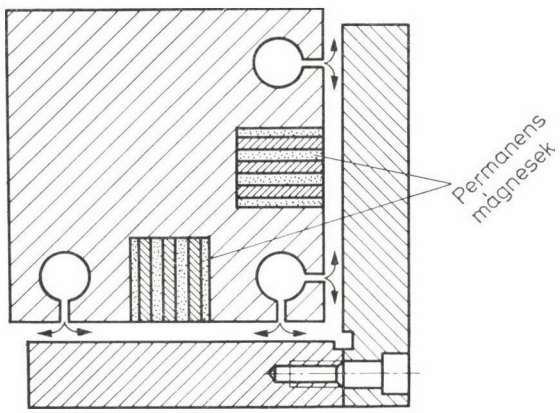
Az alábbiakban ismertetjük néhány, már megvalósított berendezés elvi alapjait. Reméljük, hogy ez némi buzdítást jelent a színképelemzés hazai továbbfejlesztésében.

* Elhangzott előadás a XIX. Magyar Színképelemző Vándorgyűlés (Győr, 1976. június) alkalmával.

A hagyományos mikrofotométerek továbbfejlesztése

A gyakorlatban jól bevált, a Laqua és munkatársai által kifejlesztett eljárás, melynek fő jellemvonásai a következők [1]. A Zeiss gyorsfotométer fényelemét szilícium fotodiódára cserélték ki. A fotométer lemezasztalának a diszperzió irányába eső vezető elemeit a precizitás fokozása céljából felújították. A mikrométerorsót kicserélték, egy, a kereskedelemben kapható olyan motorikusan működő 1 mm menetemelkedésű precíziós mérőorsóra, amely fordulatonként 100 impulzusjelet ad le. Ezek sorszámát egybeépített integrált áramkörös analóg-digitál átalakítóegység, 2 μm-es feloldással a kettes számrendszerben adja meg. Egy 24 cm-es színkép teljes letapogatási ideje 1 perc. A lemez közepén — az emulziókalibráció céljára — egy vasszínkép foglal helyet. Ehhez hullámhossz tartományonként 40 vonalat használnak fel. A lemezasztal helyzetére és az ehhez tartozó transzmittanciára vonatkozó információhalmaz redukcióját, valamint feldolgozását az Intézet IBM 1130 típusú számítógépe végzi el. A Kaiser féle második közelítéses feketedéstranszformációval végzett intenzitásmérés standard hibája $\sigma_i = 3\%$.

Egy másik berendezést Wittmer és társai (Philips) fejlesztettek ki, melynél szintén egy átalakított Zeiss gyorsfotométert használnak a színképfelvételek gépesített fotometrálására [2, 3]. A lemezasztalnak a diszperzió irányában történő vezetését különleges „légpárnás mágneses csapágy" (1. ábra)



1. ábra. A „légpárnás mágneses csapágy" keresztmetszetének elvi vázlata

segítségével oldották meg [2]. Ezzel az eljárással a lemezasztal teljesen súrlódás- és kopásmentesen mozgatható a diszperzió irányában egy szervomotor segítségével 1 cm s^{-1} sebességgel. A start a C 247,8 nm vonaltól történik. A vonalak helyzetének megjelölése a lemezasztalra erősített reflexiós fázisráccsal fotoelektromos úton kapott impulzusok leszámlálásával történik [4]. Ezek a

jelek egy analóg-digitál konverterbe kerülnek, majd a számítógépes feldolgozás során hullámhosszértékekre számítják át. A program erre vonatkozó részét egy vasszínkép segítségével készítették el. A fázisrács rendszer feloldóképessége 1,25 μm, az impulzusokat 5 μm-es lépésenként adja, és így egy 25 cm-es színkép vonalai helyzetének rögzítésére, ötvenezres információhalmaz áll rendelkezésre. A szilícium fotodióda 1 MHz-es követési frekvenciája bőven elegendő az 1 cm s^{-1} sebességgel haladó lemez transzmittenciaváltozásainak érzékelésére. Az egy színképhez tartozó összesen 50 000 jel analóg-digitál konverteren keresztül egy Philips 9205 számítógépbe 16 bit (kiloszó) kerül, amely a fotometrálással egyidejűleg elvégzi az adatok redukcióját is. A megmaradt információhalmaz a központi kompjuterbe jut, amely elvégzi a teljes kiértékeléshez szükséges számításokat és közli a végeredményeket. Az automatikus kiértékelés 400 színképvonal és az ezekhez tartozó háttér mérésével 66 elem meghatározását teszi lehetővé. Ha valamely elemnek a legnagyobb kimutatási képességhez tartozó vonala sem észlelhető, úgy a számítógép az adott esetre vonatkozó kimutatási határt számolja ki és adja meg, mint olyan értéket, amelynél a keresett koncentráció feltétlenül kisebb. A program figyelembe veszi a vonalösszeesések lehetőségeit is. Így a berendezés a legbonyolultabb összetételű anyag elemzését is el tudja végezni. Ezt iterációs eljárás teszi lehetővé, amely szélső esetben 45 percet vesz igénybe.

Automatikus mikrofotométerek

Automatikus mikrofotométerek ma már a kereskedelemben is kaphatók. Ezek azonban, valamilyen paraméter tekintetében (pl. a mérési sebesség, a feketedésmérés felbontóképessége, a feketedés-méréshatárok stb.) nem mindig felelnek meg céljainknak. Néhány berendezés főbb jellemvonásait az alábbiakban mutatjuk be.

A lyukszalag, illetve mágnesszalag kimenettel, vagy közvetlen számítógépkapcsolattal működik az *Autodensidater* (Joyce-Loebl). A berendezés a feketedés (S) mérésében igen nagy pontosságot (0,1%) és kiemelkedően széles méréstartományt ($0 \leq S \leq 6$) biztosít, működése azonban a szürkeékek mechanikus mozgatása miatt nem elég gyors (max. 0,15 cm s^{-1}).

A *Scandig* (Joyce—Loebl) filmen rögzített felvételek mérésére készült. Egyenletes filmmozgatást alkalmaz, mérési sebessége igen nagy (20 000 leolvasás másodpercenként), a feketedés-mérés tartománya széles ($0 \leq S \leq 3$ vagy $1 \leq S \leq 4$ között), melyet 256 lépéssel fog át. Ami azonban céljainkra nem minden esetben kielégítő finomságú.

A *Specscan S* 3000 (Optronics) felbontóképessége igen jó (1,5 μm), olvasási sebessége rendkívül nagy (3 cm s^{-1}). Méréstartománya igen kedvező ($0 \leq S \leq 4$).

A *Comparator Microphotometer L* 900 (Hilger) letapogatási sebessége nagyon kicsi (max. 0,06 cm s^{-1}), a transzmittenciamérés pontossága kielégítő (0,3%), a feketedésmérés tartománya szűk ($0 \leq S \leq 2$).

Az *Automatische Doppelprojektor* (Steinheil) olyan kettős vetítő, amely a vetítő asztalba épített kilépőrés és elektronsokszorozó segítségével — megfelelő szűrőt közbeiktatva — UV fénnyel végzi a feketedésmérést. A lemezasztal előtolását léptetőmotor végzi. A léptetés impulzusait, a megfelelő utasításokat, és a kapott transzmittencia-értékeket egy stereomagnetofon szalagja rögzíti. A lemez előtolási sebessége „üres" helyeken 0,3 cm s^{-1}, a mérés alatt 0,017 cm s^{-1}. A feketedésmérés tartománya kicsi ($0 \leq S \leq 1{,}99$).

Igen korszerű műszer a *Mikrodenzitométer* (Perkin—Elmer Corporation, Boller and Chivens részleg). A 25×25 cm-es asztal előtolása mindkét irányban programozható és a helyzete egy numerikus diszplen is kijelezhető. Nagyítása (100×-os), felbontóképessége (600 vonal/mm) és letapogatási sebessége (3cm. sec^{-1}) igen kedvező, a műszerrel teljes computer kapcsolat építhető ki.

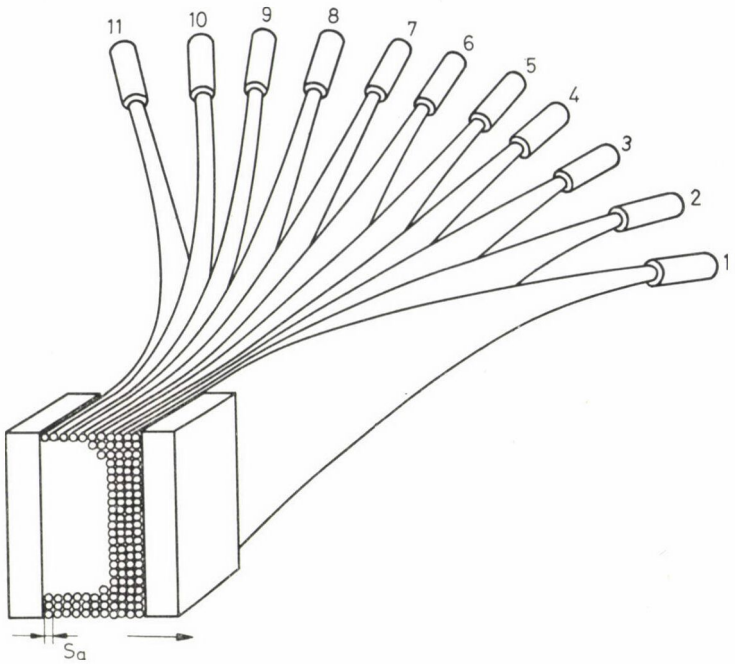
A felsorolt példákból is megállapítható, hogy optikai emissziós színképelemzés céljaira minden szempontból legmegfelelőbb automatikus mikrofotométer ma még nincs forgalomban. Úgy tűnik, hogy a gyártó cégek nem veszik eléggé tekintetbe, vagy nem is ismerik jól a gyakorlati színképelemzés igényeit. Végül megjegyezzük, hogy egyszerűbb önműködő fotométer építése már hazánkban is elkezdődött [5].

Az automatikus spektrométerek új generációja

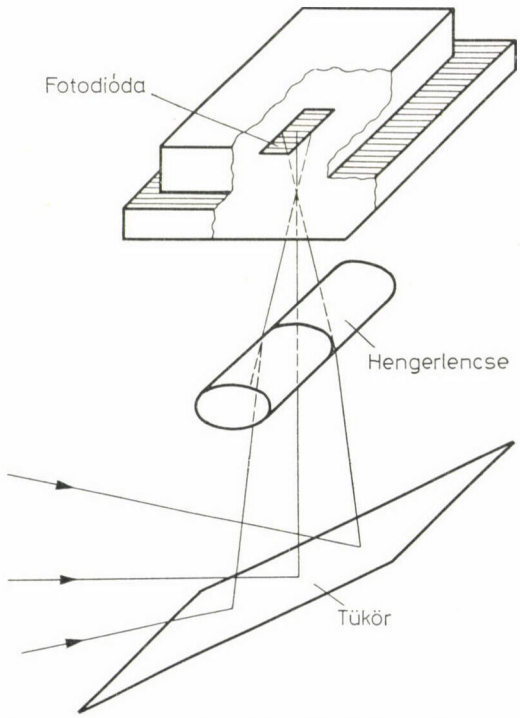
A több kilépőréses (polikromátoros) optikai rendszerrel rendelkező spektrométerek tömeges elterjedésével — előnyeik mellett — mindinkább világossá váltak korlátaik is [6]. A legutóbbi időkig nem született olyan berendezés, mely a spektrométerek gyorsaságát, pontosságát és automatizálhatóságát a fotoemulziós detektálás legfőbb előnyével — a teljes színkép egyidejű és igen nagy felbontással (min. 100 vonal/mm) történő rögzítésével egyesíti.

Az első lépéseket a mikroelektronika fejlődése tette lehetővé. BOUMANS és munkatársai 1971-ben [7], valamint 1972- és 1973-ban [8, 9] olyan fotodióda csíkokból összeállított újtípusú detektorról számoltak be, amely segítségével egyidejűleg mérhetővé vált a vonal és a mellé eső háttér intenzitása (2. ábra). Sajnos ezen diódák, illetve fototranzisztorok fényérzékenysége nem közelítette meg a korszerű elektronsokszorozókét és a rendszer felbontóképessége is elmaradt a gyakorlatilag megkívánt értéktől.

Hasonló eredményt értek el Hagenach és munkatársai, a szendvicsrésnek nevezett fényvezetőszál-kötegek alkalmazásával [10, 11] (3. ábra). Ez olyan fényvezetőszálas kilépőrés rendszer, amellyel egy nagybontású konkávrácsos spektrométer felhasználásával a színkép tetszés szerinti, 0,1 mm-es szín-



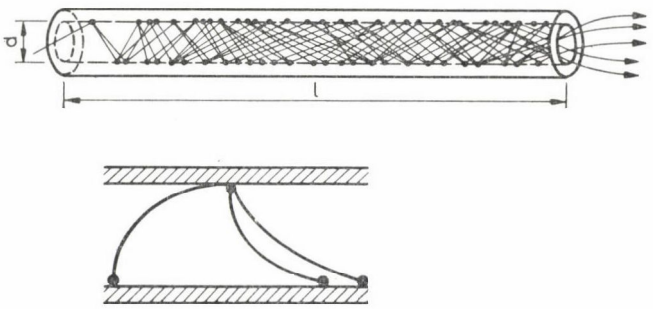
2. ábra. Fotodióda csíkos mérőrendszer elvi felépítése



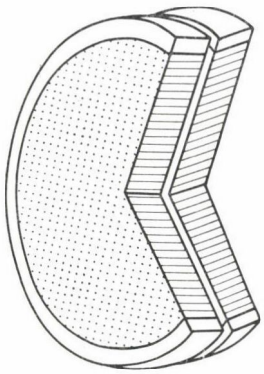
3. ábra. Fényvezető szálas kilépőrés rendszer

képtartományában lehet a méréseket egyidejűleg elvégezni. Az említett mérőeljárásoknak az a hátrányuk, hogy csak szűk hullámhossztartományokban használhatók.

Az űrhajózás során végzett mérések számára már kb. 15 évvel ezelőtt kidolgoztak egy újszerű, ún. folytonos dinódájú csatorna elektronsokszorozót (CSES) (4. ábra), melyet 1962-ben Goodrich és Wiley ismertettek [12]. A CSES-t kiterjedten alkalmazzák impulzus üzemben, állandóan számláló berendezésekkel kapcsolva nagyenergiájú fotonok és töltött részecskék detektálására. Egy



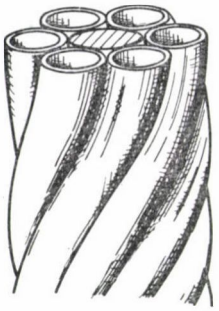
4. ábra. Folytonos dinódájú csatorna elektronsokszorozó működési elve



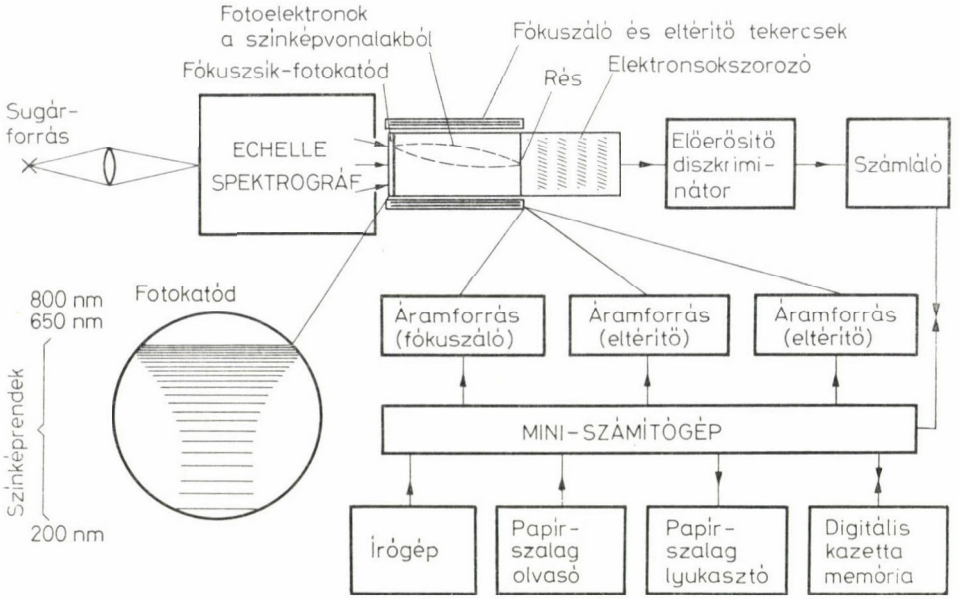
5. ábra. Sejtelrendezésű elektronsokszorozó rendszer elvi keresztmetszete

cső maximális erősítése (nyereség) 10^8, de az ion-visszacsatolás és tértöltés telítődés miatt csak különleges geometriájú csövek és speciális összetételű üvegek alkalmazásával sikerült a gyakorlatilag bevált típusokat kialakítani.

