

- 380269

X.OTDK

KÉMIAI SZEKCIÓJA

DEBRECEN

1972 ÁPRILIS 5-7

AZ ELŐADÁSOK KIVONATAI

DEENK Kenéz
Élettudományi Könyvtára



0 000001 640359

07613520

60K5528

D2/RK
VK

380269

HORDOZÓS NIKKEL KATALIZÁTOR MÁGNESES VIZSGÁLATA

Bessenyei Gábor
Budapesti Műszaki Egyetem, Budapest

A mérésorozat célkitűzése az volt, hogy az ipari Ni katalizátorok katalitikus sajátosságait mágneses jellemzőikkel összefüggésbe hozzuk, és vizsgáljuk a mágneses módszerek alkalmazásának lehetőségét.

NDK gyártmányú Leuna 6524 Al_2O_3 hordozós Ni katalizátor többoldalu vizsgálatát végeztük el a rendelkezésre álló mágneses berendezéssel.

NiO redukcióját a hőmérséklet függvényében vizsgáltuk. $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on 4 óra alatt kb. 28 s% Ni keletkezett a katalizátorban, további redukció csak lényegesen hosszabb idő alatt valósítható meg. A redukciósebesség mérésének eredménye megfelel az irodalomban leírt adatoknak. A kezdeti gyors redukciót transzportfolyamatokkal gátolt szakasz követi. A kezdeti sebesség alapján a redukció aktiválási energiája 7600 cal/mol .

A termomágneses analízis alapján a kialakult fém Ni ferromágneses, szemcsemérete nagyobb, mint a szuperparamágneses katalizátoroknál.

A szorbeált hidrogén adott hőmérsékleten eltávolítható részének deszorpciója 2 óra alatt megy végbe. Magasabb hőmérsékleten mind a deszorpció sebessége, mind az eltávolítható hidrogén mennyisége növekszik.

Benzol és ciklohexán szorpcióját vizsgálva megállapíthatjuk, hogy $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on a hidrogénmentesített katalizátor mágnesezhetőségét jelentősen csökkentik, azaz a benzol π -szexettije erős kölcsönhatásba lép a Ni betöltetlen elektronszéjával.

Hidrogénnel borított felületen a benzol csak kis mértékben szorbeálódik, mivel mágnességcsökkentő hatása igen kicsi.

Zeolithhordozókon legtöbb fémmikelt a $0,5$ normál $Ni/NO_3/2$ oldattal való ioncserével kaptunk. A molekulaszűrtán kialakuló Ni szemcsék ferromágneses sajáttságúak.

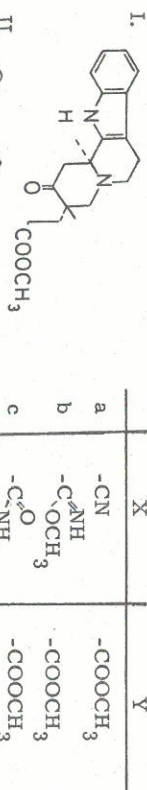


VIZSGALATOK AZ ALLOJOHIMBÁN VÁZAS ALKALOIDOK FELÉPÍTÉSÉRE

Blaskó Gábor

Budapesti Műszaki Egyetem, Budapest

A BME Szerves Kémiai Tanszékén működő MTA Alkaloidkémiai Kutatócsoport munkájához kapcsolódóan, azt a feladatot kaptam, hogy dolgozzak ki egy jól reprodukálható eljárást allojohimbán vázas vegyületek szintézisére.



	X	Y
a	-CN	-COOCH ₃
b	-C ₂ NH -C ₂ OCH ₃	-COOCH ₃
c	-C ₂ O -NH ₂	-COOCH ₃
d	-COOCH ₃	-COOCH ₃
e	-COOH	-COOH
f	-H	-COOH
g	-H	-COOCH ₃

Az I ketonból kiindulva egyszerű körülmények között végrehajtott Knoevenagel kondenzációval malondinitril származékot állítottam elő, miközben a 3-as szénatom konfigurációja invertálódott. A kondenzátum kettős kötésének sztereospecifikus telítésével előállítottam IIa-t, melyben a két szomszédos helyettesítő e. a. helyzete lehetőségét ad az -- allojohimbán váznak megfelelő -- D/E cisz anellációju gyűrűkapcsolat képzésére.

A IIa báziskatalizált Pinner reakcióban metanollal egy stabilis, szilárd IIb imino-éter bázist ad. A IIb A₁ típusu folyamatban O vagy N alkilezni képes IIc savamiddá alakulás közben. Oldatban a IIb az ilyen típusu vegyületeknél ezideig még le nem irt imin-eneamin tautomeriát, valamint érdekes diasztereomeriát mutat. A IIa és a IIc egyaránt átalakítható IId cianészter származékká. Valamennyi IIa, c, d, vegyület kétszeres "szomszédos csoport hatás" jelenséget mutat. E jelenség az oka, hogy az E gyűrű Dieckmann kondenzációval történő közvetlen kialakítása IIa-ból és IId-ből nem járt sikerrel.

Mind a IIa, mind a IId hidrolízissel IIe-vé alakítható, amely IIf-vé dekarboxilezhető. IIg metilezéssel a kívánt IIg nitrilésztert állítottam elő, melynek Dieckmann kondenzációval történő gyűrűzárása pentaciklusos, allojohimbán vázas vegyületet eredményez.

ADATOK A GÁZKROMATOGRÁFIÁBAN HASZNÁLTATOS RETENCIÓS

INDEX ÉS MOLEKULASZERKEZET KAPCSOLATÁHOZ

Czakó György

Budapesti Műszaki Egyetem, Budapest

A kromatogram egyes csúcsainak azonosítása általában tiszta standard anyagokkal történik. Ilyenekkel azonban többnyire nem rendelkezünk, így más módszerekre is szükségünk van a csúcsok minőségi azonosításához. Az egyik legjobb módszer a Kováts által kidolgozott retenciós index rendszer. Felismerve a retenciós index rendszerben rejlő lehetőségeket, nagyon sok kutató foglalkozott a rendszer különböző problémáival. Ez utóbbiak közül kiemelkedik a retenciós index és a vizsgált molekula molekulaszervezete közötti kapcsolat. Annak ellenére, hogy a területen igen szép eredményeket értek el a kutatók, számos kérdés még megoldásra vár. A TDK dolgozat keretében a retenciós index és a molekulaszervezet egyes kérdéseit tárgyaljuk, kimutatva, hogy bármely anyag retenciós indexe 3 additív tagra bontható: atomi, kötés, kölcsönhatás index járuléka.

Az atomi és kötés index járuléka független a használt álló fázistól és a kolonna-hőmérséklettől. Ez utóbbi felismerés széles perspektívát nyitott a retenciós index előre történő számításában épügy, mint a kölcsönhatásviszonyok tanulmányozásában. Az előadás keretében számos példán mutatjuk be az elméleti eredmények gyakorlati alkalmazását, alifás és olefin szénhidrogénektől egészen a heterociklikus vegyületekig. Módszerünket, melyet első közelítésben szikván álló fázison dolgoztunk ki, jelenleg terjesztettük ki más álló fázisokra. Így néhány más álló fázison /SE-30, Apiezon L stb. / nyert eredményt is ismertettük.

ANTIPIRIDINSZÁRMAZÉKOK KROMATOGRÁFIÁS ELVÁLASZTÁSA

Gaál Judit

Budapesti Műszaki Egyetem, Budapest

A dolgozat az antipirin, a 4-amino-antipirin és a piramidon elválasztására ioncserés kromatográfiás módszert ismerteti.

A bevezetőben röviden ismertetett szerves bázisok kationcserélő gyanán való megkötődésének függését az oldat pH-jától és a bázis protonálódási állandójától, az egyensúlyi megoszlási hányados számítására alkalmas összefüggést ad meg. A továbbiakban a dolgozat az elválasztás optimális körülményeinek kísérleti adatokból történő számítását foglalja össze.

A kísérleti részben leírja a protonálódási állandók meghatározását és a kationcserélő gyanán beálló egyensúlyi viszonyokat a pH függvényében. Az elucióz görbétől a megoszlási hányadosokat és a gyanafázison belüli difúziós állandókat számítja. A három bázis elválasztására lépésös elucióz technikát javasol: az eluens ellenion-koncentrációja állandó, a pH változik.

Az antipirin, 4-amino-antipirin, piramidon ioncserés kromatográfiás elválasztása a gyógyszeriparban az antipirintől 4-amino-antipirin kereszttel előállított piramidon / amidazophen / egyártási folyamat során alkalmazható a termékek tisztaságának ellenőrzésénél.

ÁLLANDÓ TÁNYÉRSZÁM KONCEPCIÓ A GÁZKROMATOGRÁFIÁBAN

Gajári Judit

Budapesti Műszaki Egyetem, Budapest

Az 1952-ben felfedezett gáz-folyadék kromatográfia a korszerű analitikai kémia egyik legjelentősebb módszerévé fejlődött az azóta eltelt két évtized alatt.

A gázkromatográfia lényege, hogy alkalmas anyaggal mint álló fázissal töltött vagy nedvesített oszlopon a megfelelő módon bemért minta alkotórészei adott optimális elemzési hőmérsékleten vagy hőmérsékleteken különböző sebességgel haladnak át, így az oszlop végén gyakorlatilag egyenként jelennek meg anyagi minőségüknek és a kísérleti körülményeknek megfelelő időben egy kromatográfias hullámban /csucsbán/.

A gázkromatográfia a vegyipar és a csatlakozó iparágak legfontosabb analitikai módszere. Számos elméleti kérdés vizsgálatára napjainkban is foglalkoznak. Ezen munkánkban egy új, az eddig ismert közelítésekkel dialektikusabb közelítési ismertetünk a gáz-folyadék kromatográfias folyamat leírására. Az új közelítés lényege, hogy egy adott gázkromatográfias kolonnára állandó tányérszámot tételez fel. A komponensek kolonnán való különböző áthaladási sebességét az állandó fázison való különböző tartózkodási időikkel magyarázza.