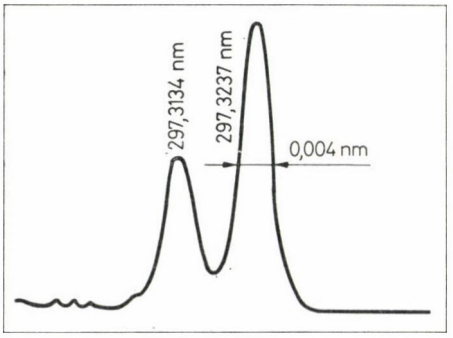
A következő fejlődési fokozatról — melyet természetesen még mindig nem az analitikai spektroszkópia távlati fejlesztése céljából alakítottak ki a NASA részére, az amerikai Bendix Kutató Laboratóriumban — Colson és munkatársai számoltak be 1973-ban [13]. Nagy nyereségű képalkotó elektronsokszorozó rendszert hoztak létre, melyben az egyes CsES-k méhsejtszerűen



6. ábra. A Spiraltron köteg metszete



7. ábra. Az „IDES" berendezés elvi felépítése



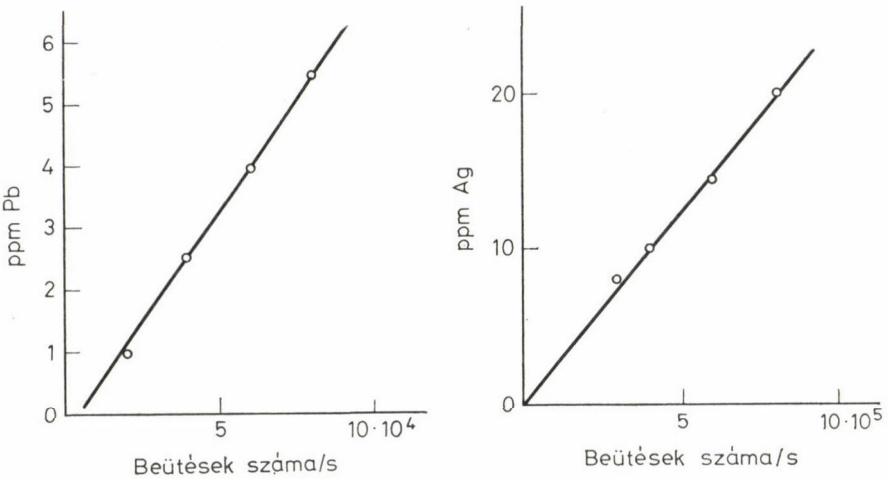
8. ábra. A Fe 297, 3134 és Fe 297, 3237 vonalak letapogatással nyert profilja

vannak összeépítve. A kedvezőtlen ionvisszacsatolás és tértöltés telítődés miatt egy réteggel azonban csak egy nagyságrend nyereséget lehetett elérni. Két réteg kedvező geometriájú kombinációjával sikerült az említett zavarokat kiküszöbölni és 10^7-en nyereséget elérni (5. ábra). A rendszer kis sötétzajjal és helyérzékelő képességgel is rendelkezik. Mivel a 2 réteg csatornái a katonai rangjelzés (chevron) alakjához hasonlóan helyezkednek el, ezt *C*hevron *s*haped *e*lectron *m*ultiplyer-nek (CSEM) nevezték el, magyar nyelven *s*ejtelrendezésű *e*lektronsokszorozó *r*endszerek (SER) elnevezés használatát javasoljuk. Bebizonyosodott, hogy ilyen SER-rel az egyes mikro-*cs*atorna-*e*lektronsokszorozók (CsES) nyereségének kb. 3-szorosa ($1{,}5 \times 10^7$) érhető el, és feloldóképessége mintegy kétszerese az alkotó mikro CsES-ek átmérőjének. Rendkívül jó időfelbontást nyújt, mivel az impulzus szélesség kevesebb, mint 1 μs, a feléledési idő kevesebb, mint 0,5 μs és az egyes töltésimpulzusok áthaladási ideje rövidebb, mint 1 μs. Mivel a SER-ek sokkal gyorsabbak a hagyományos fotoelektronsokszorozóknál, és a sötétbeütések értéke csupán 1 beütés/sec cm^2 körül van, különösen alkalmasak tudományos vizsgálatokhoz. Már kezdetben is készítettek 17 cm^2 hasznos felületű, igen egyenletes tulajdonságokkal rendelkező SER-eket. A méretek további növelésének nincs elvi akadálya. Ezek egységei karakterisztikáinak eltérése nem éri el az 5%-ot sem. A SER gyakorlati alkalmazását elsőnek BRÄUNLICH ismertette 1971-ben, aki ESCA detektor céljára használta [14]. Megállapította, hogy ez közel ideális energia diszperzív detektor, és dinamikusan 10^5—10^6 beütés értékig működik lineárisan. A SER jelentőségét felismerték a tömegspektrométer konstruktőrök is. BEYNON és munkatársai 1975-ben írtak le egy egyrétegű SER-rel működő tömegspektrométert [15]. Igen nagy érzékenységgel tudják az ionsugarat — pl. a metastabil csúcsok alakját — detektálni. A fotolemez helyére beépített SER-fényporréteg-vidikon-képernyő rendszerrel azonnal szemlélhető a spektrum és a munkakörülmények változtatásának hatása.

Az egyszerű CSES hátrányos tulajdonságát az eredetileg egyenes cső spirális alakjával ki tudták küszöbölni. Néhány ilyen elemi egységet közös középvonal köré csoportosítva nyerték az ún. Spiraltront (6. ábra). Ezt eredetileg lágy Röntgen és kemény ultraibolya sugárzás intenzitásmérésére használták fel. Nagyszámú Spiraltron felhasználásával a SER-hez hasonló sejtelrendezésű *s*pirális *cső*elektronsokszorozó *r*endszerhez (SCsER) jutottak. A SCsER-t kiváló eredménnyel használták fel a tömegspektrometriás analitikában.

Egy újtípusú detektor és a legkorszerűbb technika felhasználásával megszületett közben az a spektrométer is, amely már nagy lépés az ideális optikai színképelemző berendezés gyakorlati megvalósítása felé. Ez az IDES rövidítésű (*I*mage *D*issector *E*chelle *S*pectrometer), magyarul *K*épfelbontó *E*chelle *S*pektrométer (KES) (7. ábra). Az optikai felbontást egy Echelle (lépcsős) rács végzi, amely 0,16—0,63 nm/mm reciprok lineáris diszperziót biztosít a

fotokatódon a 200—800 nm tartományban. Minthogy a detektor felbontóképessége 100 μm, így a legkisebb szétválasztható hullámhossz különbség 0,02—0,06 nm. Ez a felbontóképesség ki is használható, mivel a rendszer minikompjuterébe 100 elemző vonal, 100 háttér és 100 vonatkoztató vonal kiolvasási parancsa szerepelhet egyidejűleg. A képbontó cső igen alacsony sötétbeütés értékű (1 beütés/sec) hűtött eszköz, mellyel a beérkező fotonok



9. ábra. Analitikai egyenesek réz, Pb és Ag szennyezésének meghatározására

10^{-1}—10^{6} impulzus sec^{-1} méréshatárok között számolhatók meg. A minikompjuterbe a teljes elemzési program bevihető. A berendezés a koncentrációkat kiírja, vagy lyukszalagra rögzíti. Sornyomtató és mágnestárcsás memória (Floppy Disc) is csatlakoztatható hozzá. A berendezés letapogató üzemmódban is használható. Ennek felbontóképességére jellemző, hogy a Fe 297, 3134 és Fe 297, 3237 nm-es vonalak teljesen elválaszthatók egymástól (8. ábra). A berendezéssel kapott analitikai egyenesek linearitása és az elemzések kimutatási képessége igen jó (9. ábra). A spektrométer súlya 94 kg, a minikompjuteré 171 kg. A koncepció szakszerűségére jellemző, hogy kívánság szerint szállítanak hozzá parázsfény, üregkatód, plazma, vagy hagyományos ív-, illetve szikra-sugárforrást. Felszerelhető rá azonban atomabszorpciós és atomfluoreszcens előtét is.

Összefoglalás

A dolgozat az emissziós színképekben rejlő igen gazdag információhalmaz analitikai célú feldolgozásának legújabb lehetőségeivel foglalkozik. Először a hagyományos mikrofotométerek korszerűsítésének és a kapott mérési eredmények számítógépes feldolgozásának lehetőségei, majd a kereskedelemben kapható automatikus fotométerek főbb jellemvonásai kerülnek ismertetésre. Végül a dolgozat először a kisebb teljesítményű, majd a legkorszerűbb nagyfelbontóképességű fotodetektorok elvi alapjaival és azok analitikai spektroszkópiai alkalmazásával foglalkozik.

Summary

Recent possibilities of the processing for analytical purposes, of the abundant mass of informations included in emission spectra are discussed. At first the possibilities of the modernization of the traditional microphotometers and of the processing of the obtained data of measurement with the use of computers are described. Subsequently the main characteristics of the commercially available automatic photometers are surveyed. Lastly, the theoretical fundamentals of photodetectors of lower efficiency, further also those of the up-to-date photodetectors of a high resolving power and their application in analytical spectroscopy are dealt with.

IRODALOM

1. Laqua K.: Szóbeli közlés
2. Witmer, A. W., Jansen, A. J., van Gool, G. H., Brouwer, G.: Philips techn. Rdsch. **34,** 325 (1974/75)
3. Boumans, P. W. J. M.: Proc. XVI. Coll. Spectr. Internat. II. 247 (1971)
4. de Lang H. Perguson, E. T., Schoenaker, G. C. M.: Philips techn. Rdsch. **30,** 153 (1969/70)
5. Kozma L., Bartha L., Zimemr K., Heltai Gy.: XIX. Magyar Színképelemző Vándorgyűlés előadásai Győr (1976) VI/3
6. Török T.: Magyar Kémiai Folyóirat **70,** 531 (1964)
7. Boumans, P. W. J. M., Brouwer, G.: Proc. XVI. Coll. Spectr. Internat. **1,** 226 (1971)
8. Boumans, P. W. F. M., Brouwer, G.: Spectrochim. Acta **27**/B, 247 (1972)
9. Boumans, P. W. J. M., Rumphort, R. F., Willensen, L., de Boer, F. J.: Spectrochim. Acta **28**/B, 227 (1973)
10. Hagenah, W. D., Haisch, U., Laqua, K.: Proc. XIV. Coll. Spectr Internat. II., 761 (1967)
11. Haisch, U., Laqua, K., Hagenah, W. D.: Spectrochim. Acta **26**/B, 651 (1971)
12. Goodrich, G. W., Wiley, W. C.: Rev. Sci. Instr. **33,** 761 (1962)
13. Colson, W. B., McPherson, J., King, F. T.: Rev. Sci. Instr. **44,** 1694 (1973)
14. Bräunlich, P.: J. Appl. Phys. **42,** 495 (1971)
15. Beynon, J. H., Jones, D. O., Cooks, R. G.: Anal. Chem. **47,** 1734 (1975)

Kémiai Közlemények 49. kötet 1978 p. 329–333

BESZÁMOLÓK

Az Elektrokémiai Munkabizottság tevékenységéről

BERECZ ENDRE

a kémiai tudományok doktora
az Elektrokémiai Munkabizottság elnöke

A Fizikai Kémiai Bizottság felkérő levelében megfogalmazott feladatom egy olyan beszámoló az Elektrokémiai Munkabizottságnak az utóbbi 3 évben végzett munkájáról, amelyben nem a számszerű adatok a lényegesek, hanem általános kritikai értékelés, a munkabizottsági vitákból leszűrhető hazai tendenciák kifejtése és bemutatása és ezek összehasonlítása a nemzetközi irányzatokkal.

Éppen mert értékelő beszámolásról van szó, ami egy olyan tudományterületet érint, aminek hazánkban különösen értékes hagyományai és eredményei vannak, egy kicsit többel, mint 3 évvel szeretnék foglalkozni. Vagyis nemcsak a közelmúlttal való foglalkozást tartottam szem előtt, hanem kissé a teljes múlttal való foglalkozást, a munkabizottság egész 10 éves fejlődését és munkáját, és az *egészből* levonható következtetéseket. Ezek ugyanis a legszorosabban összefüggnek a jövő feladataival és munkabizottsági módszereivel, továbbá — és nemcsak munkabizottsági szinten — az elektrokémiai kutatás további hazai kilátásaival, lehető és szükséges irányaival, az OTTKT-vel való szükséges, létező, vagy nem teljesen kihasznált kapcsolatokkal, az anyagi és szellemi keretek helyzetével, az elektrokémiai oktatásnak és posztgraduális oktatásnak — a kutatással nyilvánvalóan a legszorosabban összefüggő — problémáival.

Kezdeném először is a munkabizottság tevékenységének általános értékelésével, megvizsgálva először is azt, hogy a munkabizottság munkája milyen szakterületek gondozására terjedt ki, valamint — majd látni fogjuk, egyáltalában nem csak egyszerű tájékoztatás okából — felsorolásszerűen azt, hogy a munkabizottság eleinte évi három, majd később általában évi négy ülésen érdemben milyen feladatokkal foglalkozott.

Nézzük előbb a *gondozott szakterületeket*. Ezek:

1) Az elektrolitoldatok szerkezete, termodinamikai és transzportsajátságai,
2) Az elektródfolyamatok kinetikája;
3) A korrózió és az elektrokémiai felületkezelés;
4) A kémiai áramforrások;
5) A hazai elektrokémiai kutatás általános és távolabbi fejlődésének problémái;
6) Az elektrokémia oktatásának kérdései;
7) Nemzetközi kapcsolataink az elektrokémia terén.

Az elektroanalitika nem tartozott és tartozik a munkabizottság által gondozott területek közé, mert ez másik munkabizottság feladata. Éppen ezért további mondanivalóm és a következtetések az elektroanalitikára nem vonatkoznak. Ugyanakkor, a gondozandó szakterületek közé már felvettük a más kémiai munkaterületeken történő elektrokémiai jellegű kutatásokat, ill. a velük való kapcsolattartást is.

Nézzük meg ezek után a *munkabizottság által elvégzett tevékenység* fajtáit. Ez egyrészt a munkabizottsági bizottsági munka volumenébe és módszereibe, sőt már értékelésébe is bepillantást enged, másrészt így összegezve általában is ritkán kerül a Bizottság elé. Ezek:

1) Az elektrokémiával foglalkozó munkahelyek (egyetemi tanszékek, kutatóintézeti osztályok, ill. csoportok) általános kutatási tevékenységéről és az ott elért kutatási részeredményekről szóló beszámolók és anyagok vitája.

2) Akadémiai doktori és kandidátusi értekezések megvitatása, utóbbiak esetében azok előzetes munkahelyi vitájának megfelelő, ill. annak számító tárgyalása. Ezek az utóbbi időben mind gyakoribbakká váltak olyannyira, hogy az elektrokémiai jellegű értekezések minősítési munkahelyi vitája már szinte csakis a munkabizottság, mint objektív és adott esetben leghozzáértőbb fórum előtt történik. Az utóbbi 6 évben egyébként 3 doktori és 9 ilyen kandidátusi vita zajlott a munkabizottság ülésein.

3) Az egyes beszámolási időszakok szerint az elektrokémiai munkahelyek kutatási témái teljesítésének és az új időszakra szóló tématerveknek a véleményezése az elektrokémia megfelelő szakterületein. Ezek sajnos — nem éppen a munkabizottság hibájából — sokszor nagyon formálissá sikerültek.

4) Folyamatban levő elektrokémiai kutatómunkák részeredményeinek vitái, több alkalommal együtt más munkabizottságokkal. Főként a koordinációs kémiai munkabizottsággal alakult ki jó kapcsolat (3 alkalommal tartottunk közös vitákat, Aggteleken, Debrecenben és Budapesten) és kialakulóban van egy, remélhetően gyümölcsözővé tehető kapcsolat a Műszaki Osztályhoz tartozó közvetlen Energiaátalakítási Munkabizottsággal a kémiai áramforrások terén, ahol a sikeres továbbfejlesztés érdekében az elméleti elektrokémia eredményeinek is az eddiginél jóval nagyobb erővel történő bevezetése lenne szükséges.

5) Tudományági helyzetelemzések elkészítése és a munkaanyag vitája során az anyag végső formába öntése.

6) Szimpoziumokról, tudományos konferenciákról tartott érdemi beszámolók meghallgatása és vitája.

7) Hosszabb külföldi tanulmányutakról szóló érdemi beszámolók meghallgatása és vitája.

8) A szakterület elismert külföldi művelőinek meghívása, előadásaik szervezése és vitája.

9) Az ISE (International Society of Electrochemistry) mint az egyetlen, a teljes tudományterületet és azok művelőit összefogó egyetemes szervezet munkájával kapcsolatos helyzetelemzések megvitatása, munkájában való aktív hazai részvétel és a magyar szakemberek tagsága problémáinak megvitatása. Különösen nagy feladatot ró a közeljövőben a munkabizottságra — és ez egyébként eme tevékenységének elismerését is jelenti — hogy 1978-ban az ISE Budapesten tartja 29. teljes konferenciáját, amelynek megszervezése és gondozása az Elektrokémiai Munkabizottságra, ill. a főként a tagjaiból és egyéb szakértőkből kialakított Tudományos Bizottságra és Szervező Bizottságra hárul.

10) A magyar elektrokémiai kutatás bibliográfiájának összeállítása. Ez a tevékenység a munka egyik igen eredményes területét jelentette. Jelenleg a bibliográfia 1974. végéig teljes, és ezt a munkát folyamatosan tovább kívánjuk végezni.

11) Aktív és alkotó részvétel a IUPAC Elektrokémiai Nómenklatúrájának magyar adaptálásában;

12) Az elektrokémia hazai felsőoktatási és posztgraduális oktatási problematikájának, helyzetének és fejlesztési lehetőségeinek elemzése.

És végül — amit fontossága miatt a továbbiakban az eddiginél sokkal jobban felszínen kívánunk tartani —

13) az elektrokémiai kutatás általános problematikájával való foglalkozás, különös tekintettel a hazai helyzetre, az elektrokémiai kutatások magyar és a nemzetközi szintje és perspektívái között mindinkább megmutatkozó, nem teljesen megnyugtató különbségekre.

Úgy érzem a két felsorolás nyilvánvalóvá teszi — egyrészt — azt, hogy a Munkabizottság tisztában volt és van feladataival és annak nagyságával is és eszerint végezte tevékenységét — másrészt — azt is, hogy a Munkabizottság által elvégzett munka és a megtett út minden buktató, hiányosság és esetlegesen kihagyott lehetőségek mellett is semmiképpen sem volt eredménytelen, — harmadiknak pedig — azt is, hogy feltétlenül szükség van egy ilyen szervezeti lehetőségre, mert ez — mint már nem véletlenül mondottam — a nagy hazai hagyományú szakterületnek olyan egyedüli és alkotó fóruma — és ha esetleg még nem lenne teljesen az, folyamatosan mindinkább azzá kell válnia! — ami elegendhetetlen ösztönzéseket és hozzáértő, megalapozott véleményeket adhat a döntésekre jogosult és e véleményt igénylő fórumoknak a magyar kémiai tudományt és benne az elektrokémiát valóban előrevivő határozatok és anyagi, szervezeti és szellemi konzekvenciák kialakításában.

A fentiekben dokumentált munkabizottsági tevékenység nyilvánvalóan nem volt mentes hibáktól, bizonyos üresjáratoktól, sokszor formális megoldásoktól és állásfoglalásoktól. Miben látom a főbb hiányosságokat, alapvetően pozitívan ítélve is meg a munkabizottsági tevékenység mérlegét? Két fő tényezőt látok, amelyeknek elemzésekor rá tudok majd mutatni azokra az általánosítható momentumokra is, amelyeknek felismerése azután nyilvánvalóan pozitívan fog hatni a további munkabizottsági munkára, annak helyes fejlődésére és módszereire.

Az első ilyen fő tényező az, hogy a szakmai tudományos viták hőfoka nem volt egyenletes, ill. inkább azt lehet mondani, hogy ezek a viták nem mindig voltak elég aktívak, elég mélyrehatóak, nem voltak a valóban új tudományos gondolatok kielégítő hatásfokú forrásai és ösztönzői. Bármilyen furcsán is hangzik azonban, ennek legalábbis egyik fő oka módszertani ok. Mégpedig az, hogy főképpen kész beszámolókat hallgattunk és vitattunk meg, és nem félkész, munkában levő, hogy úgy mondjam a Munkabizottság kollektív bölcsességét

igénylő és kikényszerítő munkaanyagokat. Az ezekkel foglalkozó munkabizottsági üléseken inkább kissé a munkahely beszámolójának és az annak alapján való értékelésének a szelleme uralkodott — ha ez az értékelés nem is került valójában írásbeli megfogalmazásra — és csak kevésbé a munkahelyen folyó tudományos kutatómunkát végzők állandó tudományos küzdelme pillanatképeinek felvétele és bemutatása, amivel pedig az adott kutató a munkabizottsággal való együttgondolkodásban többet nyerhetett volna. Pedig a munkabizottsági tevékenység célja valójában nem lehet a munkahely értékelése. Ehhez ugyanis sok-sok más objektív, egyáltalán nem a munkabizottság gondozási körébe eső tényező is — nagyon is meghatározó módon — hozzátartozik.

Úgy érzem, hogy ha a munkahely értékelésével összefonódott módszert a továbbiakban visszaszorítjuk és jobban rátérünk arra a munkamódszerre, amit vázoltam, feltétlenül előre fogunk tudni lépni, munkabizottsági tevékenységünknek a formalizmus irányába ható tényezőit ki fogjuk tudni küszöbölni, vagy legalábbis a minimumra fogjuk tudni csökkenteni.

Az okolásul szolgáló másik fő tényező az, hogy megítélésünk szerint nem foglalkoztunk eleget és elég mélyen, és főképpen kritikailag az elektrokémia hazai helyzetével, megfelelően építve be azt — egyrészt — az elektrokémia jelenkori fejlődésének tendenciáiba, — másrészt — a hazai körülményekbe, ill. azok megváltoztathatóságának lehetőségeibe és követelményeibe.

Itt eleve két fő momentumra kell utalnom. Az egyik momentum az, hogy az elektrokémia általános világfejlődésében egy klasszikus korszak lezárult és az ezt megalapozó és továbbfejlesztő német és szovjet iskola — valójában ezekbe tartozunk mi is — mintha kezdené átadni vezető szerepét egy más típusú elektrokémiai gondolkodásmódnak, elektrokémiai szemléletnek, ami ma leginkább az angolszász szellemi irányítottságú és iskolázottságú tudományos világban fejlődik ki. Jól tükrözi ezt már maga az új elektrokémiai nómenklatúra is, amelynek nemcsak egyszerűen a szóhasználata, de benne a jelenségek értelmezésének és definiálásának megközelítési módja is más, mint amit mi korábban megszoktunk és amiben még ma is élünk.

A másik fontos momentum az, hogy akkor, amikor az elektrokémia fejlesztésének fontossága még a helsinki nyilatkozatba is belekerült, ugyanakkor nálunk az elektrokémia fejlődése éppen mintha megtört volna, és igen óvatosan fogalmazok, ha csak azt mondom, hogy végeredményben stagnálás mutatkozik. Mindez persze annak ellenére, hogy a hazai elektrokémiának bizonyos hagyományos ágaiban ez vagy még nem érződik, ill. amelyekre partikulárisan ez nem is állítható. Ilyen ágak pl. az elektródfolyamatok kinetikája, az elektrokémiai korróziós vizsgálatok, és bizonyos tekintetben az elektrolitoldatok szerkezetének kutatása is. De voltak és vannak nyugtalanitó, és sűrűsödésük miatt már országosan is szignifikánsnak értékelhető jelenségek. Pl. vagy 25 évvel ezelőtt a magyar felsőoktatás még két kifejezetten elektrokémiai tanszékkel rendelkezett, ma egy sincs. (Nem gondolom persze, hogy most feltétlenül elektrokémiai tanszéket kell alapítani, de mint jelzés, mégiscsak szembetűnő és a tény meggondolást érdemlő.)

Hasonló jelzés, amit a scientometriával kapcsolatosan nemrég a Kémiai Közlemények hasábjain Ruff Imre közölt. (Egyébként éppen az Elektrokémiai Munkabizottság érdeme, hogy ezt a felmérést éppen az elektrokémián tudta elvégezni, mert volt egy összeállított teljes bibliográfia.) Szerinte, ill. az adatok szerint a kifejezetten elektrokémiai jellegű publikációk száma (és most ismét zárjuk ki belőlük az elektroanalitikai és ezzel kapcsolatos műszertechnikai kérdéseket) az utóbbi években csak a korábbinál jóval kisebb mértékben növekszik.

Ugyancsak nem elhanyagolható jelzés, hogy pl. a Központi Kutató Kémiai Intézetben is, ahol korábban két irányban is folytak igen eredményes elektrokémiai jellegű kutatások — pl. az elektrolitoldatok szerkezetvizsgálata és az elektrokatalízis és elektroszorpció területén — a legutóbbi években az elektrokémiai kutatások határozottan visszaszorultak és a jelenlegi terv szerint még inkább visszaszorulóban vannak. Pedig éppen az OTTKT által kiemelt, és az MTA által gondozott főirány, a biológiailag aktív vegyületek kutatása lehetne az a katalizátor, ami éppen hogy kifejleszthetne hazánkban is egy új és igen korszerű elektrokémiai irányt, ill. annak elméleti és azon keresztül gyakorlati megalapozását, ami az utóbbi időben a világ elektrokémiájában mindinkább előretör; ez pedig a szerves elektrokémia, ill. a feltétlenül technológiai jelentőségű elektroszintézis.

Persze mindez nyilvánvalóan kölcsönhatásjellegűen összefügg egyrészt az anyagi és szellemi keretekkel, másrészt az elektrokémiai képzés és oktatás problémáival.

Az anyagi keretek tekintetében úgy látszik, hogy az effektív és a nómenklatúra szerint is elektrokémiai kutatásokra fordított központi összeg legjobb esetben is stagnál, de inkább csökkenő tendenciát mutat. A szerződéses munkák alapján folytatott kutatómunka ugyanakkor nyilvánvaló fontossága és haszna mellett sem átfogó megoldás, sok benne a véletlenszerű és szubjektív elem, és jelenlegi formájában semmiképpen sem koncepcionális út a fejlesztéshez, már csak azért sem, mert csak kevéssé ösztönöz a jó értelemben vett — és vég-

eredményben mégiscsak a jövőt alapozó — elektrokémiai alapkutatásokra. Félreértés ne essék, a legkevésbé sem gondolom eme finanszírozási rendszer megszüntetését, vagy akár csökkentését sem, de ez nem pótolhatja a koncepcionális elektrokémiai alapkutatások terén a központi — akár téma vagy feladat — finanszírozást, ill. annak megfelelő szintentartását, sőt növelését.

Az egyetemi kutatóhelyek nemcsak anyagi, de egyéb személyi helyzete még jóval nehezebb ebből a szempontból. Annak ellenére, hogy az utóbbi 2—3 évben történtek bizonyos központi lépések a műszaki egyetemeken, a rendes ellátmány sok esetben nem biztosítja már a szintentartást sem, és ezt a szétaprózott, általában nem kifejezetten elektrokémiai, vagy legfeljebb alkalmazott elektrokémiai szerződéses munkák terhére sem lehet a megfelelően biztosítani. Ezen a vonalon a prakticizmus, de legalábbis az elszürkülés fenyegető képe merül fel. És ezek a problémák nem oldhatók meg egyetemi átszervezésekkel; ez lényegi és nem szervezési kérdés, sőt ez összefügg az egyetemi személyzet — akár elfogadjuk, akár nem de mégiscsak — nem elégséges, vagy legalábbis csökkenő anyagi és egyéb megbecsülésével, sőt újabban az utánpótlás tekintetében még a hozott új munkaerőgazdálkodási rendeletekkel is.

Mindez nyilvánvalóan kihat az elektrokémia oktatási kérdéseire is. Ha nem tekintem az elektrokémiai rendes egyetemi oktatási tevékenységet, amelyben ma még különös problémát nem látok, akkor is fel kell tűnni, hogy az általános elektrokémia szférájában, de még egyes speciálisabb szakterületein sincs — az igen sikeres korróziós területtől eltekintve — mérnöktovábbképzés, vagy szakmérnökképzés (nem mondva ezzel, hogy a szakmérnökképzés egy valóban jó és előremutató képzési forma). Mindez azzal is összefügg, hogy nem is látszik szorító igény ilyenekre, ami tendenciájában még kevésbé jó jel, de bizonyos mértékben nyilván össze kell függnie az egyetemi elektrokémiai kutatások általános helyzetével is.

Feltétlenül jelzésnek értékelhető az a tény is, hogy pl. hazánkban csak egyetlen helyen — az általam vezetett Tanszéken — foglalkozunk és itt is csak néhány éve — sóolvadékrendszerek elektrokémiai vizsgálatával, és valamelyest szilárd elektrolit-alkalmazási kutatásokkal. Ezt is nyilván igen kis volumenben tehetjük, amennyit egy nem is kifejezetten kémiai aspektusú Műszaki Egyetem egyik kémiai Tanszékének nagyon szerény lehetőségei megengednek. Nyilvánvaló, hogy egyik téma korszerűségéhez sem fér kétség, és ahhoz sem, hogy a jövő érdekében is feltétlenül kell ezekkel az irányzatokkal hazánkban is foglalkozni! (Egyébként az olvadékok elektrokémiájának hazai fejlesztését a munkabizottság által elkészített legutolsó tudományterületi beszámoló is javasolta.)

Felsoroltam néhány momentumot eddigi tapasztalataim, és néha talán szubjektív, de semmiképpen sem elfogult megítélésem alapján. Nem hiszem azonban, hogy ezek a szubjektívnek látszó megítélések legalábbis tendenciájukban ne állnának közel a valósághoz. Mert hogy ma mik a világ elektrokémiai kutatásának fő irányai, arra vonatkozólag álljanak itt az Elektrokémiai Munkabizottság által 1978-ban Budapesten szervezendő 29. ISE konferencia fő témái: Ezek:

1) Elektrokémiai rendszerek termodinamikája, vizes elektrolitok.
2) A kettősréteg szerkezete; fotoeffektusok elektrokémiai rendszerekben; elektródfelületek optikai spektroszkópiája; az elektronspektroszkópia alkalmazása elektrokémiai problémák megoldására.
3) Elektrontranszfer reakciók oldatban és elektród-oldat határfelületen.
4) Iongyökök és szerves elektrokémia: iongyökök gerjesztése és az azt követő reakciók.
5) Nagy energiasűrűségű primér és szekunder áramfejlesztő rendszerek.
6) Ötvözetek korróziójának elektrokémiai aspektusai.
7) Optimizáció; ipari membránok elektrokémiai vizsgálata.
8) Szilárd elektrolitok.

(Az olvadékrendszerek elektrokémiája itt csak azért nem szerepel, mert ebben a tárgykörben 1979-ben az ISE külön konferenciát tart Trondheimben.)