Az új közelítés kidolgozása megkivánta a retenciós idők részletgazdagabb definiálását is.

Egy bevezetünk az álló fázisban való egyszerű tartózkodás idejét, τ -t, valamint az egy elméleti tányérszám megfelelő kolonnaszakaszban való tartózkodási időt, τ^x -t. Ez utóbbi időinkrementumok bevezetése lehetővé tette, hogy a gázkromatográfias folyamatot, illetve az azt befollyásoló tényezőket az eddigieknél részletesebben tudjuk tanulmányozni.

EGY SÍK, HETEROCIKLUSOS VEGYÜLET INFRAVÖRÖS SPEKTRUMÁNAK ÉRTELMEZÉSE BENZOLSZÁRMAZÉKOKBÓL ÁTVETT ERŐÁLLANDÓK SEGÍTSÉGÉVEL VÉGZETT NORMÁLKOORDINÁTA ANALÍZIS ALAPJÁN

Grofcsik András és Jobbágy Andrea
Budapesti Műszaki Egyetem, Budapest

Megkísértük egy sík, heterociklusos vegyület /5, 11-didehidrobenzotriazol-2, 1a/-benzotriazol/ infravörös spektrumát értelmezni a normálkoordináta analízis segítségével. Felvevésünk szerint a vizsgált váza két azonos orto-diszubsztituált benzolból felépíthető, a négy szubsztituens alakítja ki a középső tetraazapentalén gyűrűt. A geometriai adatok ismeretében kiszámítottuk a G mátrix elemeit. A két szélső benzolgyűrű erőállandóit azonosnak vettük Scherer átvihető VFF erőállandóival. A középső tetraazapentalén gyűrű erőállandóit különböző nitrogén-tartalmu gyűrűs vegyületek erőállandói alapján becsültük. A szekuláris egyenletrendszer megoldására számítógépi programot készítettünk. A számítás során nyert frekvenciák, -- minden finomítás nélkül -- nélkül százalékos hibahatáron belül visszaadták a spektrumban észlelt frekvenciákat.

A számítások lehetővé tették a sávoknak rezgésalakokhoz való hozzárendelését, és bizonyították eredeti elképzelésünket, mely szerint a vizsgált vegyület infravörös spektrumának nagyon hasonlítani kell az orto-diszubsztituált benzolok spektrumához. A számítások lehetővé teszik az alapvegyület származékai spektrumának értelmezését is.

LAMINÁRIS DIFFUZIÓ ÁRAMLÓ KÖZEGBEN

Horvai György és Nagy Balázs
Budapesti Műszaki Egyetem, Budapest

A dolgozat tárgya: új módszer abszolút diffúziós állandó meghatározására oldatokban.

A módszer elve: vízszintes helyezett kapilláris csőben történő áramlás során vizsgáljuk egy koncentráció-impulzus kiszélesedését. A beinjektált, eredetileg éles impulzus a csőben való előrehaladás közben tengelyirányban kiszélesedik, "szétdiffundál". Ez a diffúzió azonban nem a közönséges, vagyis tengelyirányú koncentrációgradiens hatására bekövetkező folyamat, hanem egy összetett jelenség amiben a tengelyirányú lamináris áramlás és a sugárirányú valódi diffúzió játszik fontos szerepet. Az ezekből eredő látszólagos diffúzió lényegesen gyorsabb mint a közönséges diffúzió és épp ezért könnyen és gyorsan mérhető. Mi például a csőből kifolyó elegy koncentrációját regisztráltuk az idő függvényében, és a kapott görbéből határoztuk meg a látszólagos diffúziós állandót. Ez utóbbi viszont egyszerű összefüggésbe hozható a valódi diffúziós állandóval. Ebben az összefüggésben csupa könnyen mérhető mennyiség szerepel, ezért bejöl az abszolút diffúziós állandó meghatározható.

KAROTINTARTALMU ÉLESZTŐGOMBÁK SZAPORÍTÁSÁNAK

VIZSGÁLATA

Kovács Ágnes

Budapesti Műszaki Egyetem, Budapest

Az élesztőgombák gyors szaporodásuk révén kis térfogatban nagy tömegben állíthatók elő. Sejtananyaguk felárt, szárított formában magas fehérjetartalma miatt takarmányozásra alkalmas. Az általam vizsgált Rhodotorula élesztő törzsek jellegzetessége, hogy vörös-sárga pigmenteket termelnek, melyek zsírban oldott karotinoidokat tartalmaznak. Így A-vitamin tartalmuk is van.

Három különböző helyről származó/Japán, Jugoszláv, magyar/Rhodotorula élesztő törzs szaporodását tanulmányoztam, két különböző szénhidrátforrást /glükóz, melasz/ tartalmazó tápoldaton. Mindkét esetben megvizsgáltam a levegőztetést, kevertetést, léptékművelés hatását. A tápoldat cukortartalmának csökkentését mérve adatokat kaptam a primer anyagcserefolyamat lefolyására, a karotinoidok összetételének változásából pedig a szekunder metabolitok képződésére. Méréseim szerint először a beta-karotin bioszintézise megy végbe, majd az élesztőszaporodás nyugalmi szakaszában meggyorsul a kisebb A-vitamin hatású származékok a torulin és torularhodin kialakulása. /Kromatográfiás és spektroszkópiás analízissel. /

Meghatároztam azokat a fermentációs paramétereket, amelyek mellett a szárazanyagtartalom maximális érték, a karotintartalom már jelentős, de a kisebb A-vitamin hatású származékokká való átalakulás még nem indult meg.

Célkitűzéseimnek a hazai Rhodotorula rubra 271-s élesztőtörzs szaporításával kapott élesztő biomassza felelt meg: ennek fehérjetartalma jelentős /kb. 45%, 24 - 36 órás tápanyagonverzió után viszonylag a legtöbb karotinoidot szintetizálja /összkarotinoid 452/g, ennek 32 %-a beta-karotin. /

DEUTEROLIITIKUS EGYENSULYOK VIZSGÁLATA SPEKTROSKÓPIAI MÓDSZERREL

Kubinyi Miklós

Budapesti Műszaki Egyetem, Budapest

Munkám során két szerves bázis, a piridin és a benzotriazol nevezetes oldataiban felvett ultrabolya és NMR spektrumaival foglalkoztam.

A megfelelő deutériumtartalmu vegyületek előállítás után nevezetes Britton-Robinson pufferelegeteket, továbbá DCl és NaOD oldatokat készítettem. Ezekben oldottam fel a piridint, illetve a benzo-triazolt. Az oldatok pD értékét a

$$- /Pt / D_2 \mid \text{nehézvizes oldat} \mid AgCl / Ag +$$

áramkulcs nélküli galvánelem elektromotoros erejének mérése után határoztam meg.

Ezután felvettem az oldatok ultrabolya szinképet és a szakirodalom alapján összehasonlítottam azokat a megfelelő vizes oldatokban felvett spektrumokkal. Megállapítható volt, hogy érdekes módon, a maximum helye és ott a moláris extinkciós koeficiens értéke nem térnek el észrevehető mértékben azonban nevezetes közegben eltolódik a rövidebb hullámhosszak irányába, ami azzal magyarázható, hogy a nevezetes polaritása kisebb, mint a vízé. Az ultrabolya szinkép adataiból ki lehet számítani a sav-bázis egyensúlyokra jellemző pK_s értékeket. Nevezetes oldatokban ezek mindig kisebbnek adódnak, mint a vizes közegben. A jelenség oka valószínűleg a deutérium-ionnak a protonnál kisebb fajlagos töltése.

A piridin és a benzol-triazol semleges és deuterrált formáiról NMR felvételeket is készítettem. A benzo-triazol kation spektruma azt mutatja, hogy -- a semleges molekulához hasonlóan -- a proton a szemben lévő N atomok között nagy sebességgel kicserélődik. Felvettem olyan oldatok NMR spektrumát is, amelyekben a semleges molekula és az ionos savas és a bázikus alakok protonkicserelődéssel nagy frekvenciával alakulnak egymásba.

DESZTILLÁLÓ KOLONNÁK TRANZIENS VISELKEDÉSÉNEK
MODELLEZÉSE SZÁMÍTÓGÉPEK SEGÍTSÉGÉVEL

Lukács Julia és Szammet Ágnes
Budapesti Műszaki Egyetem, Budapest

A vegyipari berendezések automatizálása, szabályozása és optimális üzemeltetése a berendezések tranziens viselkedésének ismeretében valósítható meg. Ehhez a témához kapcsolódók közös munkánk:

Rácsfányéros desztilláló kolonna hidrodinamikáját vizsgáltuk és modelleztük analóg és digitális számítógépen. Statikus és dinamikus méréseket végeztünk egy levegő-víz rendszerrel működő, féltizeni modellkolonnan. Vizsgáltuk a folyadék- és gázfázisban bekövetkezett zavarás hatását a nyomásesés, a holdup /folyadékvisztartás/ változására különböző geometriai paraméterű rácsfányérok esetén. A változás jellemzésére a rendszer időállandóját határoztuk meg.

Méréseinkkel igazoltuk, hogy

1. / a lineáris működési tartományban a rácsfányéros desztilláló kolonna nem egymásraható elsőrendű elemek sorozatának tekinthető.
2. / a hidrodinamikai viselkedésre jellemző időállandó ugyanebben a tartományban a dinamikus mérések elvégzése nélkül igen jó közelítéssel számolható a stationer mérések paramétereinek és a tányér geometriai adatainak ismeretében.