Gondoljuk meg jól, hogy ezek közül hányban vagyunk mi aktívan és a további fejlesztés lehetőségeinek szintjén érdekelve, sőt versenyben. Nyilvánvaló, hogy nem lehetünk mindenben az élvonalban, de a dinamikus szintentartásra a hagyományos területeken, és néhány új irány meghonosítására képesnek kell lennünk és maradnunk.

Beszámolóm talán kissé hosszabbra nyúlt, de ezt a téma fontossága hozta magával, hangneme is kissé szkeptikusnak tűnhet az elektrokémia jelenlegi hazai helyzetével és továbbfejlődés lehetőségével kapcsolatban. De egyáltalán nem vagyok szkeptikus, — akkor nem foglalkoztam volna a problémákkal ilyen mélységben — mert meggyőződésem, hogy ilyen módon és mélységében először tárva a Fizikai Kémiai és Szervetlen Kémiai Bizottság elé az elektrokémia hazai problémáit, ösztönzést kaphat egyrészt a Munkabizottság az ezeken az alapokon folytatandó előremutató vitáihoz, másrészt olyan következtetések levonására is, amelyek meggyőzhetik az illetékeseket az elektrokémia hazai szerepének fontosságára,

ill. ezzel a dinamikus szintentartás és a normális fejlesztés lehetősége biztosításának szükségességéről.

Miután az Elektrokémiai Munkabizottság elnöki tisztjével kapcsolatos megtiszteltetés csak ebben a ciklusban hárult reám, bár a korábbiakban is aktív résztvevője voltam a Munkabizottság munkájának, eme beszámolóval kapcsolatos alapkoncepciómat nyilvánvalóan kifejtettem az Elektrokémiai Munkabizottság legutóbbi ülésén is, úgyszintén egyeztettem a bizottság korábbi, 10 éven át volt elnökével LENGYEL SÁNDOR professzorral is. Jelen beszámoló fő mondanivalója a velük való egyetértésben alakult ki.

Ismertetés

SIMÁNDI LÁSZLÓ: „*Olefin- és acetilénszármazékok permanganátos oxidációjának mechanizmusa*" című doktori értekezésének védéséről

Az értekezésben SIMÁNDI LÁSZLÓ 7 acetilén- és 17 olefinszármazék permanganátos oxidációja kinetikájának és mechanizmusának felderítésére végzett vizsgálatait, valamint az eredményekből levont általánosítható következtetéseit ismerteti.

Az olefin- és acetilénszármazékok permanganátos oxidációjának kinetikáját korábban kevéssé tanulmányozták, különösen savas közegben nem, mivel a reakciók gyorsan folynak le és konvencionális módszerekkel nem követhetők.

SIMÁNDI LÁSZLÓ a reakciók kinetikájának vizsgálatára az ún. „stopped-flow" módszert, a köztitermékek kimutatására és meghatározására részben a „stopped-flow", részben a kémiai kioltás (quenching) és a csapdázásos (scavenger) technikát alkalmazta. Ezek a módszerek tették lehetővé a 30ms – 10s közötti félidejű reakciók sokoldalú vizsgálatát.

A munka jelentékeny részét képezi a permanganátból és a szerves szubsztrátumokból keletkező köztitermékek kimutatása, azonosítása és meghatározása. A permanganátion redukciójának első kimutatható — a reakció során felhalmozódó — köztiterméke a Mn(III) (a transz-fahéjsav esetében Mn(IV)). Az acetilénszármazékokból képződő köztitermékek általában α-dioxo vegyületek, ugyanakkor az olefinszármazékokból keletkező köztitermékek nagyobb változatosságot mutatnak, mivel képződésük már lánchasadás eredménye.

A szerves köztitermékek elsősorban a Mn(III)-mal és nem a permanganáttal lépnek reakcióba. Az acetiléndikarbonsav oxidációjának vizsgálata során ^{18}O-as nyomjelzéses kísérlettel bizonyította, a többi esetben valószínűsítette, hogy az oxidáció a permanganát oxigénatomjai átadásával következik be.

A reakciók első lépése, a permanganát → Mn(III) átalakulás során valamennyi vizsgált esetben a reakciók mind a permanganátra, mind a szubsztrátumra nézve elsőrendűek. A másodrendű sebességi állandók a mono- és a dikarbonsavak esetében az oldat H^+-ion koncentrációjától függenek. A telített vegyületek permanganátos oxidációjánál tapasztaltaktól eltérően a disszociálatlan savmolekula reaktivitása a legnagyobb, kisebb az anioné és még kisebb a dianioné. A reakciók sebességmeghatározó lépésére vonatkozó aránylag kis aktiválási entalpia és nagy negatív aktiválási entrópiaértékek arra mutatnak, hogy az aktivált komplexum kialakulása során a reaktánsok szabad mozgása nagymértékben csökken.

Az elvégzett vizsgálatok alapján olyan reakciómechanizmus valószínűsíthető, melynek sebességmeghatározó lépésében a permanganátion oxigénatomja „kvázi-szinkron" nukleofil támadással a telítetlen kötés hídfőatomjaihoz kapcsolódik. Így két elektron átadásával kialakul egy mangán(V)-tartalmú gyűrűs köztitermék, amely aránylag ugyancsak gyorsan, intramolekuláris átalakulással a mangán(III) köztitermék képződéséhez vezet. A hídfőatomokon elhelyezkedő elektrondonor szubsztituenseknek a szubsztrátum relatív reakcióképességére gyakorolt hatása összhangban van a permanganátion „kvázi-szinkron" nukleofil támadására vonatkozó feltevéssel és a szubsztrátumok reaktivitását a sztérikus, elektrosztatikus és konjugatív hatások együttesen határozzák meg.

Az értekezés opponensei BECK MIHÁLY akadémikus, KŐRÖS ENDRE doktor és RUFF IMRE doktor voltak. A jelölt valamennyi tézisét elfogadták.

A bíráló megjegyzések közül a következők érdemelnek említést:

BECK MIHÁLY felhívta a jelölt figyelmét arra, hogy a telítetlen savak oxidációjakor a megállapított sebességi állandóknak az ionerősségtől való nagyon kismértékű függése különböző ellentétes irányú, egymást részben kompenzáló és további vizsgálatokra is érdemes hatásoknak lehet az eredménye. A savi disszociációs állandóknak az ionerősségtől való függése alapján ugyanis a sebességi állandók változása várható. Javasolta a sebességi állandók és a kinetikai paraméterek hibáinak pontosabb, egyértelműbb megadását.

KŐRÖS ENDRE és RUFF IMRE főként a permanganátion feltételezett nukleofil szerepével vitatkozott, részben az irodalomból vett analógiák, részben a javasolt magyarázataik alapján. KÖRÖS ENDRE a permanganátion és a telítetlen vegyület között létrejövő $p\pi-d\pi$ kötés kialakulásával próbálta értelmezni a feltételezett gyűrűs köztitermék kialakulását. RUFF IMRE az elektrosztatikus hatások fontosabb szerepére hívta fel a figyelmet és az első két elektronnak a permanganátionra történő átlépését külsőszférás mechanizmus feltételezésével értelmezte. KŐRÖS ENDRE a permanganátos és a kromátos oxidáció közös vonásaival valamint a permanganátion feltételezett „kvázi-szinkron" támadásával kapcsolatosan tett fel kérdéseket.

A jelöltnek a felmerült kérdésekre adott válaszait az opponensek elfogadták, bár a permanganátionnak az adott reakciók esetében feltételezett nukleofil jellegével kapcsolatosan élénk vita alakult ki a jelölt, az opponensek és a bíráló bizottság egyes tagjai között. A vitából kitűnt, hogy a permanganátionnak nukleofil jellege a reakció sebességmeghatározó lépésében igen szokatlan ugyan, de a jelölt az észlelt jelenségeket feltehetően helyesen értelmezte.

A Bizottság tagjai részéről kérdések merültek még fel a Mn(VI) köztitermék és a Mn(II) képződésének a kizárásával kapcsolatban, mivel a Mn(II) a Mn(IV) tartalmú részecskével igen gyorsan reagál. Hiányolták a sebességi állandóknak a megfelelő Hammett-féle konstansokkal való összevetését. Kérdést tettek fel a gyűrűs köztitermék kialakulásával, a gyűrűzáródás irányával, valamint a „kvázi-szinkron" elnevezés használatának jogosságával kapcsolatosan.

A vita során felmerült kérdéseket a jelölt megválaszolta.

A Bizottság a védést követő zárt ülésen a következőket állapította meg:

SIMÁNDI LÁSZLÓ alapvető, új eredményekkel járult hozzá a permanganáttal végzett oxidációs reakciók megismeréséhez. Kinetikai vizsgálataival tisztázta az olefin- és acetilénszármazékok permanganáttal történő oxidációjának részletes mechanizmusát. Feltárta a vizsgált szerves vegyületek szerkezete és reaktivitása közötti kapcsolatokat és tisztázta a látszólagos ellentmondásokat. Eredményei felhívják a figyelmet arra, hogy a permanganát és valószínűleg más oxianionok redoxi reakciói esetében is számításba kell venni az oxianionok nukleofil sajátságát is, így a reaktánsok szokásos osztályozása csak bizonyos korlátok között érvényes.

A Bizottság igen nagyra értékelte a reakciók köztitermékei kimutatására, azonosítására és meghatározására végzett sokoldalú kísérleti munkát, elismerve SIMÁNDI LÁSZLÓ érdemeit a „stopped-flow" módszer hazai meghonosításában.

A Bizottság hét igen, nulla nem szavazattal javasolta a Tudományos Minősítő Bizottságnak az értekezés elfogadását és SIMÁNDI LÁSZLÓnak a kémiai tudományok doktora fokozat odaítélését.

Kémiai Közlemények 49. kötet 1978 p. 335—344

AZ OSZTÁLY HÍREI

Osztályülés. Az 1977. szeptember 20-i ülés nyilvános részében HARDY GYULA l. tag tartotta meg „Polimerizáció folyadékkristályokban" c. székfoglaló előadását. Az azt követő zártülésen az Osztály megvitatta az Izotóp Intézet és a Természettudományi Kutatólaboratóriumok feladatterveit és azokhoz módosító, illetve kiegészítő jellegű észrevételeket fűzött. Ezután az 1978-ban adományozandó Állami-díjakra vonatkozó javaslatokkal foglalkozott az Osztály, majd kétrendbeli doktori kérelmet véleményezett, mindkét esetben pozitívan. Végül az osztályelnök bejelentette, hogy TÜDŐS FERENC l. tagot a Journal of Macromolecular Science-Chemistry, továbbá a Polimer Degradation and Stability c. folyóiratok szerkesztőbizottsági tagjául kérték fel. Örvendetes tudomásul szolgált.

Az Osztály 1977. november 8-án tartott ülésén került az Erdey László díj átadására, amelyet az Osztály a kiküldött bírálóbizottság javaslata alapján GAÁL JUDITnak ítélte oda „Sztereoszelektív reakciók vizsgálata elválasztási szempontból" c. pályamunkájáért. Dicséretben részesült még NOSZÁL BÉLA, SIBA GYÖRGY, valamint VÁRADI MÁRIA dolgozata. Az Osztály részletesen megvitatta az Osztály tevékenységéről szóló, az Elnökség elé terjesztendő beszámoló tervezetét és azon több módosítást eszközölt. Véleményezte — támogatólag — az akadémiai kutató intézetek igazgatói munkaköreire érkezett pályázatokat, végül döntést hozott az 1978. évre szóló tudósmeghívások tárgyában.

Az Osztály 1977. szeptember 29-i előadóülésén G. KEIL (az NDK Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Tagozatának elnöke) és H. CLARE: Forschung- und Entwicklungsrichtungen auf dem Gebiet der Chemie in der DDR. c. előadása hangzott el.

*

A Spektrokémiai Munkabizottság és a Veszprémi Vegyipari Egyetem közös rendezésében került sor a Praecolloquium Spektrochimicum Hungaricum-ra — a XX. Colloquium Spectroscopicum Internationalét (Prága) megelőző héten — 1977. augusztus 23—26. között Balatonfüreden.

Az elhangzott előadások:

R. M. BARNES (USA): Induktív csatolású plazmakisülések vizsgálata,

M. MATHERNY (ČSSR): A gerjesztés folyamán lezajló fizikai-kémiai folyamatok,

R. RAUTSCHKE (NDK): A párolgás és gerjesztés optimálása egyen- és váltóáramú ívben nemvezető anyagok színképelemzésénél,

B. V. PAVLOVIĆ (Jugoszlávia): Egyenáramú ívplazmák néhány paramétere eloszlásának változása külső forgó mágneses tér és a külső plazmazónák hűtésének hatására,

D. VUKANOVIĆ (Jugoszlávia): Adalékhatás grafithengerben, külső mágneses térben, vízszintesen égő fényívek esetén,

N. KRASNOBAEVA (Bulgária): Oldatok szárazmaradékának vizsgálata,

K. DITTRICH, K. NIEBERGALL, H. RÖSSLER, R. ZSCHOCKE (NDK): Ívplazmák jellemzése ekvidenzitometriával,

K. ECKSCHLAGER (Csehszlovákia): Az információelmélet alkalmazása a színképelemzésben,

Z. BURGUDJIEV (Bulgária): Fényképezett színképek optimálásának néhány kérdése és színképelemzési alkalmazása,

K. FLÓRIÁN, N. PLIEŠOVSKÁ (Csehszlovákia): Középfeszültségű szikragerjesztés tulajdonságainak vizsgálata nemvezető anyagok színképelemzésénél,

G. HENRION (NDK): Fémhalogenidek lángspektroszkópiai vizsgálata,

P. S. TODOROVIĆ (Jugoszlávia): A levegőben szabadon égő egyenáramú ív sebességterének tárgyalása.

*

A *Koordinációs Kémiai Munkabizottság* 1977. szeptember 13-án előadó ülésének programja:

R. D. GILLARD (University of Cardiff): New Equilibria Involving Ferroin and Analogous Complexes,

R. E. CANNON (University of East-England, Norwich): Kinetic and Equilibria of Crom(II) Complexis.

*

A *Kémiai Technológiai és Vegyi Környezetvédelmi Munkabizottság* 1977. szeptember 21-i ülésén a Borsod megyében folyó vegyi környezetvédelmi kutatások kérdésével foglalkozott. Az ülésen a Borsodi Szénbányák, a Borsodi Vegyi Kombinát és az Északmagyarországi Vegyiművek beszámolóit vitatták meg. A Munkabizottság megállapította, hogy a folyamatban levő kutatómunkák szoros összhangban vannak a technológiai fejlesztésekkel, a környezetvédelemre fordított eszközök csökkentésének lehetőségei pedig a környezetre káros anyagoknak a visszanyerésével és a termelési folyamatban való újabb felhasználásával kívánják biztosítani. A munkabizottság javaslatot tett a vállalati, intézeti és tanszéki kutató tevékenység további koordinálására.

*

A *Szerves Kémiai Bizottság* és a Magyar Kémikusok Egyesülete Szerves Kémiai és Gyógyszer Kémiai Szakosztálya közös rendezésében tartott előadóülések programja:

1977. szeptember 23-án

W. OPPOLZER (Université de Genève): Stereoselective Syntheses of Alkaloids;

1977. szeptember 27-én

PENKE BOTOND, LÖW MIKLÓS, IVÁNYI GÉZA, LÖW MIKLÓSNÉ, DOBÓ GYÖRGY, KOVÁCS LAJOS, KOVÁCS KÁLMÁN (SZOTE Orvosi Vegytani Intézete és Kőbányai Gyógyszergyár): A kolecisztokinin-pankreoximin C-terminális oktapeptidjének szintézise,

BITTER ISTVÁN, SZŐCS LÁSZLÓ, ANTUS SÁNDORNÉ (BME Szerves Kémiai Technológiai Tanszék): N-Heterociklusok szintézise reaktív szénsav-származékokkal,

1977. október 25-én

SZTARICSKAI F., PELYVÁS I., PUSKÁS M., BOGNÁR REZSŐ r. tag (ELTE Szerves Kémiai Tanszék és MTA Antibiotikumkémiai Kutatócsoport): Oligoszacharid típusú antibiotikumok,

BALTHAZÁR ZS. (Egyesült Vegyiművek), PAPP L., ÖTVÖS I. (MTA Petrolkémiai Kutatócsoport, Veszprém): Detergens alkilaromás szulfonsavak deszulfonálása.

*

A *Kovalens Szervetlen Vegyületek Munkabizottság* 1977. szeptember 30-i ülésén G. FRITZ (Karlsruhei Egyetem): Entwicklungen in der Chemie der Carbosilane und Silylphosphane címmel tartott előadást.

*

A *Radiokémiai Bizottság* 1977. október 5-i ülésén elhangzott előadásai:

TÓTH GÉZA: Radiokémiai feladatok a radio-immuno-analitikában (RIA),

KOCSÁR LÁSZLÓ: A RIA jelentősége és alkalmazási területei,

PETHES GYÖRGY: A RIA alkalmazása az állatorvostudományban,

PÉTERFY FERENC: Immunológiai feladatok a RIA-ban,

KERTÉSZ LÁSZLÓ: A RIA alkalmazásával kapcsolatos tapasztalatok.

*

A *Koordinációs Kémiai Munkabizottság* és a Magyar Kémikusok Egyesülete Komplexkémiai Szakcsoportja 1977. október 6-i előadóülésén S. F. KETTLE (University of East-England): Recent Studies on the Vibrational Spectra of Crystalline Metal Carbonyls.

*

A *Spektrokémiai Munkabizottság* 1977. október 10-i ülésének programja:

GEGUS ERNŐ: Beszámoló a XX. Magyar Színképelemző Vándorgyűlésről,

ZIMMER KÁROLY, PAPP LAJOS, PÓLOS LÁSZLÓ, SZŐKE JÓZSEF, KESZEI ERNŐ és GEGUS ERNŐ: Értékelő beszámoló a XX. CSI és a 7. ICAS plenáris és szekcióelőadásairól, szimpóziumairól és műszerkiállításáról

KAPOSI OLIVÉR: A brómciklusú izzólámpák kémiája c. doktori értekezésének előzetes vitája.

*

A *Szénhidrátkémiai Munkabizottság* 1977. október 10—11-i ülésszakának programja:

MÁDI ISTVÁNNE: Új dezoxi-amino-diszacharinok előállítására irányuló vizsgálatok,

HERCZEGH PÁL: 2-Dezoxi-aldonsavnitrilek előállítása aldóz dietil-merkaptálokból,

SOMOGYI LÁSZLÓ: 6-Dezoxi-L-mannózbenzoil-hidrazon tetraacetálok szerkezete és reakciói,

PINTÉR ISTVÁN, ZSOLDOSNE MÁDY VIRÁG, MESSMER ANDRÁS, NESZMÉLYI ANDRÁS, BRUCK PÉTER: Nyíltláncú 2-amino-2-dezoxicukorszármazékok képződése acetilezett cukorformazánokból,

SZENT-KIRÁLYI ISTVÁN: Permetilezett anomer metilglikopiranozidok krómtrioxidos oxidációjának vizsgálata GC—MS segítségével,

MEDGYES GÁBOR, KUSZMANN JÁNOS, SOHÁR PÁL: 1,4 : 3,6-Dianhidro-hexitek nukleofil szubsztitúciós reakcióinak sztereokémiája,

ZÁRA DÉNESNÉ: Lewis-savakkal katalizált, levohexozánésztereket eredményező gyűrűzárási reakciók vizsgálata,

SZEJTLI JÓZSEF, SZENTE LAJOS, SERESS GÁBOR, GERLÓCZY ANDREA, BOLLA KÁLMÁNNÉ, BUDAI ZSUZSA, FENYVESI ÉVA: A ciklodextrin kutatás elmúlt évi eredményei,

ZSADON BÉLA: A ciklodextrinek gélkromatográfiája

RUSZNÁK ISTVÁN, MORGÓS JENŐ, LOSONCZI BÉLA, KOVÁCS ISTVÁN: Szinglet oxigén szerepe a cellulóz fehérítésében és oxidatív degradációjában,

MÉSZÁROS MIOMIR: A marha-fibrinogén láncából izolált poliszaharid szerkezete,

VÁNDORNÉ MEZEY GABRIELLA, FARKAS LORÁND l. tag, NÓGRÁDI MIHÁLY: Természetes szkutellárein- és baikálein-glikozidok szintézise,

HOSCHKE ÁGOSTON, LÁSZLÓ ELEMÉR, HOLLÓ JÁNOS r. tag: Immobilizált ciklodextrinek hidrofil komplexképzése,

LÁSZLÓ ELEMÉR, BÁNKY BULCSU, HOSCHKE ÁGOSTON, HOLLÓ JÁNOS r. tag: „Enzimsebészet" alfa-amilázoknál.

*

A *Reakciókinetika- és Katalízis Munkabizottság* 1977. október 13—14.-i ülésszakának előadásai:

B. DELMON: Centribution of Catalysis with Immobilized Homogeneous Complexes to Heterogenous Catalysis,

S. ENGELS: Remarks on the Dispersion of Bimetallic Catalysis,

N. NICLAUSE, F. BARONNET: Acceleration, inhibition or orientation of the Pyrolyses of Organic Compoundes by Additives,

D. MENZEL: Photoelectron Spectroscopy of Adsorption Layers,

BÉRCES TIBOR: Hidrogénatom-lehasítási reakciók kinetikai sajátságainak félempirikus számítása,

SZIROVICZA LAJOS, MÁRTA FERENC r. tag: Az izopropil gyök hidrogénatom-lehasítási és bomlási reakciói Arrhenius-paramétereinek meghatározása,

ZALOTAI LAJOS, BÉRCES TIBOR, MÁRTA FERENC r. tag: Propán és n-bután bomlás komplex mechanizmusának szimulálása,

FÖRGETEG SÁNDOR, BÉRCES TIBOR, DÓBÉ SÁNDOR: Az n-butiraldehid fotolízis kinetikája és mechanizmusa 313 nm-nél,

TÖLGYESI MIKLÓS, BÉRCES TIBOR, NACSA ÁRPÁD: Gerjesztett szingulett és triplett állapotok szerepe az n-butiraldehid fotolízisében.

*

A *Heterociklusos Kémiai Munkabizottság* 1977. október 12—13-i ülésszakának programja:

D. DÜRR (Saarbrücken): Ground and Excited State Chemistry of Nitrogen Heterocycles,

D. DÖPP (Kaiserslauten, Duisburg): Reactions with Indolenine- and Pyrrolenine-N-oxides.

HERMECZ ISTVÁN, MÉSZÁROS ZOLTÁN, VASVÁRINÉ DEBRECZY LELLE, HORVÁTH ÁGNES,

BREINING TIBOR, FÜLÖP FERENC: Újabb eredmények a pirido[1,2-a]pirimidin származékok körében,

HERMECZ ISTVÁN: 3-(2-Piridil-amino)-akrilátok gyűrűzárásának tanulmányozása gyógyszerkutatási célkitűzésekkel. (Kandidátusi házi védés.)

HUHN MAGDA, DVORTSÁK PÉTER, KÁRPÁTI MARIANNA, HEGEDÜS BÉLA: A malonsav és szubsztituált malonsavak pentahalogénfenilésztereinek reakciói aminokkal és az aminolízis mechanizmusának vizsgálata aprotikus oldószerekben,

HARSÁNYI KÁLMÁN, DOMÁNY GYÖRGY, NESZMÉLYI ANDRÁS: Néhány újabb eredmény az izobázisos izokinolinok kémiája területén,

KORBONITS DEZSŐ, SZVOBODÁNÉ KANZEL IDA, HEGEDÜS BÉLA: Újabb eredmények az azolok gyűrűtranszformációja területén,

SCHAWARTZ JÓZSEF, HORNYÁKNÉ HÁMORI MÁRIA: Vizsgálatok helyettesített 1,2-di- és 1,2,3-tri-azolok körében,

SIMAY ANTAL, TAKÁCS KÁLMÁN: 5-Acil-amino-pirazol származékok Vilsmeier-Haack reakciója,

SERES JENŐ, DARÓCZINÉ CSUKA KLÁRA, VÁRKONYINÉ SCHLOVICSKÓ ERIKA, T. NAGY LAJOS, SZILÁGYI ILDIKÓ, HORVÁTH GÁBOR: Szukcinimid és maleinimid típusú vegyületek előállításai,

SERES JENŐ: Helyettesített szukcinimid és maleinimid típusú vegyületek előállítása, valamint 1-karbalkoxi-3-helyettesített maleinimid típusú vegyületek gyűrűtranszformációjának tanulmányozása (Kandidátusi házi védés),

HÉJA GERGELY: Benzo-pirano[4,3-a][1,5] benzodiazepin gyűrűrendszer szintézise.

*

Az *Analitikai Kémiai Bizottság*, a *Szilárdtestfizikai Komplex Bizottság* és a Szilárdtestkutatásokat Koordináló Tanács 1977. okt. 21-én tudományos ankétot rendezett „A hazai finomvegyszer gyártás problémái" témában, az alábbi programmal:

PÁL LÉNÁRD r. tag: Bevezető,

SZOMBATHELYI DEZSŐ, a REANAL igazgatója: A hazai finomvegyszergyártás,

MÁTYÁSI ZSOLT: Az Akadimport szerepe a finomvegyszerellátásban,

PÓLOS LÁSZLÓ: Nagytisztaságú vegyületek analitikájának problémája,

GIBER JÁNOS, MARTON DÉNES: A hazai elektronikai alkatrészipar vegyszerigényeinek és azok megfelelő ellenőrzésének aktuális problémái,

KORMÁNY TERÉZ, TARDOS LÁSZLÓNÉ: Finomvegyszerigények a mikrohullámú eszközök kutatásában és készülékek gyártásában,

ZANATI TIBOR, HANGOS ISTVÁN: A hazai félvezetőipar tisztavegyszer-ellátásának problémái,

SZIRTES JÁNOSNÉ: A finomvegyszerek (izotópok) külkereskedelmi problémái.

*

A *Kolloidkémiai Munkabizottság* 1977. október 24—25-i ülésszakán elhangzott előadások:

NAGY MIKLÓS: Szupramolekuláris szerkezetek vizsgálatának jelentőségéről,

HORKAY FERENC, NAGY MIKLÓS: A szerkezet és a termodinamikai sajátságok kapcsolata térhálós PVA-váz rendszerekben,

NAGY MIKLÓS, SALLAY ATTILA: Kolloid méretű inhomogenitások szerepe térhálós poli-akril-amid—víz rendszerek duzzadásának termodinamikájában.

VÁRADI TIBOR, NAGY MIKLÓS: Fizikai kémiai vizsgálatok diszperz szerkezetű PVA-hidrogéleken,

ZRINYI MIKLÓS, NAGY MIKLÓS, SALLAY ATTILA: Binér elegy és duzzadt térháló egyensúlyának termodinamikai vizsgálata. Nagy móltérfogatú diffúzibilis komponensek hatása,

CZUPPON ALFRÉD, CSÁKVÁRI ÉVA: Polimerek optikai anizotrópiája,

BODNÁR JÁNOS: Aktívszenek vizsgálata felhasználás vagy ahhoz közelálló modellszerű körülmények között (kandidátusi értekezés ismertetése és vitája).

*

A *Műanyagfizikai Munkabizottság* 1977. október 26—27-i ülésszakának napirendje:

SZŐR PÉTER: Kord-gumi rendszerekben fellépő igénybevételek számításának problémái.

MAROSFALVI JÁNOS: A morfológiai jellemzők hatása a PA-6-os tömbpolimer alakváltozási viselkedésére.

KALLÓ DÉNESNÉ: Polimerek vizsgálata scanning elektronmikroszkóppal.

PAZONYI TAMÁS: A PVC lágyítás mechanizmusának vizsgálata.

DIMITROV MIKLÓS, TÖLDES ENIKŐ: PVC alapú, kétkomponensű rendszerek vizsgálata.

GYÖRGYI SÁNDORNÉ, BOGNÁR JÁNOS: Hidrogénhidas gélszerkezetek komplex vizsgálata.

SAMAY GÉZA: Univerzális kalibráció alkalmazhatósága GPC méréseknél (kandidátusi értekezés bemutatása).

FÜZES LÁSZLÓ: A reprodukálhatóság vizsgálata GPC méréseknél (egyetemi doktori értekezés bemutatása).

*

Az *Élelmiszertudományi Komplex Bizottság* 1977. október 28-án „A tudományos kutatás és műszaki fejlesztés főirányai, eredményei és azok várható realizálása az élelmiszeriparban" c. OMFB tanulmányt vitatta meg.

*

A *Szerves Kémiai Bizottság* 1977. október 28-i ülésén A. MANGINI, az MTA tiszteleti tagja: The pi-donating ability of oxigen and sulphur" címmel, J. E. SAXTON (Anglia) „Syntesis of Aspidosperma-Alkalids" címmel tartott előadást.

*

A *Természetes Polimerek Munkabizottsága* 1977. november 3-i ülésének programja:

RUSZNÁK I.: A fehérjemódosító reakciók jelentősége,

TYIHÁK E., LAPIS K., SZENDE B., RUSZNÁK I., TRÉZL L.: A fehérjék bázikus aminosavainak metilezési és demetilezési reakciói és biológiai jelentőségük,

SZENDE B., LAPIS K., TYIHÁK B.: Az L-*N*-trimetil-lizin biológiai hatásai,

TRÉZL L., RUSZNÁK I., BALLA J.: A bázikus aminosavak formaldehides metilezése (modellkísérletek),

KAPUY E.: Kvantummechanikai számítások szerepe a biokémiai problémák kutatásában,

KOVÁCS G.: A formaldehides talajfertőtlenítés biológiai vonatkozásai,

LÁSZTITY R.: Általános összefoglaló a búzafehérje kutatás újabb eredményeiről,

VARGA J.: A kis molekulasúlyú sikérfehérjefrakciók vizsgálata,

ŐRSI F.: Nagy molekulasúlyú sikérfehérjefrakciók vizsgálata,

NEDELKOVITS J.: Egyes összetett fehérjefrakciók tanulmányozása,

BÉKÉS F., SMIED I.: Lipid-fehérje kölcsönhatás egyes kérdései,

ZSIMGOND A.: Csírázás alatt bekövetkező változások.

*

A *Műszaki Kémiai Bizottság* 1977. november 9-i ülésének napirendje:

NAGY ZÁMBÓ IMRE: A magyar söripar helyzete és fejlődésének műszaki-gazdasági kérdései.

HOSSZÚ ISTVÁN: A Bőcsi Sörgyár technológiája.

NYESTE LÁSZLÓ: Beszámoló a Biomérnöki Munkabizottság tevékenységéről.

HOLLÓ JÁNOS r. tag, SZEBÉNYI IMRE: A Műszaki Kémiai Bizottság 1978. évi munkaterve.

Az ülés keretében sor került a Borsodi Sörgyár megtekintésére.

*

Az *Izotóptechnikai Munkabizottság* 1977. november 9-i ülésén TÓTH BÉLA a NAÜ „Az atomenergia és nukleáris üzemanyagciklus" konferenciáról (Salzburg, 1977. V. 2—13), MANGLIÁR FERENC a zárt sugárforrások előállításának fejlődéséről hazánkban tartott beszámolót.

*

A *Kovalens Szervetlen Vegyületek Munkabizottság* 1977. november 9-i ülésén elhangzott előadások:

NAGY JÓZSEF (BME Szervetlen Kémiai Tanszék): Szilíciumorganikus vegyületek kötésszerkezeti kérdései,

GÖMÖRY PÁL: (ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszék): Szilícium-vinil kötésű vegyületek előállítása és vizsgálata,

DOBOS SÁNDOR (MTA Szervetlen Kémiai Kutatólaboratórium): Kristályos disziloxándiol infravörös dichroizmusa és konformációja,

DOBOS SÁNDOR: Poli (tetrametil-*p*-szilfenilén-sziloxén) infravörös dichroizmusa és szerkezete,

TAMÁS JÓZSEF (MTA Központi Kémiai Kutatóintézet): Szilíciumorganikus vegyületek gázfázisú ionkémiájának néhány kérdése,

HARGITTAI ISTVÁN (MTA Központi Kémiai Kutatóintézet): Szilíciumorganikus vegyületek molekulageometriája.