FENOL SZELEKTIV HIDROGÉNEZÉSÉNEK VIZSGÁLATA

Mallát Tamás
Budapesti Műszaki Egyetem, Budapest

Fenol ciklohexanonná történő szelektív hidrogénezését vizsgáltam molekulaszita hordozóra felvitt Pd ill. Pd-Cu ötvözet katalizátorral. A folyamatos, gőzfázisú hidrogénezés kísérleti berendezése izoterm, integrális csőreaktor volt. Meghatároztam a reakció sebességét leíró egyenletet, valamint a sebességi állandó hőmérséklet függését. A kapott eredményekből az alábbi következtetéseket lehet levonni:

1. / A hidrogénezési reakció fenolra elsőrendű, ha biztosítva van a reakció látszólagos nullarendje a hidrogénre. A reakció látszólagos sebességi állandója $165\text{ }^\circ\text{C-on}$:
 $k = 2,1\text{ mol/l} \cdot \text{s}$.

2. / A különböző hőmérsékleteken mért látszólagos reakciósebességi állandókból meghatározott látszólagos aktiválási energia értéke $6,1\text{ kcal/mol}$.

3. / A réztartalom növelése csökkenti a katalizátor aktivitását és 75 atom % réztartalomnál a Pd katalizátor inaktívvá válik. Ezt az idezi elő, hogy a Pd tres d szintjei fokozatosan betöltődnek a réz elektronnal.

A katalizátorok szelektivitása is csökken a réztartalom növekedésével. Ciklohexanon hidrogénezést is végezve a katalizátorokkal megállapítottam, hogy a szelektivitás romlását a réz hatására kialakuló olyan aktív centrumok okozzák, amelyek a ciklohexanon továbbhidrogéneződésének sebességi állandója is azonos nagyságrendű a fenol ciklohexanonná történő hidrogénezésének látszólagos sebességi állandójával. A tiszta Pd katalizátornál a két említett sebességi állandó közötti nagyságrendi különbség van.

4. / A vizsgált katalizátor leglényegesebb tulajdonsága a bifunkciós jelleg. Ez azt jelenti, hogy egyaránt képes katalizálni a hidrogénezési lépést a ciklohexanol keletkezéséig, majd ennek tautomer átalakulását ciklohexanonná.

TÉRFOGATÁRAM MÉRÉSE A LOG-LINEÁR MÓDSZERREL

Sári Katalin és Gaál Judit
Budapesti Műszaki Egyetem, Budapest

A dolgozat a bevezetőben röviden ismerteti a térfogatáram mérésére kialakult eljárásokat. A Bernoulli egyenlet alapján összefoglalja a Prandtl csővel történő lokális sebességmérés elvi alapjait. A továbbiakban részletesen tárgyalja a turbulens áramlás esetén a csőben kialakuló sebességprofil. A sebességprofil három szakaszra bontja fel: lamináris rétegre, a lamináris rétegen túl, de még mindig a falhoz közel lévő szakaszra és a cső közepén lévő szakaszra. Az egyes szakaszokra a dolgozat megadja a sebesség függését a faltól mért távolságtól a csőátmértől, ismereti Prandtl és Kármán sebességi egyenleteit a fenti szakaszokra.

A dolgozat másik része a log-lineár eljárást tárgyalja. Levezeti az egyes mérési pontok kijelölésére, valamint a térfogatáram számítására alkalmas összefüggéseket. A dolgozat a log-lineár módszer összehasonlítja a fenti közelítő eljárásokkal, a térfogatáram mérésére jelenleg érvényes MSZ 1709 sz. szabvánnyal és összegezi az új mérési módszer előnyeit.

Az utolsó részben egy mérés kapcsán bemutatja a log-lineár eljárás alkalmazását. A mérési eredmények alapján a log-lineár eljáráshoz szabványosítást javasolja.

SZIMULTÁN REAKCIÓK EGYENSÚLYI KONVERZÍCIÓJÁNAK SZÁMITÁSA ELEKTRONIKUS SZÁMITÓGÉP SEGÍTSÉGÉVEL

Székelly Gábor
Budapesti Műszaki Egyetem, Budapest

A probléma általános megközelítése előtt egy speciális példát, a metán és vízgőz konverzióját vizsgáltam meg. Először -- az irodalomban támaszkodva -- megvizsgáltam, hogy adott körülmények között milyen reakciók mehetnek végbe a reakcióelegyben. Termodinamikai és kinetikai megfontolások alapján kiválasztható két olyan reakció, amely az egyensúlyi konverziót meghatározza. A konverziót a fenti két:



reakcióra felírt tömegháztörtekből lehet kiszámolni, irodalomban megadott állandók segítségével.

A továbbiakban -- a fenti példától elvonatkoztatva -- általánosan megvizsgáltam a tömegháztörtekből származó fenti típusú egyenletek megoldásának lehetőségét és módszereit. Ezekre a módszerekre kidolgoztam a számítógépes megvalósítás blokkdiagramjait is.

Sikerült továbbá egy egyszerű disszociációs reakcióra tisztán matematikai úton bebizonyítani, hogy a tömegháztörtekből származó -- esetekben másodfokú -- egyenletet az egyensúlyi konverzióra megoldva egy és csak egy fizikailag reális megoldáshoz jutunk.

Befejezésül a fentebb említett speciális oлдdára ALGOL 60 nyelven konkrét számítóprogramot is elkészítettem.

IONIZÁCIÓS HATÁSFÖKÖRBÉK FINOMSZERKEZETÉNEK VIZSGÁLATA
A TRIMETIL-VINIL-SZILÁN TÖMEGSPEKTRUMÁBAN

Bolygó Elek

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest

Az ionforrásban lejátszódó gerjesztéses, ionizációs és disszociációs folyamatok vizsgálataival foglalkoztam elektronütőközéses ionizációval. Mivel az ionforrásban lejátszódó összes folyamatot a bombázó elektronok energiája határozza meg, ezért az ionáram intenzitása és az elektronenergia közötti függvénykapcsolatot diszkutáltam. A lejátszódó folyamatok követésére egyik legalkalmasabb módszer az ionizációs hatásfokgörbék finomszerkezetének vizsgálata. Felvettem a molekulaion és a jellegzetes fragmens ionok ionizációs hatásfokgörbéit. A finomszerkezetet a második deriváltgörbék alapján határoztam meg. Az elektronenergiaszóródást az irrodalomban közölt matematikai módszerekhez hasonlóan küszöböltem ki. A mért ionizációs hatásfokgörbék első és második deriváltjait számítógépes módszerrel számoltam ki. A kapott eredményeket ábrázoltam és a második deriváltgörbe alapján diszkutáltam. Sikertelt meghatároznom a molekula ionizációs potenciáljait. A második deriváltgörbében jelentkező pozitív csúcsok segítségével meghatároztam a magasabb elektrongerjesztési szinteket, melyek az elektronyszerkezethez nyújtanak információkat. A második deriváltgörbékben negatív csúcsok jelentkezéséből arra következtettem, hogy a főfolyamat mellett egyidejűleg kompetitív, gerjesztéses, ionizációs és disszociációs folyamatok is végbemennek. A negatív csúcsok energiaértékének meghatározásával lehetőségem volt arra, hogy a főbb fragmentációs mechanizmusokat kiderítsem. A második deriváltakban a negatív csúcsok identifikálásával meg tudtam mondani azt, hogy mely energiaértékeknél mennek végbe disszociációs folyamatok. Ezek mellett kísérletileg sikerült meghatároznom az ionizáló elektronok energiaszórását.

ANIONOS TENZID GÉLSZORPCIÓS VIZSGÁLATA ZSELATINGÉLEN

Gajdos Erzsébet

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest

Egy kémiaiag térhálosított zselatingél és egy anionos tenzid viasz oldata közötti kölcsönhatást tanulmányoztuk gélszorpciós módszerrel.

A gélszorpciós mérőmódszer alkalmas az oldat szerkezetében végbemenő változások követésére.

Ezen vizsgálatokhoz kidolgoztuk a zselatinnak formaldehiddel való kémiai térhálosításának technológiáját is.

A makromolekulák oldataikban többnyire szolvatált állapotban vannak jelen. Több komponensű oldószereleget esetén a kismolekulájú komponensek koncentrációja a polimer lánc közelében és az oldat belsejében nem lesz azonos, fellép az ún. preferenciális szolvatáció /szelktív szorpció/ jelensége.

A termodinamikai egyensúly a makromolekulák és a kétkomponensű oldószereleget között teljes mértékben jellemezhető a preferenciális szolvatációval, azaz az oldószereleget-gombolyagon belüli és kívüli koncentrációjának különbségével, (mert a híg oldatokban fellépő preferenciális szolvatációval analógiát mutatnak a makromolekulák gélek és binér oldószerelegetekben fellépő szorpció jelenségek) továbbá a duzzadás fokával.

Megállapítottuk a kísérletek során, hogy a zselatin formaldehiddel csak hűgös közegben térhálosodik kielégítő mértékben és sebességgel. Feltételezzük, hogy a molekulában lévő lizin -aminocsoportjával lép reakcióba.

Kísérletileg meghatároztuk a preferenciális és totális szorpció mértékét /25 °C-on/ az anionos tenzid széles koncentrációtartományában. Azt feltételezzük, hogy a preferenciális szorpcióban jelentkező szélsőségtékek kialakulásában két ellentétes hatás nyilvánul meg, nevezetesen az anionos tenzid és a zselatinmakromolekula közötti kölcsönhatás, amely elősegíti a tenzidmolekulák szelektív megkötődését a fehérjemolekulán, illetve a megnövekedett "móltérfohat" gátló hatása.

Továbbá megállapítottuk, hogy a növekvő tenzidkoncentráció a duzzadási mértékét csökkenti. A teljes szorpció görbe jó analógiát mutat a szelektív szorpció görbével. A duzzadás mértékében mutatkozó változásokat két folyamat együttes, de különböző koncentrációknál eltérő mértékben érvényesülő hatásával magyarázhatjuk, nevezetesen a tenzidmolekulák mellékvegyérték-térhálosító hatásával, és a zselatinmolekulák közötti, illetve egy zselatinmolekulán belüli kötések felbomlásának tendenciájával.

S-metil-S-fenil-N-p-tolilszulfonil-szulfilimin

HIDROLIZISÉNEK VIZSGÁLATA PERKLIÓRSÁVVAS KÖZEGBEN

Gulyás József

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest

Az ELTE Szervezkémiai Tanszéken folyó kutatásokhoz kapcsolódva az S-N /d-p/ kettős kötés jellegét fizikai-kémiai módszerekkel vizsgáljuk, a szulfiliminnek hidrolizisén keresztül.

A cél, a hidrolizis mechanizmusának felderítése volt.

Az alapreakció: N-szulfonil-szulfiliminnek ásványi savakkal forralva a megfelelő szulfoxidokhoz és szulfonamidokhoz vezetnek. A polarográfias analízis módszerét alkalmazva megállapítottuk, hogy a reakció sztóchiometrikus szulfilimire és szulfoxidra. A reakció pszeudoelsőrendűnek adódott, s a sebességi állandó a savkoncentráció függvényében maximumgörbét eredményezett. /50 t% vizeztálkóhol-perklórsav rendszerben 50 °C-on/. A függvényalakot szertintuk a hidroxóniumionok koncentrációjának sebességnöveledő és a víz aktivitáscsökkenésének sebességsökkenő hatása együttesen határozzák meg.

A sebességi állandó Edward és Meacock valamint Hammett összefüggéseinek felhasználásával vezettük le.

$$k = k' \frac{K_a}{K_c - h_0} [H_3O^+]$$

A sebességi állandó k értéke széles koncentrációtartományban a kísérleti hibán belül állandó, így lehetőség van különböző szulfiliminnek hidrolizisének összehasonlítására.

K_a értékét spektroszkópiai adatokból számítottuk, h₀ értékei az irodalomból ismertek.

Termodinamikai paraméterek meghatározásával /ΔE, ΔS / alátámasztottuk az S_N2 mechanizmus helyességét.

Véleményünk szerint a reakció a következő mechanizmus szerint játszódik



TULHÚTOTT VIZ SZERKEZETI ANOMÁLIÁJÁNAK TANULMÁNYOZÁSA

FÉNYSZÓRÓDÁSMÉRÉSSSEL

Jancsó László

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest

A tulhúttott víz szerkezetéről kettőle, egymásnak ellenmondó elmélet ismert, az egyik szerint a szerkezet alapvetően nem különbözik a 0 °C feletti víz szerkezetétől, míg a másik elképzelés szerint a tulhúttós mértékének növeletével a vízben lévő asszociátumok rendezettsége növekszik és megközelíti a jég rendezettségét, az asszociátumok mérete azonban nem éri el azt a minimális alsó határt, amely a tulhúttott víz makroszkópius megfagyásához vezetne. Ezen utóbbi elképzelés látszik valószínűbbnek a Központi Fizikai Kutató Intézetben végzett rádiokémiai reakciók eredményei alapján is.

Kísérleteim célja az volt, hogy fényszóródásméréssel próbáljam követni a tulhúttós folyamatait, a szórt fény intenzitásának változása alapján a "jéggócok" jelenlétét igazoljam és ezzel a radiokémiai reakciók eredményeit független kísérleti adatokkal támaszszam alá.

Az említett effektus adott kísérleti pontosság mellett azonban csak bizonyos koncentráció és asszociátumméret esetén észlelhető és emellett csak akkor, ha a szóban forgó részecskék töremszámátója valóban eltér a víz töremszámátójától.

A technikai nehézségek miatt meg kellett elégednem a radiokémiai mérések körülményeitől annyiban eltérő kísérletekkel, hogy nem hűlés, hanem melegedés közben vizsgáltam a megfelelően tulhúttott rendszert. Ekkor a "jéggócok" eltűnése a szórt fény intenzitásának csökkenésében jelentkezett volna.

Kísérleteim során a tulhúttott vízben nem észleltem effektust, amely azt jelentené, hogy a fentebb említett feltételek valamelyike nem teljesül. A dolgozatomban az asszociátumméret-koncentráció azon összefüggés értékeire, amelyeket a fényszóródásos módszerrel a konkrét kísérleti körülmények között biztonságosan ki lehetett volna mutatni, közelítő számításokat végeztem.

AZ ERŐÁLLANDÓK SZÁMÍTÁSA SZEMLEMPIRIKUS KVANTUM-
KÉMIAI MÓDSZEREK ALAPJÁN

Kozmutza Kornélia

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest

A molekulák erőállandói értékes felvilágosítást adnak az elektromos szerkezetről, jellemzik a molekulák eltorzítása során fellépő erőket. Ismeretünkben a molekulák rezgési szintjepe jó közelítésben számítható. Sajnálatos módon a kísérleti adatok az esetek túlnyomó részében nem elegendőek az erőállandók meghatározására. Emiatt jelentősek azok a törekvések, amelyek az erőállandóknak kvantumkémiailag módszerekkel való meghatározására irányulnak.

Az ab initio módszerrel elért legújabb eredmények igen biztatóak, nehézségei okoz azonban, hogy ez az eljárás csak viszonylagos kis molekulák esetében alkalmazható. A jelen diákköri dolgozatban tárgyalunk CNDO és MINDO elnevezésű félempirikus módszereket, hogy velük nagy molekulák esetén is végezhetünk számításokat. Vizsgálataink célja, hogy ezeknek az utóbbi módszereknek az erőállandók számítására való alkalmazhatóságát elemezzük.

Elsőször a numerikus pontatlanságokat kellett lehetőség szerint csökkenteni. Vizsgáltuk, hogy a számításokat a számított, vagy a kísérleti eredményekben célszerű végezni. Az eljárások hatékonyságát oly kis molekulák számításával kezdtük, amelyekre megbízható adatok állottak rendelkezésünkre. Az eddigi eredményeink alapján azt mondhatjuk, hogy a CNDO módszer elsősorban a hajlítási, a MINDO módszer pedig a nyújtási erőállandók kiszámítására alkalmas.

A PERKLOORÁT-SZULFÁT RENDSZER VIZSGÁLATA VEZETŐ-
KÉPESÉGMEGÉRÉSSSEL

Markus Marianne

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest

Szulfát-perklorát rendszer vezetőképességét vizsgáltam. Méréseket kétféle alapelektrolitban végeztem. Elsőször az Na_2SO_4 - NaClO_4 alapelektrolit fajlagos vezetőképességének koncentrációfüggését mértem. Állandó őrsszion - és kationkoncentráció mellett ClO_4^- -ot SO_4^{2-} -ra cseréltem. Bár az ionerősség változott, lineáris összefüggést kaptam, tehát bármely SO_4^{2-} és ClO_4^- -re kiszámítható. Ezután Na_2SO_4 - NaClO_4 oldathoz Na_2SO_4 - HClO_4 oldatot adtam, konstans őrsszion - és anionkoncentráció mellett Na^+ -t H^+ -ra helyettesítve. A hidrogénszulfát képződése következtében a vezetőképesség csökkent.

Az adatokat grafikusan értékeltem ki. $\lambda = \sum \lambda_i C_i$ összefüggésből számított és a mért értéket egy ábrán tüntettem fel. A kettő közötti eltérés arányos a képződött HSO_4^- koncentrációjával. Az ennek alapján számított kénasav-disszociációállandó, $K_d = 13, 16 \pm 0, 15$.

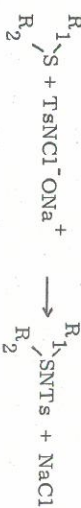
A vezetőképesség additívítása miatt remélhető, hogy ennél a rendszernél bonyolultabb összetételűek is vizsgálhatók egyszerű vezetőképességméréssel.

NÉHÁNY TIOÉTERKARBONSAV ÉS TIOÉTERKARBONSAV-METIL-
ÉSZTER REAKCIÓJÁNAK VIZSGÁLATA KLÓRAMIN T-VEL

Povárny Magdolna

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest

Mint ismeretes, a Mann Pope reakciót:



I. II. III.

egy másik, vizes közegben végbemenő reakció is követi a körülmények-
től függően:



IV. V.

Irodalom alapján a következő megállapítást lehet tenni: a szulfiliminek (III) képződési lehetőségét és stabilitását a tioéterkomponens R_1 és R_2 csoportjának természetete, struktúrája határozza meg. Nem következik azonban ebből, hogy a Mann Pope reakció során képződő szulfoxid és szulfilimín képződési aránya és a kapott szulfilimín stabilitása között összefüggés van, hiszen itt párhuzamot lehet látni a reakciók között. Diákori munkám ez utóbbi kérdés eldöntésének vizsgálatához kapcsolódott. Még kíván-
tam vizsgálni, hogy vízmentes közegben előállíthatók-e szulfiliminek azokból a tioéterekből, amelyeknél vizes közegben a szulfoxid képződési reakció az uralkodó, továbbá azt, hogy a karboxil-csoportnak, illetve helyettesített származékának, a karbometoxi-csoportnak milyen szerepe van az adott szulfilimín képződésben illetve stabilitásában.

Modell-vegyületeként azokat a tioéterkarbonsavakat választottam, a-
melyekről korábban ismeretes volt, hogy vizes közegben a szulfoxid kép-
ződési reakció az uralkodó.

KISÉRLETES NÉGY LIGANDUMOS S(IV) SZERVES KÉNVEGYÜLE-
TEK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

Rábai József

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest

Meglepően kevés az olyan kénvegyületek száma, amelyekben a
+4 oxidációs állapotú kénatom négy ligandumhoz négy szigma kötéssel
kapcsolódik, pl.: a bomlékony difenil-kénklorid.