*

A *Biomérnöki Munkabizottság* 1977. november 10-i ülésén a „Hő- és anyagátadás" c. témacsalád tárgyköréből alábbi előadások hangzottak el:

ÚJHIDY A., SZOTYORY L., BERKES R.: Bioaktív vegyületek és a rotációs filmeljárás,

ORMÓS Z.: Szemcsés anyagok szárítása, granulálása és bevonása fluidizált rétegekben,

SZENTGYÖRGYI S.; Egyidejű hő- és anyagátadás vizsgálata kapillár és mikroporózus paraméterű rendszerekben,

MIHÁLTZ P.: A nyomás, buborék-életkor és egyéb tényezők kutatásának vizsgálata buborékos rendszerek oxigénátadására, különös tekintettel az átadási hajtóerő változásaira,

BORKÓ Z.: A zölddohány-szárítás műszaki technológiai fejlesztésének eredményei és irányai,

NEMES SÁNDOR: A dohányvágat expanziós szárítása,

TÓTH JÁNOS: Korszerű dohányvágatszárító rendszer kialakításának konstrukciós és folyamatszabályozás kérdései,

FARKAS P., JUHÁSZ J., RÉCZEI G.: Szennyvíztelepeken végzett oxigénbeviteli mérések tapasztalatai.

*

A *Lipidkémiai Munkabizottság* 1977. november 11—12-i ülésén a szegedi intézményekben folyó lipidkémiai kutatásokkal foglalkozott.

*

A *Fizikai-Kémiai és Szervetlen Kémiai Bizottság* 1977. november 14-i ülésén M. F. R. MULCAHY (C.S.I.R.O. Laboratories Sydney, Australia) Kinetics of Combustion of Carbon and Pulverized Fuel címmel tartott előadást. Ezt követően SOLYMOSSY FRIGYES a Szilárdtestkémiai Munkabizottság működéséről tartott beszámolót.

*

A *Szilárdtestkémiai Munkabizottság* 1977. november 15—16-i ülésszakának programja:

SOLYMOSY FRIGYES: A téremissziós mikroszkóp és a térionizációs tömegspektrometria alkalmazása a gázok és fémek közötti kölcsönhatás vizsgálatában,

BOZSÓ FERENC: A gázok és vas egykristály felületek kölcsönhatásának vizsgálata LEED, AES, és UPS módszerekkel,

GIBER JÁNOS: Katalizátorok és adszorbensek felülvizsgálata. Az oxidációs állapot és a kémiai koordinációs viszonyok tanulmányozása fém és félvezető szilárdtestek felületi rétegében,

KONCZOS GÁBOR, LÁZÁR KÁROLY: Karbonizáció és dekarbonizáció kinetikájának vizsgálata szilárd vas felületen,

MENYHÁRD MIKLÓS, GERGELY GYÖRGY: Felületi szegregáció. Felületi roncsolódás elektronsugár hatására,

MEZEI GYÖRGY, GIBER JÁNOS: Felületi rétegek koncentráció viszonyainak kísérleti és elméleti vizsgálata fém rendszerekben.

*

Az *Analitikai Kémiai Bizottság* és a *Kémiai Technológiai és Vegyi Környezetvédelmi Munkabizottság* 1977. november 17-én ankétot tartott „A levegő és vízszennyező anyagok korszerű analitikája" témában az alábbi napirenddel:

KORÁNYI GYÖRGY: Bevezető,

RAPPNÉ SZÜCS STEFÁNIA, KISS ISTVÁN: Analitikai és méréstechnikai problémák az ipari technológiák levegőszennyező hatásának mérésénél,

KERTÉSZ GYÖRGYNÉ, VÁRKONYI TIBOR: A levegőszennyezés analitikájának apparatív kérdései, helyzete a világon és Magyarországon,

HIRSCH LAJOS: Porkoncentráció mérés,

LITERÁTY PÉTER, PRINCZ PÉTER: A vízszennyeződés-mérés analitikai problémái.

*

A *Szilikátkémiai Munkabizottság* 1977. november 17—18-i, mesterséges szilikátszálas anyagok tárgykörű, ülésszakának napirendje:

BAKOS JÓZSEF: Szervetlen, szálas hőszigetelő anyagok.

PRITZ TAMÁS: Szervetlen, szálas akusztikai anyagok.

LOSONCZY GÉZA: Tűzálló mesterséges szálas anyagok.

MÉSZÁROSNÉ KIS ÁGNES: Textilüvegszál és különleges üvegszál termékek.

*

A *Kőolaj- és Petrolkémiai Munkabizottság* 1977. november 17—18-i ülésén elhangzott előadások:

KOVÁTS GÁBOR (VEGYTERV): Tájékoztató a tervezett hazai intermedier gyártásfejlesztési programról,

KRIZA DÁNIEL (NAKI): Az intermedierkutatás szemléleti kérdései,

HARTWIG ISTVÁN, BÁTHORY JÓZSEF (MÁFKI): Különböző fenol-típusú vegyületek előállítása egy berendezésben,

MÁNDY TAMÁS, KRIZA DÁNIEL (NAKI): Alkilpiridinek klórozása az oldalláncban,

KONCSES GYULA, HODOSSY LAJOS (Péti Nitrogénművek): Alifás aminok gyártásának kifejlesztése Péti Nitrogénműveknél,

RESOFSZKI GÁBOR (NAKI), BÁLINT SÁNDOR (Nitrokémiai Ipartelepek), GÁTI GYULA (NAKI): Allilamin előállítása.

*

Az *Osztály* vendégeként hazánkban tartózkodó O. VOGL (University of Massachusetts USA) 1977. nov. 18-án „Cationic aldehyde polymerization", november 21-én „Onium polymerization", címmel tartott előadást.

*

A *Szerves Kémiai Bizottság* 1977. november 22-i ülésén a CHINOIN-ban folyó szerveskémiai kutatásokról szóló beszámolókat hallgatta és vitatta meg.

*

Az *Élelmiszeripari Fehérjekémiai Munkabizottság* 1977. november 22—23-i ülésszakán elhangzott előadások:

LÁSZTITY R.: A gyümölcs és zöldségfélék biokémiájának néhány kérdése (tématerületi áttekintés),

LINDNER K.: A főzelékfélék fehérjéivel és szabad aminosavaival kapcsolatos néhány eredmény,

MOLNÁR I.: Szőlőfehérjék vizsgálatának újabb eredményei,

NEDELKOVITS J.: Borok és pezsgők szabad aminosavaival kapcsolatos vizsgálatok.

*

A *Vegyipari Műveleti Munkabizottság* 1977. november 24-i ülését Kazincbarcikán tartotta. Ez alkalommal a Borsodi Vegyi Kombinát gyárlátogatására és az új technológia megismerésére, s emellett BAKOS MIKLÓS: Katalizátortölteteken egyenáramban lefelé áramló gáz-folyadék rendszer c. doktori értekezés előzetes vitájára került sor. A továbbiakban SZABÓ MIKLÓS: Elágazásos kémiai reakcióval kísért anyagátadás optimális hozamot biztosító körülményeinek tanulmányozása c. előadása hangzott el.

*

A *Szerves- és Gyógyszeranalitikai Munkabizottság*, és az *Automatikus Elemzés Munkabizottság* közös rendezésében 1977. november 24-én, „Korszerű kémiai módszerek a klinikai analitikában, III." című kollokviumra került sor az alábbi programmal:

NIKOLICS KÁROLY: Megnyitó,

PUNGOR ERNŐ r. tag: Bevezető előadás,

ENDRŐCZY ELEMÉR, JOBST KÁZMÉR, DONHOFFER HILDA (POTE Központi Kémiai Laboratórium): A szakaszos ULTROLAB klinikai analitikai rendszerről,

LÁNG EDIT (Központi Állami Kórház): Centrifugális kémiai analizátor jelentősége a klinikai kémiai vizsgálatokban,

SZILÁGYI LÁSZLÓ (János Kórház): Klinikai kémiai módszerek alkalmazása áramlásos rendszerre,

SZABÓ ANTAL (OTKI, Kísérleti és Klinikai Laboratóriumi Tanszék): Speciális automaták a klinikai kémiában,

Az előadásokat követően kerekasztal megbeszélésre került sor, a klinikai kémiai automatákkal kapcsolatos tapasztalatokról, problémákról és feladatokról.

*

Az *Elektroanalitikai Munkabizottság* 1977. november 25-i ülésének napirendje:

SISKA ELEMÉR: (Megyei Élelmiszerellenőrző és Minőségvizsgáló Intézet, Veszprém): Nátrium tetrafenil-borát a szervetlen elektrokémiai analízisben c. disszertáció-tervezetének vitája,

NAGY GÉZA, FEHÉR ZSÓFIA, TÓTH KLÁRA, PUNGOR ERNŐ r. tag (BME Általános és Analitikai Kémiai Tanszék): Programozott titrálások áramló oldatokban elektroanalitikai indikátor rendszerekkel.

*

A *Kromatográfiai Munkabizottság* 1977. november 28—29-én, a MÉM irányítása alatt álló intézményekkel karöltve a kromatográfiás módszerek hazai fejlesztésének és alkalmazásának felmérése céljából rendezett ülésen az alábbi előadások hangzottak el:

KULCSÁR FERENC (MÉM Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Központ, Budapest): Beszámoló a megyei (fővárosi) élelmiszerellenőrző és vegyvizsgáló intézetekben folyó kromatográfiás munkákról és a fejlesztés lehetőségeiről,

ANDRÉ LÁSZLÓ, MILE LÁSZLÓ (Megyei Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Intézet, Kecskemét): A fűszerpaprika kapszaicintartalmának meghatározása,

BOROS ILONA (MÉM Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Központ, Budapest): Húsipari termékek szójafehérje- és Na-kazeinát-tartalmának meghatározása gélelektroforézises módszerrel,

PLESKONICSNÉ SZABÓ ILONA (MÉM Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Központ, Budapest): Élelmiszerszinezékek meghatározása kromatográfiás módszerekkel,

SÁRVÁRI PÉTER*, DRASKOVICS IMELDA (Megyei Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Intézet, Székesfehérvár,* MÉM Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Központ, Budapest): Patulin mikotoxin kimutatása kromatográfiás módszerekkel,

SELMECI GYÖRGY, TÉREN JÓZSEF, *RÉPÁS-GÁBOR, ACZÉL ATTILA (Megyei Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Intézet, Szeged, *Megyei Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Intézet, Miskolc): Aflatoxinok vékonyréteg-kromatográfiás kimutatása és azonosítása élelmiszerekből,

BENDE EDE, SIX LÁSZLÓ (Megyei Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Intézet, Győr): Egyszerűsített eljárás növényi eredetűélelmiszerek néhány organo-halogén-szermaradvány tartalmának gázkromatográfiás vizsgálatára. Tapasztalatok egyes élelmiszerek közepes szénláncú zsírsavösszetételének gázkromatográfiás vizsgálatánál. Illékony, kis szénláncú alifás aromakomponensek gáz-kromatográfiás vizsgálata sörökben,

SIMONFFY ZOLTÁN, HORVÁTHNÉ JÁNCSÓ EDIT (MÉM Élelmiszeripari Higiéniai Ellenőrző Szolgálat): Állati eredetű termékekben jelenlevő klórozott szénhidrogének és szerves foszforsavészterek vékonyréteg- és gázkromatográfiai vizsgálata,

VIDA LÁSZLÓNÉ (MÉM Élelmiszeripari Higiéniai Ellenőrző Szolgálat): Nyomelemek atomabszorpciós spektrofotometriás vizsgálata,

SIMONFFY ZOLTÁN (MÉM Élelmiszeripari Higiéniai Ellenőrző Szolgálat): Hormonok és antibiotikumok kimutatása állati eredetű élelmiszerekből,

HARKAYNÉ-VINKLER MARGIT (Konzerv- és Paprikaipari Kutatóintézet): Konzervipari nyersanyagok és késztermékek szinezék- és vitamin-tartalmának kromatográfiás meghatározása,

VIDÁCS FERENCNÉ (Konzerv- és Paprikaipari Kutatóintézet): Toxikus anyagok és adalékok réteg- és gázkromatográfiás vizsgálata,

AMBRUS ÁRPÁD (MÉM Növényvédelmi és Agrokémiai Főosztály): Kromatográfiás módszerek alkalmazása a növényvédőszer-maradék analízisben; gázkromatográfiás vizsgálatok,

HARGITAINÉ ANTAL ÉVA (MÉM Növényvédelmi és Agrokémiai Főoszt.): Vékonyréteg-kromatográfia alkalmazása a növényvédőszer-maradék analízisben,

VISI GYÖRGYNÉ, OROSZ FERENC, LANTOS JÁNOS (MÉM Növényvédelmi és Agrokémiai Főosztály): Nagy víztartalmú növényi minták meghatározása,

LANTOS JÁNOS, CSATLÓS IMRE (MÉM Növényvédelmi és Agrokémiai Főosztály): Oszlopkromatográfiás előelválasztási és tisztítási módszerek,

GYÖRFI LÁSZLÓ, BÁLINT SZABOLCS (MÉM Növényvédelmi és Agrokémiai Főosztály): Gélkromatográfia alkalmazása zsíros minták előállítására.

*

A *Vegyipari Rendszertechnikai Munkabizottság* 1977. november 28—29-i ülésén az üzemi szintű vegyipari technológiai rendszerek témakörében tartott vitaülést.

*

A *Vegyipari Gépészeti Munkabizottság* 1977. november 30-i ülésének napirendje:

SZENTGYÖRGYI SÁNDOR, MOLNÁR KÁROLY (BME Vegyipari Gépek és Mezőgazdasági Iparok Tsz.): Bordáscsöves léghűtők vegyipari és rokoniparági alkalmazásának legújabb hazai eredményei,

HAVAS GÉZA, SAWINSZKY JÁNOS, DEÁK ANDRÁS (BME Vegyipari Műveletek Tsz.): Beszámoló az újabb keverési kutatásokról,

KERESZTES JÁNOS (BKV Konstrukciós főosztály): Csőköteges hőcserélők vizsgálata hőfényképezéssel.

*

Az *Elektrokémiai Munkabizottság* 1977. december 5—6-i ülésszakának programja:

HORVÁTH JÓZSEF: A JATE Általános és Fizikai Kémiai Tanszék keretében működő elektrokémiai munkacsoport helyzete, kutatási feladatai a korróziós kutatások területein.

NOVÁK MIHÁLY: A JATE Általános és Fizikai Kémiai Tanszék keretében működő elektrokémiai munkacsoport oktatási feladatai, tevékenysége az elektrokatalízis területén, külső kapcsolatok.

HACKL LAJOS: Adatok a tiszta vas kénhidrogén tartalmú oldatokban lejátszódó korróziójához. (Kandidátusi értekezés előzetes vitája),

CSOKÁN PÁL: A szekunder anódfolyamatok hatása az oxidréteg kialakulására az alumínium anódos oxidációjakor (beszámoló a japán elektrokémiai intézményekben folyó elméleti és gyakorlati kutatási témákról),

KARVALY BÉLA: Biomolekuláris lipid membránok elektrokémiai folyamatai,

BERECZ ENDRE: Tájékoztatás a Budapesten 1978-ban rendezendő ISE kongresszus szervezésének állásáról,

KISS LÁSZLÓ: Beszámoló az ISE, 1977-ben Várnában tartott üléséről,

BERECZ ENDRE: Az OMFB és az Elektrokémiai Munkabizottság együttműködésének soron következő feladatai,

SZABÓ KÁLMÁN: Az elektrokémiai oktatás helyzete.

*

A *Szerves- és Gyógyszeranalitikai Munkabizottság* és az MGYT Gyógyszeranalitikai Szakosztálya 1977. december 7-i együttes ülésén BRANTNER ANTAL (SOTE, Gyógyszerészi Kémiai Intézet): Savas és oxidatív behatásra kihasadó aldehid-, keto-, amin-bomlások és gyógyszeranalitikai vonatkozásai címmel, KOLOS EDE (OGYI): Gyógyszerellenőrzés Svédországban címmel tartott beszámolót.

*

A *Koordinációs Kémiai Munkabizottság* 1977. december 7-i ülésén VADASDI KÁROLY: A komplex egyensúly modell meghatározása potenciómetriás és optikai adatokból címmel tartott előadást, PAPP SÁNDOR beszámolt a hazai koordinációs kémiai kutatások tudományfelmérésnek első eredményeiről.

*

A *Flavanoidkémiai Munkabizottság* 1977. december 8-i ülésén az V. Magyar Bioflavanoid Szimpozium értékelésével, valamint 1978. évi flavanoid vonatkozású tervezett kutatások koordinálásával foglalkozott.

*

A *Spektrokémiai Munkabizottság* 1977. december 9-i ülésén BÉLAFI LÁSZLÓNÉ és HOLLY SÁNDOR az infravörös és Raman-spektroszkópia analitikai kémiai alkalmazá-

sának helyzetéről számolt be, ZIMMER KÁROLY a Munkabizottság 1978. évi munkatervét ismertette, melyet a Munkabizottság elfogadott.

*

Az *Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság* 1977. december 12—13-i ülésének programja:

KISS ÁRPÁD: Aromás és heteroaromás vegyületek elektronszerkezetének vizsgálata,

GROFCSIK ANDRÁS, BILLES FERENC: Triazolszármazékok IR-spektrumának értelmezése kvantumkémiai módszerrel,

HILD ERZSÉBET: Inhomogénen szennyezett félvezetők IR reflexió spektrumának számítása,

SZTRAKA LAJOS: Újabb eredmények a nagyfelbontású FT-spektroszkópiában,

BILLES FERENC, BITTER ISTVÁN, HORVÁTH GÁBOR, KÓSA KATALIN, KUBINYI MIKLÓS, MARTIN ANTAL, MOHAROS ÉVA, MOLNÁRNÉ-PAÁL ÉVA, SZTRAKA LAJOS: Tetrahidro-4H-pirido(1,2a)piridin-1-on származékok UV- és IR-spektroszkópiai vizsgálata,

KUBINYI MIKLÓS, VARSÁNYI GYÖRGY: Molekulakomplexek rezgési színképének vizsgálata,

VÉRTES ATTILA, NAGYNÉ-CZAKÓ ILONA: Az $FeCl_3$ paramágneses spinrelaxációjának vizsgálata nem vizes oldószerekben,

NAGY SÁNDOR, KUZMANN ERNŐ, VÉRTES ATTILA: A Mössbauer spektroszkópia néhány fémkémiai alkalmazása,

LÉVAY BÉLA, VÉRTES ATTILA: Az ELTE TTK Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszékén folyó pozitronannihilációs kutatások néhány újabb eredménye,

KAJTÁR MÁRTON: Kirooptikai vizsgálatok az ELTE Szerves Kémiai Tanszékén,

TÖRÖK FERENC: Az ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Tanszékén folyó elméleti kémiai és spektroszkópiai kutatómunka,

PULAY PÉTER: Szisztematikus molekulageometria- és erőtér számítások egy új ab inicio programmal,

FOGARASI GÉZA: Amidok rezgési színképének és geometriájának számítása ab inicio módszerrel,

CSÁSZÁR PÁL: Fluorbenzolok geometriájának CNDO/2 szemiempirikus eljárással való számítása,

NAGY JÓZSEF: Szerkezetkutatás a BME Szervetlen Kémiai Tanszékén: Szilícium-organikus vegyületek molekulaszerkezete,

ZSOMBOK GYÖRGY: Dihalogén-diszilán származékok konformációvizsgálata dipólusmomentum-méréssel,

VESZPRÉMI TAMÁS, BARTA ISTVÁN: Izocianáto- és tioizocianátoszilánok molekulaszerkezetének vizsgálata,

GERGŐ ÉVA, HARGITTAI ISTVÁN, SCHULTZ GYÖRGY: Metiltrimetoxiszilán elektrondiffrakciós vizsgálata,

RÉFFY JÓZSEF, VESZPRÉMI TAMÁS, KARGER-KOCSIS JÓZSEF: Trimetil-szilil-szubsztituált aromás rendszerek UV-spektroszkópiai és kvantumkémiai vizsgálata.

HENCSEI PÁL, PÁRKÁNYI LÁSZLÓ: Szilatránok kötésszerkezeti kérdései,

MESTYANEK ÖDÖN: A funkcióscsoport és izomer generálás felhasználása a kémiai szerkezetmeghatározásban,

VESZPRÉMI TAMÁS, KISS ÁRPÁD, GROFCSIK ANDRÁS, RÉFFY JÓZSEF, MESTYANEK ÖDÖN, HENCSEI PÁL: IR-spektrumok számítógépes értékelése.

A Munkabizottság december 22-i előadó ülésén ALDO DOMENICANO (Róma): Substituent Effects in the Benzene Series: a Structurel Approach címmel tartott előadást.

Kémiai Közlemények 49. kötet 1978 p. 345—349

KÖNYVBÍRÁLATOK

LANDOLT-BÖRNSTEIN *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*

New Series, Editor in Chief: K.-H. HELLWEGE

Group II: Atomic and Molecular Physics

Volume 7: Structure Data of Free Polyatomic Molecules

J. H. CALLOMON, E. HIROTA, K. KUCHITSU, W. J. LAFFERTY, A. G. MAKI, C. S. POTE; I. BUCK, B. STARCK közreműködésével

Eds.: K.-H. HELLWEGE és A. M. HELLWEGE

Springer-Verlag Berlin—Heidelberg—New York 1976

Ez a kötet a szabad (gőzfázisú) többatomos molekulák kísérleti módszerekkel meghatározott geometriai paramétereit (kötéstávolságokat, kötésszögeket és forgási szögeket) tartalmazza. (A kétatomos molekulák kötéshosszait a *Landolt-Börnstein, New Series II*/**6**. kötetében gyűjtötték egybe, könyvismertetését l. [1]).

Hosszas várakozás előzte meg a könyv megjelenését, hiszen az utolsó hasonló igényű gyűjtemény 1965-ben jelent meg [2] és 1959-ig dolgozta fel az irodalmat. A jelen kötetben az 1960-tól közölt szerkezeteket gyűjtötték egybe 1974 júniusáig a teljesség igényével, de még jó néhány későbbi eredmény is belekerült.

Az anyag valóban teljesnek tekinthető. Hosszadalmas kereséssel is csak három szerkezetvizsgálatot találtam a szóban forgó időszakból, amelyek hiányoznak a gyűjteményből. A vizsgált három molekula az ammónium-klorid [3], a 3-oxo-3-klór-1,3-tiafoszfetán [4] és a klórmetil-tiofoszforil-diklorid [5].

A kötet rövid bevezetőjét felhasználónak és érdeklődőnek egyaránt figyelmébe ajánlom. Tömören összefoglalja a gőzfázisú molekulageometria-meghatározás kísérleti módszereire (elektrondiffrakció, spektroszkópia) vonatkozó legfontosabb alapismereteket. Különleges hangsúlyt kap a meghatározott geometriai paraméterek fizikai tartalma és a meghatározási bizonytalanságok

A gyűjtemény nemcsak az alapállapotú, hanem a gerjesztett állapotú (elektronállapot) szerkezeteket is tartalmazza.

A részletes táblázatos összeállítás két részre oszlik. Az első rész (szervetlen) 355, a második rész (szerves) pedig 848 tételt tartalmaz.

Az egyes bejegyzések feltüntetik a molekula összegképletét, nevét, szimmetriáját, vázlatos szerkezeti rajzát, az alkalmazott módszert (módszereket), a szerkezeti paramétereket hibájukkal együtt és néhány megjegyzést. A megjegyzések legtöbbször a hibabecslésre és a konformációs viszonyokra vonatkoznak. Jelzik azt is, ha az eredeti dolgozat közöl kísérletileg meghatározott közepes rezgési amplitúdókat is. Utoljára következnek a hivatkozások. Több dolgozat esetén elsőként szerepel az, amelynek adatait kiválasztották a gyűjtemény számára. Nyilvánvaló, hogy kritikai meggondolások alapján döntöttek az általuk legjobbnak tartott vizsgálat mellett. Ha az ilyen döntés nehezen is lehet mentes szubjektív elemektől, a választásról kialakuló kép meggyőző, bár részletes ellenőrzése a kötet készítésével összemérhető nagyságú munkát igényelne. Mindamellett a használatra ajánlott szerkezeti paraméterek kiválasztása óriási felelősséget ró az adott területért felelős szerkesztőre, és talán célszerűbb lenne, ha nehézkesebb is, az ilyen döntéseket egy-egy kutató helyett kisebb kollektívára bízni.

Már a kötet lapozgatása közben is feltűnik, hogy mennyi érdekes, sokszor „meglepő" szerkezet van, különösen a szervetlen és a fémorganikus vegyületek körében, továbbá, hogy némely szerkezetet hányszor vizsgálnak meg újra és újra. Az újabb szerkezetmeghatározásra legtöbbször a kísérleti módszerek fejlődése vagy tudományos viták miatt kerül sor.

Szükséges külön szólni az idézett geometriai paraméterek bizonytalanságának megadásáról. Tudomásom szerint a nagy tekintélyű Landolt-Börnstein sorozatban egyedülálló, hogy az adatokat nem egyszerűen idézik, hanem ahol ezt indokoltnak tartották, ott megváltoztatták az eredetileg megadott bizonytalanságokat. Ennek a kötetnek a bemutatásakor a recenzens fontos feladata, hogy ebben a kérdésben állást foglaljon.

A legegyszerűbbek azok az esetek, amelyekben a molekula és a hivatkozás feltüntetése mellett egyszerűen nem közölnek adatokat. Ide tartoznak az összes elektrondiffrakciós *vizuális* vizsgálatok. Nincsenek adatok néhány bonyolultabb, vagy kis szimmetriájú molekula elektrondiffrakciós szerkezetvizsgálatából sem, még ha a kísérleti anyaggyűjtés korszerű módszerekkel történt is.

Tekintsük most azokat az eseteket, amikor az idézett geometriai paraméterekhez tartozó hibákat megváltoztatták. A probléma a különböző kísérleti módszerek alkalmazásában nem egyformán jelentkezik. A mikrohullámú spektrumokból meghatározott r_s paraméterekre az eredeti dolgozatokban megadott hibákat változtatás nélkül vették át. Rendszerint megnövelték viszont a közölt hibákat azokban az esetekben, amikor kevesebb izotóphelyettesítéses minta állt rendelkezésre, mint amennyi elegendő lett volna a helyettesítéses paraméterek meghatározásához (ilyenkor úgynevezett r_0 effektív paramétereket határoznak meg). Megnövelték a hibákat azokban az esetekben is, amikor a paraméterek meghatározásához bizonyos feltételezésekre volt szükség.

Az óvatosság indokolt. Amíg ugyanis a forgási állandók kísérleti hibája viszonylag kicsi, és könnyen meghatározható, a különböző feltételezések hatását nehéz megbecsülni, az okozott hiba viszont a kísérleti hiba többszöröse lehet.

Az előbbi megállapítás bizonyos vonatkozásban legalább annyira igaz az elektrondiffrakcióra, mint a mikrohullámú spektroszkópiára. Különösen bonyolultabb, vagy kisebb szimmetriájú molekulák vizsgálatában hibás molekulamodell megválasztása, vagy helyes molekulamodellt alkalmazva is a legkisebb négyzetes illesztés hamis minimumának megfelelő szerkezet megállapítása az egész meghatározást kérdésessé teszi.

Bár a kísérleti rendszeres hiba az elektrondiffrakciós szerkezetanalízisben is viszonylag könnyen meghatározható, gyakran előfordul, hogy a hibabecslésben a legkisebb négyzetes illesztés szórása mellett (véletlen hiba), nem veszik figyelembe. A kötet összeállítói arra törekedtek, hogy a megadott hibák tartalmazzák mind a rendszeres, mind pedig a véletlen hibákat. Az eredeti dolgozatokban közölt hibákat gyakran megnövelték, hangsúlyozva, hogy még az így kialakított és „ésszerűnek" tűnő hibák sem biztos, hogy mentesek rejtett rendszeres hibák figyelmen kívül hagyásától. Arra is utalnak, hogy legrosszabb esetben az eredeti következtetések kvalitatíve is helytelenek lehetnek.

Ez nagyon fontos figyelmeztetés. Itt van azonban az a pont, ahol úgy gondolom, hogy a kötet összeállítói nem voltak elég következetesek. Az eredeti hibákat egyes esetekben kétszeresükre, vagy még háromszorosukra is növelték. A háromszoros hibanövelés számomra azt jelzi, hogy ilyen esetekben *általában* is kételkedtek az egész meghatározásban, és ennek megfelelően helyesebb lett volna ezeket az adatokat is elhagyni. Az adatok közlése a háromszoros hibákkal ugyanis a felhasználóban a biztonság hamis érzetét keltheti.

A kötethez tartozó adatgyűjtés lezárása óta történt újravizsgálatok közül bemutatok két idevonatkozó példát. A szerves molekulák közötti 17-es tétel a triklórmetil-szulfonilklorid. Az O=S=O kötésszögre az eredeti 111 $\pm$ 2° helyett 111 $\pm$ 6° szerepel. A hiba megnövelésében nyilván nem játszott szerepet a kísérleti rendszeres hiba, hiszen az már a 2° mellett is elhanyagolhatóan kicsi. Egyéb saját vizsgálataink nyomán még a kötet megjelenése előtt bennünk is kételyek merültek fel e fontos molekulára közölt adatok iránt, és mi is meghatároztuk szerkezetét elektrondiffrakcióval. Ennek nyomán az O=S=O szögre a 121,5 $\pm$ 0,9° értéket közölhetjük [6].

A másik példa esetében maguk az eredeti szerzők végeztek újabb vizsgálatot. A szerves molekulák között a 796-os tétel a bisz(ciklopentadienil)-cirkónium-diklorid. A Zr—Cl kötéshosszra az eredeti 2,309 $\pm$ 0,005 Å helyett 2,309 $\pm$ 0,015 Å szerepel a kötetben. Az új közlemény szerint ez a kötés 2,459 $\pm$ 0,015 Å hosszú [7].

Ezek természetesen szélsőséges esetek, és remélhetően nincs is sokkal több hasonló, hiszen egy-két gondatlan munka nagyon leronthatja a többi hitelét is. Jól mutatják viszont ezek a példák azt, hogy a kötet összeállítói valóban kétes pontokra tapintottak, de azt is, hogy a végső következtetést már nem minden esetben vonták le.

Természetesen egy vizsgálatról megállapítani, hogy hibás, vagy akár csak reálisabb hibahatárokat is meghatározni gyakran csak új vizsgálattal lehet. Kételyek esetén, és feltételezve, hogy az adatokat idézni akarják, talán mérlegelni lehetne a következő megoldást: közölni az eredeti megállapításokat, és közölni a kritikai megjegyzéseket, kételyeket is. Ami az ellenőrző vizsgálatokat, számításokat illeti, segíthetne, ha minden szerkezetvizsgálatot közlő dolgozat megjelentetésével párhuzamosan mindenki által hozzáférhető helyen letétbe helyeznék a kísérleti intenzitásadatokat.

A hibák megadásával kapcsolatos meggondolásokkal arra is szeretnék figyelmeztetni, hogy a felhasználó igényétől függően általában nem kerülhető el az eredeti dolgozatokhoz való visszatérés, azok alapos áttanulmányozása.

Megemlítek még két pontatlanságot: A szervetlen molekulák 4-es tételében az $AlCl_3$ molekula konfigurációjával kapcsolatban helytelenül idéznek egy dolgozatot [8]. A szóban forgó munka az $AlCl_3$ molekula síkbeli vagy közel síkbeli egyensúlyi konfigurációjára hoz fel bizonyítékokat szemben egy spektroszkópiai vizsgálat nyomán javasolt 110—112°-os Cl—Al—Cl kötésszöggel. Halogénezett propánszármazékok elektrondiffrakciós vizsgálatának eredményeit idézve azt közlik, hogy a megadott hibák az eredetiek kétszerese, holott az eredeti dolgozatok

összefoglalójában maguk az idézett hibák szerepelnek (pl. szerves molekulák 388, 611, 619, 625-ös tétel).