1971-ben Kapovits és Kálmán [1] meglehetősen termotablinak
mutakozó vegyület (op.: 305-307 °C), a bisz-(2-karboxifenil)-kén dihid-
roxid diaktón (I) előállításáról és szerkezetének vizsgálatáról számolt
be. Az (I) vegyület a 2, 2'-dikarboxi-difenilszulfid és klóramin-T re-
akciójával, vagy a 2, 2'-szulfilindibenzoészav jégecetes forralásával
állítható elő.

A hexahidro-2-fenil-2-propanol ($R_F\text{OH}$) káliumsóját éterben klór-
ral és difenilszulfidval reagáltatva egy 100 °C körül olvadó diaril-dial-
koxi-szulfurán (II) ($\text{Ph}_2\text{S}/\text{OR}_F/2$) képződik [2].

Kérdés, mi az oka az előbbi (I, II) vegyületek stabilitásának, szük-
séges-e az aromás gyűrű és a kénatom közvetlen kapcsolódása, lehetsé-
ges-e négy vagy hat tagsámu laktongyűrű előállítása. Ezekre a kérdések-
re a bisz-(karboximetil)--(III), bisz-(karboxietil)--(IV), bisz-(karboxi-
metilfenil)--(V), bisz-(karboxibenzil)-kén dihidroxid diaktón (VI) előállí-
tási lehetőségeinek vizsgálatával szeretnék feleletet kapni.

A III, IV, V, VI vegyületek előállításához szükséges tioéterkarbon-
savakat és szulfoxidokat előállítottam. A III, IV, V, VI, vegyületek elő-
állítására az [1, 2] irodalomban leírt módszereket kívánom alkalmazni.

IRODALOM:

- [1] I. Kapovits, A. Kálmán: Chem. Comm. 649. 1971.
[2] J. C. Martin, R. J. Arharrt: J. Am. Chem. Soc.: 93, 2339-41. 1971.

A KONFORMÁCIÓ ANALÍZIS FÉLEMPÍRIKUS MÓDSZEREI

Reisz Ágnes és Pintér János
Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest

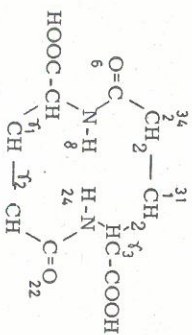
A CNDO és az INDO módszerek rövid összehasonlítása után, részletebben tárgyaljuk az extended Hückel módszert és az ezzel vizsgált szulfilmín és szulfilmín-szulfon vegyületeket.



A számítás célja kettős:

1. / A S=N kötés körüli rotációs gátlási-energiának számítása, és annak vizsgálata, hogy ez milyen részben tevődik össze, az S=N kötésből eredő rotáció korlátjából és a szulfon csoport térfogatlásából.
2. / meghatározni, hogy a kapott eredmény mennyire invariáns a különböző ionizációs potenciál és pályaktívó értékek változtatásával szemben. /Erre azért van szükség, mert az irodalomban több, eltérő adatsor található. / Mi két adatsorral és ezek kombinációjával számolunk.

A nem kvantumkémiaili módszerek két csoportja -- a potenciális energiát meghatározó módszerek és a lehetséges /nem gátolt / konformációt meghatározó módszerek -- közül az utóbbihoz tartozóval számoltunk egy ciklusos dipeptidet.



EGY SZUKCESSZIV MOLEKULAPÁLYA MÓDSZER

Sütő András
Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest

A dolgozat hermetikus mátrix sajátértékfeladatának egy lehetséges megoldását tartalmazza. A

$$/1/ \quad \underline{\underline{H}} \underline{\underline{C}} = \underline{\underline{S}} \underline{\underline{C}} \underline{\underline{H}} \text{ diag}$$

mátrixegyenletről a H mátrix sajátvektorai és sajátértékei a bemutatott módszer szerint szélsőértékkereső eljárással kaphatók. Az egyenletről H adott hermetikus mátrix, az S mátrix pozitív definit kvadratikus alak ismert egyíthatókból épül fel. Keressük az ortogonális oszlopvektorokat tartalmazó C és a diagonális H mátrix.

Jelen esetben a fenti sajátértékfeladat kvantumkémiaili számolásban fordul elő, és H egyelektron Hamilton operátor mátrixa, S átadási mátrix, atomi pályák között, amelyek lineáris kombinációjaként adódó molekula-pályák lineáris kombinációk egyíthatóit tartalmazza a C mátrix, a pályatranszformációkból álló eljárás helyett valamennyi sajátvektort és sajátértéket minimumhelyként és minimumális értéként nyerjük. Ha az /1/ egyenletet homogén lineáris egyenletrendszerként kezeljük, akkor a nemtrivális megoldásokhoz

$$/2/ \quad \det [\underline{\underline{H}}_j - E \underline{\underline{S}}_j] = 0$$

egyenlet E-re törtenő megoldása vezet. Itt H_{ij} és S_{ij} a H és S mátrix elemei: az E-re adódó megoldásokból épül fel a H_{diag} mátrix. Ha csak két atomi pályát tekintünk, /2/ másodfokú egyenlet lesz E-ben, a megoldásokkal az atomi pályák két lineáris kombinációját kapjuk. A kisebb energiájú kombinációval és egy harmadik atomi pályával /2/ újra megoldható.

Ezt az eljárást a kisebb energiájú kombinációval és a soron következő atomi pályával ismétellen elvégezve eljuthatunk egy molekula-pályához és a pályaeenergiához. A megkapott pályára ortogonalizált bázissal folytatható a számolás, így nyerhetők valamennyi sajátérték és sajátvektor.

A módszer ellenőrzéseképpen számolást végeztünk a metánra egy extended Hückel számolás paramétereivel. A két eredmény gyakorlatilag teljesen egyezik.

SZIMPLEX MÓDSZER ALKALMAZÁSA EGY TÖBBKOMPONENSŰ REAKCÍÓ- ELEGGY GÁZKROMATOGRÁFIÁS ELEMZÉSÉNEK IDŐMINIMALIZÁSIÁRA

Váradi András

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest

Diákévi munkám egy négy aromás szénhidrogént, négy aromás aminet és indolt tartalmazó elegy gázkromatográfiás elemzésének idő-minimalizálása volt. Az optimális feladatot két részre lehet bontani: a megfelelő állófázis kiválasztására, valamint az optimális működési paraméterek megkeresésére.

A megfelelő állófázis problémáját 'keverékekkel' oldottuk meg: a poláros (PEG-20M)-vel és az apoláros (SE-30)-val nedvesített hordozókat egymásra töltöttük a kolonnába. A tiszta fázisokon mért retenciókat az első közelítésbeni aktivitását igazolham a 'keverék'-re. Így bizonyos keretek között egy kívánt tulajdonságu oszlopot lehet előállítani. A működési paraméterek -- a kezdeti hőmérséklet; a lineáris hőmérsékletprogram sebessége; és a vívógáz-sebesség optimális értékeit szimplex kísérlettervezési módszerrel kerestem meg.

A következő eljárással végeztem a feladatot: egy háromdimenziós paraméterben időminimáló célfüggvényű szélsőértékeresést folytattam méresek után; peremfeltétel a megfelelő gázkromatográfiás csucsfelbontás (resolution) volt. 8-10, a szimplex által megkövetelt 'helyen' végzett mérés után találtam meg az optimális paraméter-hármaszt, amely kb. felére csökkentette az elemzési időt a kinuláshoz képest. Mivel a gázkromatográfias adatok jól reprodukálhatók, hasonló módszerrel más elegy, esetleg más paraméterek esetén is elvégezhető az optimálás.

Dolgozatom bevezető részében a gázkromatogr. áfiban használt legfontosabb fogalmakat ismertetem, majd az optimalizációs törekvésekről számolok be. Táblázatban szerepel hat vegyjület retenció adatainak additívítása különböző hőfokon, majd a szimplex-módszer geometriai modelljét ismertetem és az optimumkereső mérésorozatot, az egymást követő lépések kiszámítása zárja le diákévi munkámat.

SPEKTRUMOK GAUSS-ÖSSZETEVŐINEK NUMERIKUS MEGHATÁROZÁSA

Vidóczy Tamás

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Budapest

Az oldalakban felvett abszorpció spektrumok kiértékelésénél gyakran okoz nehézséget a sávok intenzitásának, helyének és félértékességének meghatározása. Ennek megkönnyítésére célszerű a spektrumokat Gauss-görbék összegével közelíteni. Ez azonban több Gauss-görbe szuperpozíciója esetén -- megfelelő pontossággal -- csak számítógéppel végezhető el. A dolgozatban ennek a célnak eleget tevő programot írok le, mely az Egyetemi Számítóközpont Razdan-3 típusu gépére készült ALGOL nyelven.

Az iteráció során a cél a hiba /a számított és a mért extinkció különbségének négyzetösszege/ minimalizálása a görbék paramétereinek változtatásával. Bemenő adatok: a mért spektrum pontonként /a hullám-szám tengelyt ekvivalenszükségszerűen felosztva, az osztópontoknál mért extinkció, és a várt Gauss-görbék maximumhelyei. Kijövő adatok: a közelítő Gauss-görbék paraméterei, a mért és a számított spektrum. Az adatok közlését a görbék felrajzolása fejezi be. A program lényeges jellemzője, hogy a számítás során új görbéket is keres. Tapasztalatom szerint ezek az újonnan felvett sávok általában kis intenzitásúak, de csökkentik jelentős sávok paramétermeghatározásának hibáját.

A program használata során alkalmasnak bizonyult nagyszámú rutinmérés kiértékelésére /molekulakomplexek egyensúlyi állandójának meghatározása spektrofotometriás koncentrációmérés segítségével olyan esetekben, amikor a mérendő extinkciójú sáv beelőlvad egy más sávba/, valamint bonyolult spektrumu anyagok analízisének /pl. indikátor átmeneti színének tanulmányozása, az indikátorexponens meghatározása/.

FÉM-KÉN-VIZ TERNER RENDSZEREK POTENCIÁL-PH EGYEN-
SULYI DIAGRAMJAI 25°, 100° ÉS 200 °C-ON

Bencze Gabriella

József Attila Tudományegyetem, Szeged

Az elektrokémiai potenciál-pH egyensúlyi diagramok növekvő fontosságuk a korrózió elleni védelem kidolgozásában. A szilárd korróziótermékek stabilitási tartományait azért szükséges ismerni, hogy megtudjunk milyen potenciál-pH tartományokban várható olyan szilárd fedőrétegek képződése, amelyek nagymértékben befolyásolhatják, kinetikailag gátolhatják a fémoldódást.

Mivel az olajkutakban 100 °C-ig terjedő, vagy azt meghaladó hőmérséklet is uralkodhat, szükségesnek látszott a 25 °C-ra kidolgozott fém-S-H₂O terner rendszerek potenciál-pH egyensúlyi diagramok magasabb hőmérsékleti tartományokra való kiterjesztése.

Dolgozatomban, kiindulva POUËBAIX és munkatársai által 25 °C-on biner rendszerekre, valamint HORVÁTH és munkatársainak terner rendszerekre kidolgozott potenciál-pH egyensúlyi diagram szerkesztési alapelveiből, ill. CRISS és COBBLE magasabb hőmérsékletre vonatkozó számításából, 3 fémre /Zn, Sn, Mn/ végeztem számításokat.

A diagramokról leolvasható, hogy állandó kénhidrogén koncentráció mellett a hőmérséklet növekedésével a fémszulfidok stabilitási tartománya szélesebb pH skálára terjed ki, másrészt a katódos védelem szempontjából fontos alsó határvonal negatív irányba változik. Ha viszont csökken a kénhidrogén koncentráció akkor csökken a fémszulfidok stabilitási tartománya is.

BENZALDEHID AUTOOXIDÁCIÓJA VANÁDIUM/III/ACETILLACETONÁT

KATALIZÁTOR JELENLÉTÉBEN ECETSAVAS KÖZEGBEN

Deér Aranka

József Attila Tudományegyetem, Szeged

Az oxidációt a benzaldehid fogyasával, illetve monometrikus módszerrel mért oxigénfogyasztással követtük. Az oxidáció közti termék a benzoopersav, amely a jelenlévő vanádium ionokkal reagálva gyököket szolgáltat. A formálkinetikai elemzés során a benzaldehid fogyasának sebességére a következő egyenletet nyertük:

$$\frac{-d[BzH]}{dt} = k[BzH][V^{4+}][BzOOH]^0 [O_2]^0$$

Az oxidáció hőmérsékletfüggéséből mért és számított aktiválási energia $H = 7,77$ kcal/mol volt.

A β -nattollal inhibált reakció indukciós periódussal indult. Az indukciós periódus hossza arányos a β -nattol koncentrációval, amely az oxidációs reakció gyöklánmechanizmus szerinti lefolyására utal.

Megvizsgáltuk a benzoopersavnak, mint az oxidációs reakció közti termékének vanádium/III/acetilacetontál által történő bomlásának kinetikáját. A vanádium a persavval közti komplexet képez, mely monomolekulásan bomlik le:



A külön elvégzett kísérletek szerint a benzoopersav hatására fokozatosan a $V^{3+} \rightarrow V^{4+}$ oxidációs lépések játszódhatnak le, a V^{4+} aktív, a V^{5+} inaktív mind a persavbomlásra, mind pedig a benzaldehid oxidációjára. Másrészt a $V^{4+} + BzH$ lépés nem játszódik le, így az oxidáció iniciálási reakciója a



A stacionárius gyökkoncentrációk feltételét alkalmazva az oxidációra a benzaldehid fogyasának sebességi egyenlete:

$$\frac{-d[BzH]}{dt} = k[BzH][V^{4+}][BzOOH]^{1/2}$$

kifejezésnek adódik, mely megegyezésben van a kísérletileg talált eredményekkel.

INTERMOLEKULÁRIS KÖLCSONHATÁSOK VIZSGÁLATA EPOXI-

GYANTÁK HIG OLDATAIBAN

Dravecz Márta

József Attila Tudományegyetem, Szeged

A szintetikus polimerek előállításával és egyre szélesebb körű felhasználásával erőteljesen megindultak a kutatások a polimerek hig oldatainak vizsgálataival kapcsolatban. Az intenzív és széles körű kutatások ellenére nincs elegendő kísérleti tapasztalat a polimerre nézve hig polimer-oldószer-nem oldószer rendszerek esetében.

Kísérleti munkám során különböző összetételű acetone-dioxán elegyekben vizsgálom az epoxigyanták egyes frakcióit. A méréseket analitikai ultracentrifügával és viszkozimetriás módszerrel végeztem el. A szedimentációs és diffúziós állandók koncentrációfüggéséből meghatározom S_0 valamint D_0 értékeit. Ezen adatok, és a jellemző viszkozitás alapján számításokat végeztem az oldószer-polimer elegyben fellépő intermolekuláris kölcsönhatásokra -- a szolvatációra --, és polimermolekula konformációs jellemzőinek meghatározására vonatkozólag.

A kísérleti eredményekből megállapítható, hogy az oldószeranyag összetételének változtatásával megváltoznak a termodinamikai körülmények, amelyek meghatározzák a polimermolekula konformációs jellemzőinek alakulását.

Theta körülmények között végzett vizsgálatok során lehetővé vált az epoxigyanták perturbálatlan dimenzióinak tanulmányozása is.

FÉMEK PORLASZTÁSA ELEKTROMOS ERŐZÍÓVAL, KÉMIAILAG
HASZNOSITHATÓ FÉMPOROK KÉSZÍTÉSÉRE

Fodor Magdolna és Somlai Mária
József Attila Tudományegyetem, Szeged

Kondenzátorok elektromos kislésékor képződő magas hőmérsék-
letű szikrák néhány μ s alatt elpárologtatják az elektróda anyagát. Ezt a
jelenséget a gépipar fémforgácsolásra használja fel. Az elpárolgás u-
tán képződő 10-40 μ m méretű fémpor anyagában az elektródaként hasz-
nált fémével egyezik meg, így a módszer lehetőséget biztosít kis mére-
tű, nagy tisztaságú fémporok készítésére.

Elektromikroszkóp felvételek alapján meghatároztuk a képződött
fémpor lineáris méreteit, továbbá a fajsúly, a kondenzátor kapacitása
és az elektróda fogyas alapján az egyetlen kislülés alkalmazásával keletkező
fémpor szemcse számát, mely mintegy 10^9 -nek adódott.

Két különböző fémből készült elektródapár esetén fémporkeverékek
és részben ötvözetporok készítésére nyílik lehetőség. Különböző elektró-
dák alkalmazásával nátrium/wolfram, arany/kálium, ezüst/kálium, plati-
na/nátrium, kobalt/alumínium, nikkel/alumínium, réz/cink, fémporkeve-
rékek ill. ötvözetek készítését, a porok méreteinek meghatározását, vala-
mint vázkatalizátorként történő alkalmazhatóságát is tanulmányoztuk.

A fémporok egy része a vizet bontotta, hidroxiddá alakulás közben.
A nikkel/alumínium por pl. redukáló katalizátorként viselkedett.

A mértaegytásra számításokat végeztünk, és megállapítottuk,
hogy a feszültségnövelést a hosszönvelés arányában, az elektromos áram-
erősségnövelést pedig a keresztmetszetnövelés arányában kell alkalmazni.
Elektronikus rezgőkörök segítségével az időegységre eső szikraszámot si-
került növelni.

A fémporok kémiai alkalmazásának lehetőségei további kutatási
lehetőséget biztosítanak.

INDOLVÁZAS INTERMEDIER TERMÉKEK SZINTÉZISE, C-14 JELZÉS
ALKALMAZÁSA A HATÁSMECHANIZMUSOK VIZSGÁLATÁRA

Iglói Katalin
József Attila Tudományegyetem, Szeged

Az indoll-3-acetyl-L-aszparaginsav a növényekben előfordul
mint az indolilecetsav detoxifikáló terméke. Az optimum feletti in-
dolilecetsav jelenléte elősegíti képződését. A jelzett vegyület szin-
tézisével vizsgálni kívánjuk, hogy az indolilecetsavat a növény fel-
szabadítja-e, valamint azt, hogy jelzett aminosav alkalmazása ese-
tén az beépül-e a fehérjék polipeptid-láncába. A hidroximetilén-indol-
glykozid szintézisével a fermentációban előforduló glykozidok indenti-
fikálását és ezen intermedierek metabolizmusát kívánjuk vizsgálni.

Szintetizáltuk a karboxil-jelzett indoll-3-ecetsavat. Inaktív in-
doll-ecetsavval elkészítettük a hidroxil-szuczinimid származékát és
azt kapcsoltuk az aszparaginsav-dibenzilészterrel. A vegyület hidro-
genolízise révén elkészítettük az inaktív indoll-3-acetyl-L-aszpara-
ginsavat. A vegyület u. v. spektrum alapján és kromatográfiásan azono-
sítottuk a növényekben található anyaggal. Sikertült a hidroxil-metilén-
indol egyszerű szintézisét megvalósítani indol és dimetilformamid
reakciója révén, majd a képződő indoll-3-aldehid nátriumborohidri-
des redukciójával. Utóbbi vegyület kapcsolása a tetra-acetyl-alfa-
brom-glykopiranozával majd a képződött vegyület deacetylizése ered-
ményezi az indoll-3-metilénoxi-glykozidot.

PONT- ÉS VONALSZERŰ AGITÁTOROK HASZNOSÍTÁSA FIZIKAI ÉS
KÉMIAI MŰVELETEKBEN

Katona Sarolta

József Attila Tudományegyetem, Szeged

A JATE Alkalmazott Kémiai Intézetben foglalkoztunk a fizikai és kémiai folyamatok specifikus felhlemöveléssel történő intenzifikálásával, valamint a szakaszos technológiák folyamatosításával.