Az említett és néhány fel nem sorolt pontatlanság nem érinti azt a véleményemet, hogy a kötet gondosan és pontosan összeállított egyedülálló gyűjtemény.

A könyv elsősorban a szerkezeti kémikus számára felbecsülhetetlen értékű, de más területeken dolgozók számára is az adatok és hivatkozások gazdag tára. Külön ajánlom a szervetlen és a szerves kémiát oktatók figyelmébe korszerű szerkezeti eredmények bemutatásához.

Nagy elismerés illeti a szerzői-szerkesztői kollektívát. A kötet méltó eredménye az Ulmi Egyetemen BARBARA STARCK vezetésével dolgozó Szerkezetdokumentációs Központ tevékenységének, amelyet az egyes szakterületek kitűnőségeinek bevonása tett teljessé. Az eredeti adatok kritikai felülvizsgálatával különösen nagy feladatot vállalt magára EIZI HIROTA a mikrohullámú spektroszkópia területén és KOZO KUCHITSU az elektrondiffrakció területén.

Hivatkozások

1. HARGITTAI I.: Kémiai Közlemények, **43,** 581 (1975).
2. Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. Spec. Publ. No. 18. The Chemical Society, London, 1965.
3. SHIBATA, S.: Acta Chem. Scand., **24,** 705 (1970).
4. НАУМОВ, В. А., СЕМАШКО, В. Н.: Докл. АН СССР, **200,** 882 (1971).
5. ХАЙКИН, Л. С., ВИЛКОВ, Л. В., ВАСИЛЬЕВ, А. Ф., МЕЛЬНИКОВ, Н. Н., ТУЛЯКОВА, Т. Ф., АНАШКИН, М. Г.: Докл. АН СССР, **203,** 1090 (1972).
6. BRUNVOLL, J., HARGITTAI, I., SEIP, R.: beküldés előtt.
7. РОНОВА, И. А., АЛЕКСЕЕВ, Н. В.: Журн. структ. химии, **18,** 212 (1977).
8. HARGITTAI, I., HARGITTAI, M.: J. Chem. Phys., **60,** 2563 (1974).

HARGITTAI ISTVÁN

Atlas of Thermoanalytical Curves 5. Szerk.: LIPTAY GY. Akadémiai Kiadó, Budapest 1976.

Egy sikeres sorozat újabb kötetét vehetik kezükbe nemcsak a termikus analízissel foglalkozó szakemberek, hanem mindazok, akiknek a szakterületén alkalmazzák a termikus módszereket.

Az ötödik kötet az eddig megszokott formában és gondos kivitelben tartalmazza az egyes anyagok termikus görbéit, a kísérleti körülményeket és az alkalmazott készülék jellemző paramétereit. A vizsgálatok zöme most is MOM Derivatograph-fal készült, de esetenként alkalmaztak más gyártmányú műszereket is, néhány DSC (Differential Scanning Calorimetry) szintén megtalálható. Célszerű lenne a későbbi kötetekben, különösen ásványok esetén, megadni a vizsgált minta szemcseméretét is, és azt, hogy az alkalmazott szemcseméretű frakciót milyen módszerrel nyerték. Az Atlas további kiterjesztését jelentené a DSC görbék közlése mellett több magashőmérsékletű vizsgálat bemutatása, hiszen az 1550 °C-ig működő Derivatograph viszonylag könnyen hozzáférhető már.

Hasonlóan az előző kötetekhez a modellanyagokat szerteágazó területekről választották ki. Kilenc ICTA standard DTA, TG, DTG és DSC görbéje szerepel az Atlas 5. kötetében. A kísérleti körülmények, a szemcseméret, az anyag szennyezései jelentősen befolyásolják a kapott termikus görbe lefutását. (Ezért szükséges a műszerparaméterek oly pontos megadása.) Ez a felismerés késztette arra az ICTA (International Confederation for Thermal Analysis) Standardizációs Bizottságát, hogy standardeket hozzon forgalomba. A standardek alkalmasak a DSC készülékek hitelesítésére is.

Ásványok bemutatásánál a szerkesztő arra törekszik, hogy különböző, nemcsak hazai lelőhelyekről származó minták kerüljenek a gyűjteménybe. Most feketeszén és antracit vizsgálatot közöl.

A felsoroltakon kívül ritkaföldfémsók, kristályos szervetlen ioncserélők, különféle szerves és szervetlen gyári vegyszerek termikus görbéit tartalmazza a kötet összesen 75 kiemelhető lapon.

Az Atlas 5. kötete tehát megtartva az előző kötetek erényeit, szélesítette a közölt görbék skáláját. A standardek görbéi különösen jó összehasonlítási lehetőséget adnak. Kár, hogy a gondatlan kötés miatt a kötetet nehezen lehet lapozni.

WAGNER ZSÓFIA

SZÁNTAY CSABA, NOVÁK LAJOS: *Prosztaglandinok szintézise.* „A kémia újabb eredményei" sorozat 33. kötete (Szerk: Csákvári B.) Akadémiai Kiadó, 1976. 317 oldal

Mint oly sok más biológiailag aktív anyag, a prosztaglandinok kutatásának nagy fellendülése is az első felfedezés után több évtizeddel következett be. Ennek oka általában az, hogy a szembetűnő biológiai hatás viszonylag korán felismerhető, a hatást hordozó anyag izolálását, szerkezetvizsgálatát azonban csak a megfelelő módszerek finomítása, kifejlesztése teszi lehetővé. E biológiailag aktív természetes anyagok közül a prosztaglandinok újrafelfedezése az egyik legkésőbbi eredmény: a hatvanas évek elején ismerte meg a világ az első prosztaglandinok szerkezetét, s az évtized végére megvalósult az első prosztaglandin-szintézis is. A nemzetközi szakirodalom ettől kezdve bőséges információval látja el a témakör után érdeklődőket, magyar nyelven pedig Szántay Csaba és Novák Lajos most megjelent munkája foglalja össze mindazt, ami a prosztaglandinok témájából a szerves kémikus, biokémikus és a kutató orvos számára érdekes lehet.

A monográfia, a prosztaglandinokat bemutató fejezettel kezdődik, itt esik szó a szerkezet, nómenklatúra és a reakcióképesség részleteiről. Ezt követően három nagyszabású fejezet foglalkozik a prosztaglandinok szintézisével, egymástól elválasztva aszerint, hogy a molekulát egymást lineárisan követő lépések sorozatával, vagy több, egymástól függetlenül szintetizált molekularészlet kombinálásával építik-e fel. Ezen belül külön fejezet ismerteti az aszimmetrikus szintéziseket. Ugyancsak elkülönítve tárgyalják szerzők a prosztaglandin-származékok előállítását, majd a munkát a bioszintézis és néhány módszer (analitika, értékmérés, kromatográfia) ismertetése zárja le. Minden fejezet külön tartalmazza a vonatkozó szakirodalmi hivatkozásokat, ezek száma összesen megközelíti a négyszázat. A könyv címének megfelelően, mondanivalója elsősorban a szintézis körül csoportosul, így természetszerűleg kevés szó esik a biológiai sajátságokról.

A prosztaglandinok zöme négy különböző telítettségű királis szénatomot, s ezen kívül még telítetlen kötéseket is tartalmaz. Az optikai és geometriai izomerek nagy száma ezért a kívánt térszerkezetű vegyület szintézisét rendkívül megnehezíti. SZÁNTAY CSABA és NOVÁK LAJOS könyve nemcsak a prosztaglandinok kémiájával foglalkozó kutatónak könnyíti meg kísérleti munkáját, hanem mindazoknak, akik sztereoszelektív szintézissel foglalkoznak. A könyv olvasásakor világosan kitűnik, hogy olyan szakemberek munkája, akik e szintetikus munkának maguk is aktív részesei.

Külön ki kell emelni a kötet képletanyagát, melynek megszerkesztése, megrajzolása, nyomása egyaránt mestermunka s egyformán öregbítik a szerzők, a grafikus és a nyomda érdemeit.

MEDZIHRADSZKY KÁLMÁN

BOGNÁR JÁNOS: *Elemző kémia.* Tankönyvkiadó, Budapest, 1977. 552 oldal

Az egyes szakterületek ismeretanyaga rendkívüli módon növekszik, így minden egyel temi oktató előbb-utóbb szembe találja magát azzal a problémával, hogy adott hallgatósággа mit ismertessen tárgyából. Különösen élesen jelentkezik ez, ha nem elsősorban az adott tudományággal foglalkozik a hallgatóság. Ezért kell örömmel üdvözölni BOGNÁR JÁNOS posztumusz művét, ami a kohász és bányamérnök szakosok számára készült.

A könyv három nagyobb részből áll: minőségi kémiai elemzés, mennyiségi kémiai elemzés és műszeres elemzés.

A minőségi elemzés igen rövid. Néhány alapfogalom tisztázása után elsősorban fémek gyors vizsgálatával foglalkozik. A tárgyalás ilyen megoldása mindenképpen indokolt, hiszen a gyakorlatban erről a területről más problémával ritkán fognak találkozni a hallgatók. Az

egyetlen, ami hiányolható, hogy sok szerves reagenst alkalmaz, de ezeknek sem a képlete, sem a lezajló reakciók egyenlete nem szerepel. Így ez a rész csak praktikumként használható.

A mennyiségi kémiai elemzéssel foglalkozó részben találkozunk a mérési adatok feldolgozásával, a mintavétellel, a minta előkészítésével és az ehhez szükséges eszközökkel. Terjedelmes fejezet tartalmazza a súlyszerinti elemzés módszereit. Itt szerepelnek a csapadékok oldhatóságával kapcsolatos elméleti tudnivalók is. A technikai műveleteken túlmenően kiterjedt a meghatározási példatár. A szervetlen analitika legfontosabb gravimetriás mérései úgyszólván hiánytalanul megtalálhatóak. A térfogatos elemzésről szóló rész tartalmazza az acidi-alkalimetriát, a redoxititrálásokat, a csapadékos titrálásokat, a komplexometriát, valamint a nemvizes közegben végezhető titrálások elméletét. Az egyes módszereket itt is megfelelő mérések leírása illusztrálja. Ugyanebben a részben találkozunk az ioncserés módszerekkel, valamint a kromatográfiás eljárásokkal. Végezetül itt szerepelnek a gázanalitikai mérőmódszerek is, különös tekintettel a fémek gázanalitikai vizsgálataira.

A műszeres eljárások tartalmazzák a termikus, elektrogravimetriás, potenciometriás, konduktometriás, polarográfiás, amperometriás, coulombmetriás, kolorimetriás, fotometriás és spektrofotometriás, lángfotometriás, emissziós színképelemzéses, atomabszorpciós, fluoreszcenciás, röntgen, radiokémiai, valamint a tömegspektrometriás módszerek elméletét, műszerezési problémáit, valamint gyakorlati felhasználási lehetőségeiket.

A könyv jó áttekintést nyújt az analitikai kémia egészéről, lehetővé teszi a tájékozódást az elsősorban nem analitikával foglalkozók számára. Elméleti részei elegendőnek látszanak a módszerek lényegének megértésére, a gyakorlati példák kiválasztása pedig a célkitűzésnek megfelelően történt, így elsősorban szervetlen, legtöbbször fém modelleken mutatja be az egyes eljárások alkalmazását.

Az ismertetett anyag jobb megértését 350 ábra és számos táblázat teszi lehetővé.

Mindent összevéve hasznos munkát végzett a szerkesztő gárda, hogy lehetővé tette a könyv jelen formában való megjelenését. Így is csaknem hiánytalanul tartalmazza a kohász és bányamérnök hallgatók gyakorlatában előforduló analitikai problémákat, elősegítvén ezzel egy jó elemző kémiai szemlélet kialakulását.

KRAUSZ IMRE

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója — Műszaki szerkesztő: Sándor István
A kézirat nyomdába érkezett: 1977. XI. 3. — Terjedelem: 17,15 (A/5) ív

78.5252 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

СОДЕРЖАНИЕ

Вступительный доклад 155
Й. Холло, член АН: Биоинженерные исследования в свете проблем на повороте тысячелетия .....

Доклады
Э. Хенгге: Новые результаты в исследовании соединений, содержащих Si—Si связь 195
Х. Таубе: Молекулы с переменной валентностью на основе металла 213
Х. Л. Фридман, Ц. В. Кришнан, Лиан—Пин—Хванг: Ион-ионные взаимодействия и некоторые свойства водных растворов 227
Р. Сейп: Электронодиффракционные исследования газов в университете Осло 247
Г. Гундерсен: Структура молеку некоторых соединений трёхвалентного бора, определенного с помощью электронной диффракции в газовой фазе 261
Й. Бунволл: «Сэндвич-молекулы» и вибрационные характеристики их свободных лигандов 275
Э. Калман, Г. Палинкаш: Диффракционные опыти и теория растворов электроритов 281
Д. Берени: Обзор современных методов для изучения поверхности 297
Д. Л. Надь, Г. Терек, Кутине—Х. Мештер, Т. Занати, Л. Пушкаш: Исследование поверхности твёрдых фаз и состава поверхностных слоев с помощью радиохимических методов 309
Т. Терек, Л. Вечернеш: Автоматизация: больше информации, лучше анализ 319
Отчеты 329

Новости Отделения .....
Рецензии на книги .....

CONTENTS

Inaugural lecture
Holló, J.: Our bioengineering researches in the reflection of the problems at the turn of the millennium 155

Lectures
Hengge, E.: Recent results of researches into compounds containing Si—Si bonds 195
Taube, H.: Metal-base molecules of diverse valencies 213
Friedman, H. L., Krishnan, C. V., Lian-Pin Hwang: Ion-ion interactions and the surplus properties of aqueous solutions 227
Seip, R.: Gas-electrodiffraction investigations at the Oslo University 247
Gundersen, G.: Molecular structure of some compounds of trivalent boron in the vapour phase determined by electron diffraction 261
Brunvoll, J.: Vibration characteristics of sandwich molecules and their free ligands 275
Kálmán, E., Pálinkás, G.: The theory of diffraction experiments and electrolyte solutions 281
Berényi, D.: Survey of up-to-date methods of surface investigation 297
Nagy, L. Gy., Török, G., Kuty-Mester, H., Zanati, T., Puskás, L.: Investigation of the surface of solid phases and of the composition of surface layers by radiochemical methods 309
Török, T., Vecsernyés, L.: Automatization, more informations, better analyses 319

Reports 329
News of the Department of Chemical Sciences 335
Book reviews 345

TARTALOMJEGYZÉK

Székfoglaló előadás

Holló János r. tag: Biomérnöki kutatásaink az ezredforduló problémáinak tükrében 155

Előadások

E. Hengge: Újabb eredmények az Si—Si kötést tartalmazó vegyületek kutatásában..... 195

H. Taube: Fémalapú vegyes vegyértékű molekulák 213

H. L. Friedman, C. V. Krishnan, Lian-Pin Hwang: Ion-ion kölcsönhatások és a vizes oldatok többlet tulajdonságai 227

R. Seip: Gáz-elektrondiffrakciós vizsgálatok az Oslói Egyetemen..... 247

G. Gundersen: A háromvegyértékű bór néhány vegyületének elektrondiffrakcióval meghatározott molekulaszerkezete gőzfázisban 261

J. Brunvoll: Szendvicsmolekulák és szabad ligandumaik rezgési jellemzői 275

Kálmán Erika, Pálinkás Gábor: A diffrakciós kísérletek és az elektrolitoldatok elmélete 281

Berényi Dénes: A modern felületvizsgálati módszerek áttekintése 297

Nagy Lajos György, Török Gábor, Kutyné Mester Hedvig, Zanati Tibor, Puskás László: Szilárd fázisok felületének és felületi rétegek összetételének vizsgálata radiokémiai módszerekkel 309

Török Tibor, Vecsernyés Lajos: Automatizálás, több információ, jobb elemzés 319

Beszámolók 329

Az Osztály hírei 335

Könyvbírálatok 345

Megjelent 1978. V. 12-én.

Index: 26.491

ISSN 0022—9814