Az intézetben kialakított intenzifikáló eszközök egyik csoportját képezik a pont- és vonalszerű agitátorok. Vonalszerű agitátorként hatnak a forgó kefe elemi szálai; a rendszerbe bevitt enizodimenziós homokszemcsék, a felületi érdességek pedig pontszerű agitátorként működnek. Ezek az agitátorok folyadék- és gőzfázisban, illetve heterogén fázisu fluidumban nagy sebességgel mozgatva nyomás- és sebességgradienseket hoznak létre, mikroörvényeket okoznak, amivel nagymértékben megnövelik a diszpergáló hatást.

Az elv hasznosítására új készülék-családot fejlesztettünk ki. A forgó kefes berendezések a kefe és a reaktor fala közti távolságtól függően két változatban készíthetők el: filmreaktor és nem filmreaktor. A forgó kefes filmreaktorok határesetét képezik a sík-sík felületi reaktorok, a korong- és henger-reaktorok.

A készülékekkel fizikai és kémiai műveleteket végeztem: szuszpenzió, emulgeálom, extrahálom. Folyamatosan állítottam elő szappant és organofilizált agyagásványokat, mely utóbbinak a minősége lényegesen jobb a szakaszos technológiával készült gyári termékénél.

Nagy előnyt jelent a homogén reakciókörülmény biztosítása, melynek következtében lecsökken a mellékreakciók száma és a melléktermékek mennyisége. A berendezések kis térfogatban nagy kapacitással működhetnek, igen nagyon alkalmasak szakaszos technológiák gyors folyamatosítására. Néhány közülük már üzemi méretben is működik.

A BENZALDEHID AUTOXIDÁCIÓJÁNAK MECHANIZMUSA KOBALT/II/-
ACETÁT KATALIZÁTOR JELENLÉTÉBEN ECETSAVVÁS ÉS BENZOLOS
KÖZEGBEN

Kiricsi Imre

József Attila Tudományegyetem, Szeged

Megvizsgáltuk a benzaldehyd oxidáció sebességének függését a reaktánsok koncentrációjától. Az oxidáció előrehaladását az oxigén mérésével követtük.

A benzaldehyd fogyás sebességére a formál kinetikai elemzés során acettsavban

$$-\frac{d[\text{BzH}]}{dt} = k [\text{CoAc}_2\text{OH}]^{1/2} [\text{BzH}] [\text{BzOOH}]^{1/2}$$

sebességi egyenletet nyertük, míg benzolban

$$-\frac{d[\text{BzH}]}{dt} = k [\text{CoAc}_2\text{OH}] [\text{BzH}] [\text{BzOOH}]^{1/2}$$

kifejezéssel volt leírható az oxidáció sebessége.

A benzoepersav csak a gyorsulási periódusban volt hatással az oxidáció sebességére.

Lehetséges iniciálási reakcióként tanulmányoztuk a kobalti ionnak a benzaldehyddel történő redukcióját, ami ecetsavban kis sebességgel megy végbe, míg ugyanez a reakció benzolban nem játszódik le mérhető sebességgel.

Az iniciálás reakciónak a közti termék benzoepersavnak a katalizátorral való lebomlása bizonyult.

E reakció a kinetikai vizsgálatok szerint ecetsavban:



míg benzolban



egyenletekkel adható meg.

A mérések során nyert aktiválási energia értékekből a folyamat energetikai jellemzése volt megadható.

HUMINSAVAK ÉS FÉMNUMÁTOK SZERKEZETÉNEK VIZSGÁLATA

Lovas Julia

József Attila Tudományegyetem, Szeged

Az utóbbi évek kutatási eredményei bizonyították, hogy különböző alapanyagokból /szenek, tőzeg, talaj, stb./ kinyerhető huminsavak sok irányban felhasználhatók. A különböző eredetű huminsavak egymáshoz viszonyítva sok szempontból eltérnek, fizikai és kémiai tulajdonságaik arról tanuskodnak, hogy nagyszámu különböző molekulasúlyú részecské keverékéből állnak.

Vizsgálataim során különböző eredetű huminsavak és fémhumátok molekulasúlyát hátroztam meg ultracentrifugás módszerrel. Vizsgáltam továbbá ezen minták aggregációs állapotát a pH és az idő függvényében. Kiszámítottam az ultracentrifugás vizsgálati eredményekből ezen minták néhány morfológiai paramétereit. Ezen vizsgálatok azt bizonyították, hogy a pH változása döntő jelentőséggel bír a huminsavak szerkezeté szempontjából. Alacsonyabb pH értékeknél molekula-aggregátumok vannak jelen az oldatban, magasabb pH értékeknél ezek az aggregátumok felbomlanak.

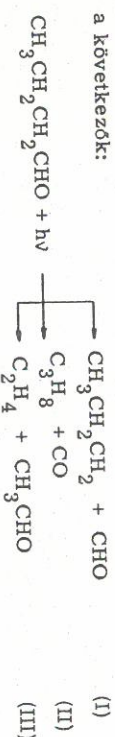
Vizsgáltaim továbbá különböző fémionoknak huminsavakra gyakorolt hatását, valamint ezen elektrolitok koncentrációjának és a koagulációs idő függésének alakulását Fe/II/ és Fe/III/ ionok esetében. Az eredmények arra engednek következtetni, hogy az ionok minősége és töltése jelentősen befolyásolja a molekula szerkezetének alakulását.

ENERGIATRANSZFER FOLYAMATOK A n-BUTIRALDEHID OLDATFÁZISBAN VÉGZETT FOTOLIZISÉNÉL

Nacsa Ágnes

József Attila Tudományegyetem, Szeged

A n-butiraldehid fotolízisét izo-oktános oldatban, cis-piperilén (cis-1,3-pentadién) jelenlétében illetve távollétében, szobahőmérsékleten, 3130 Å hullámhossznál vizsgáltuk. Piperilén távollétében a fotolízis fő termékei, amelyek primer és szekunder reakciók révén keletkeznek, a szénmonoxid, propán, etilén és acetaldehid, kisebb mennyiségben metán, etán, propilén, bután és n-hexán keletkezik. Az irodalmi adatok és vizsgálataink eredményei szerint a főbb primer fotokémiai folyamatok a következők:



Az (I) és a (III) primer folyamat jelentős, míg a (II) folyamat csak kis szerepet játszik a fotolízisben. 3130 Å-nél az elbomlás mellett polimerizáció is végbemegy.

Piperilén jelenlétében a gerjesztett triplet n-butiraldehid molekula-król energiatranszfer megy végbe a piperilén molekulák felé, ezért a triplett aldehid molekulákból kinduló kémiai átalakulások visszasszorulnak piperilén hatására.

Megállapítottuk, hogy az (I) primer folyamat a triplett állapotból indul ki. A (III) folyamatért is túlyomórészt a triplett állapot a felelős.

Az energiatranszfer révén keletkezett trans-piperilén koncentrációját meghatározva kiszámítottuk a triplett állapot képződésének kvantum-határfaktát, amelyre 0,87-et kaptunk. Ez is azt mutatja, hogy a triplett állapotnak nagy szerepe van a n-butiraldehid fotolízisében vizsgálataink körülményei között.

Felváztuk a vizsgált rendszerben végbememő fotofizikai és foto-kémiai folyamatok sémáját.

FOLYAMATOS KORROZÍÓSEBESSÉG-MEGHATÁROZÓ MÉRŐMÓD- SZEREK ALKALMAZHATÓSÁGÁNAK KÍSÉRLETI VIZSGÁLATAI

Olár Péter

József Attila Tudományegyetem, Szeged

Egy adott üzemi berendezés korrozíójának folyamatos ellenőrzése

az ipar egyik fontos problémája. A lejátszódó elhasználódási folyamat -- az esetek túlnyomó többségében -- elektrókémiailag jelleget. Ezen korrozív, elvileg a polarizációs ellenállás mérése alapján folyamatosan meghatározható.

Dolgozatomban a polarizációs ellenállás mérése alapján működő, az ipari korrozíós folyamatok kontinuális mérésére szolgáló két mérőmódszer különböző körülmények között szolgáltatott eredményeinek megbízhatóságát vizsgáltam. A polarizációs admittancia, valamint a váltóáramu impulzusok segítségével meghatározott polarizációs ellenállás értékeit mértem, különböző mértékben korrozív közegekben. Ugyanakkor a súlyvesztéséből, valamint az oldott fém mennyiség analitikai uton való meghatározásával megállapítottam a korrozíó sebességét.

A kétféle uton kapott értékek összehasonlítása után megállapítható volt:

a/ A polarizációs admittanciát mérő eljárás, a módszer jellegéből adódó hibák miatt /egyenáramu polarizáció/ csak rövidebb ideig tartó mérések során ad megbízható értékeket.

b/ A váltóáramu impulzusokkal működő módszer 150 kΩ cm-nél nagyobb ellenállású elektrolitokban nem alkalmazható.

A kapcsolódó irodalom alapján, egy potenciosztatikus impulzusokkal működő mérőeljárás alkalmazhatóságával kapcsolatos alapméréseket is végeztünk. Az eddigi kísérleti eredmények azt mutatják, hogy az előbbi két mérőmódszer hátrányai így részben kiküszöbölhetők.

SZILIKÁTÁSVÁNYOK FELÜLETÉNEK MÓDOSÍTÁSA ÉS AZ ORGANOFIL TERMÉKEK VIZSGÁLATAI

Tóth Irén

József Attila Tudományegyetem, Szeged

Olajbázisú furóiszapokban a gyakorlatban organofil bentonitot alkalmaznak. Az eddigi furóiszap típusok módosítása és új típusok előállítása mind gazdasági, mind pedig tudományos-technikai szempontból fontos probléma. Ezért látszott célszerűnek különböző szerkezeti szilikát- és agyagásványok vizsgálata az olajipari alkalmazhatóság szempontjából.

Vizsgálataim során cetil-piridinium-kloriddal növekvő mértékben kezeltem az illit, attapulgit, paligorzskit, allevardit és krizotil ásványok felületét. Az organofilizálást az agyagásványok hig, vízes szuszpenziójában végeztem. A voluminózus csapadékok alkotó organofil termék elkülönítése után a szűrletből az egyensúlyi koncentrációt Na-lauril-szulfáttal történő kétfázisú titrálással határoztam meg és adszorpcióis izotermákat vettem fel. Továbbiakban vizsgáltam az organofil termék ülepedési és reológiai sajátosságait. Különböző diszperziós közegekben -- benzol, aceton és gázolaj -- szuszpendáltam és mértem az üledekek térfogatát. A hig szuszpenziók belső sűrűdését Ostwald-féle kapilláris viszkoziméterben határoztam meg.

A kísérleti eredmények azt mutatják, hogy az agyagásványok előtér szerkezetüknek megfelelően mind a szerves kationfelületel mind a késztérkép jóságának szempontjából jól definiált különbséget mutatnak. Az általam vizsgált szilikátásványok közül néhány minta tulajdonságai arra mutatnak, hogy további vizsgálatuk lenne célszerű olajipari felhasználhatóságuk szempontjából.

NÉHÁNY NITRO- ÉS NITROZO-PRIMIDIN VAS(II)-HIDROXIDOS
REDUKCIÓJA ÉS MEGHATÁROZÁSA

Varga Ilona

József Attila Tudományegyetem, Szeged

A pirimidin nitro- és nitrozoszármazékainak vas(II)-hidroxidos redukcióját tanulmányozva azt tapasztaltuk, hogy a 2, 4, 6-trihidroxil-5-nitro-pirimidin (5-nitro-barbitursav) esetében a reakció nem a szokásos 6, hanem 3, a megfelelő nitrozoszármazékánál pedig nem 4, hanem 1 elektron felvételével játszódik le. A nitrozo-barbitursavval izomer violursav viszont az alkalmazott merkurometriás titrálás szerint 2 elektron felvételével redukálódott. Ugyanakkor a 2, 4-dihidroxil-5-nitro-pirimidin (5-nitro-uracil) redukciójához 6 ekvivalens vas(II)-hidroxid használódott el.

A barbitursav-származékok redukcióját úgy értelmeztük, hogy az 4-, ill. 2-elektronos reakcióban hidroxil-amin-származékhoz vezet, amelyet azonban az elegy megsavanyítása után a vas(III)ionok oxidálnak. Ehhez az oxidációhoz ugyan szintén 2 ekvivalens oxidálószer lenne szükséges, azonban az adott kísérleti körülmények mellett, a keletkező nitro-származékok a még változatlan hidroxil-amin-származékkal kondenzációs reakcióba lép azoxivegyület keletkezése közben.

A violursav redukciójában képződő iminoszármazék részben tovább redukálódik aminná, részben azonban a már kialakult aminnal Schiff-bázis keletkezése közben reagál. Az aminoszármazék az elegy megsavanyítása után hidroxil-aminná, majd nitrozoszármazékká oxidálódik, illetve a két utóbbi termékből ezutal is kialakul az azoxivegyület.

A redukciós termék mindhárom esetben azonos u. v. spektrumot mutat, amelyet a 3 vegyület redukciójában egyaránt fellépő hidroxilamin-származékok szolgáltatnak.

A nitro-uracil és a barbitursav-származékok eltérő viselkedését az utóbbiak 4-es számtomjához kapcsolódó OH-csoport és a nitrocsoport között kialakuló H-hidkötés okozza.

SZOMSZÉDCSOPORT RÉSZVÉTEL TANULMÁNYOZÁSA A 16-HID-
ROXIMETIL-17-HIDROXI SZTEROIDOK SORÁBAN

Vass András

József Attila Tudományegyetem, Szeged

A 16-formil-androszt-5-én-3 β -ol-17-on komplex fémhidrikkel redukálva a 16-hidroxiacetil-17-hidroxi izomereket szolgáltatja. A redukció során főleg a 16 α , és 16 β -hidroximetil-androszt-5-én-3 β , 17 β -diol (I, II) keletkezik, kisebb mennyiségben a 16 β -hidroximetil-androszt-5-én-3 β -17 α -diol (III). A hiányzó negyedik, 16 α -hidroximetil-androszt-5-én-3 β , 17 α -diol (IV) előállítását a 16 α -acetoximetil-androszt-5-én-3 β , 17 β -diol-3-acetát, 17-p. toluolszulfonát vizes ecetsavban történő acetolizálásával tudtuk megvalósítani. A választott kísérleti feltételek mellett ez esetben egy (AcO-6) általános szimbólummal jellemezhető szomszédcsoport részvétel játszódott le. A szomszédcsoport részvétel közötti termékeként feltételezett acetoxónium iont ortóészter formában tudtuk izolálni.

A négy izomer (I, II, III, IV) triacetátja lúgos Al₂O₃ oszlopon szelektív dezacetilezési reakciót mutatott. A cisz elrendeződésű 16, 17 funkcióscsoportok esetében (II, IV) a primer acetoxi csoport dezacetilezésével diacetátokhoz jutottunk, amelyek acilvándorlással és újabb dezacetilezéssel monoacetátokhoz vezettek. A transz elrendeződésű 16, 17 funkcióscsoportok esetében (I, III) ezzel szemben csak a primer acetoxi csoport dezacetilezése játszódott le, a másodlagos acilvándorlás kimaradt.

Az izomerek (I, II, III, IV) vegyes p. toluolszulfonsav-ecetsav észterrelvel összehasonlítható jellegű gyűrűzárási reakciókat végeztünk.

Eu/III/EDTE KOMPLEX ÉS Er/III/ IONOK KÖZÖTTI KICSERÉLŐ- DÉSI REAKCIÓ KINETIKAI VIZSGÁLATA

Boross Lajos

Kossuth Lajos Tudományegyetem, Debrecen

A három pozitív töltésű ionok EDTE komplexének a kicserélődési reakciói semleges és gyengén savas közegben általában lassan folynak le. Az Eu/III/EDTE komplexből a központi ionokat az Er/III/ ionok kiszorítják, mivel EDTE komplexük stabilitási állandója két nagyságrenddel nagyobb az Eu/III/EDTE komplexénél. A kicserélődési reakció lefolyása spektrofotometriás módszerrel követhető.

A reakció sebessége egyenesen arányos az EuEDTE komplexek és a H⁺ ionok koncentrációjával, míg az Er₃³⁺ ionok koncentrációjától független. Ez arra mutat, hogy a reakció disszociációs mechanizmus szerint folyik le és a folyamatot a H⁺ ionok katalizálják. A H⁺ ionok katalizáló hatása azzal értelmezhető, hogy az EuEDTE komplex disszociációjának sebességét a keletkező protonált HEuEDTE komplexek disszociációjának sebessége határozza meg. A kicserélődési reakció kinetikai egyenlete a következő:

$$\frac{d[EuEDTE]}{dt} = k [EuEDTE] \cdot [H^+]$$

A k sebességi állandók értéke 12, 18, 25, 30, 35 és 40 °C-on 1,04 · 10⁴, 1,43 · 10⁴, 1,35 · 10⁴, 2,72 · 10⁴ és 3,85 · 10⁴, a reakció aktiválási energia értéke 9,2 kcal/mol.

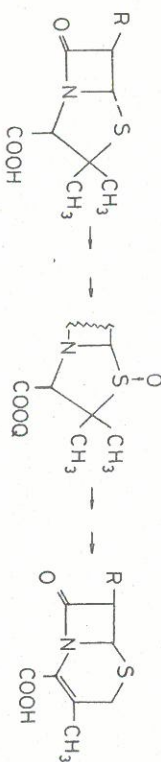
Az EuEDTE komplex szerkezetére vonatkozóan ismert az irodalomban egy olyan feltevés, hogy azok két, egyvel eltérő számú vízmolekulát tartalmazó izomer alakban léteznek. Az egyik izomer magasabb, a másik alacsonyabb hőmérsékleten stabilis. A méréseink során kapott sebességi állandóknak a hőmérséklet függvényében tapasztalt változása nem mutat az izomer komplexek létezésére.

PENICILLIN GYÜRÜBŐVÜLTÉSI REAKCIÓI; CEPHALOSPORIN ANTIBIOTIKUMOK ELŐÁLLÍTÁSA

Gunda Tamás

Kossuth Lajos Tudományegyetem, Debrecen

A penicillin és cephalosporin típusú antibiotikumok közötti szerkezeti hasonlóság lehetővé teszi az utóbbiak előállítását egy gyűrűtágulással egybekötött átrendeződési reakcióval. A gyűrűtágítás, mechanisztikai megfontolások alapján, penicillin-szulfoxid észterekből hajtható végre.



Az átalakulás mechanizmusát a keletkező melléktermékek szerkezete, valamint fizikai-kémiai vizsgálatok alapján három részolyamat jellemzi: először a penicillin-szulfoxid-ból egy szulfén-sav intermedier keletkezik, amelyből egy nem klasszikus karbonium iont tartalmazó intermedieren keresztül alakul ki a hatos gyűrű. Ebből fragmentációs vagy eliminációs uton keletkezik a kettős kötést tartalmazó végtermék.

A penicillin-szulfoxidok előállítása organikus vagy inorganikus persavakkal történt, majd ezt követő különböző észteressítési módokkal kaptam a V-penicillin-szulfoxid metil-, triklóretil- és para-nitrobenzil észterét. E vegyületekből a gyűrűtágítási magas hőmérsékleten, sav és bázis együttes katalizáló hatásával sikerült végrehajtani. A különböző savak és bázisok variálásával sikerült találni egy jó hozamu átalakítási eljárást.

6-OXO-MORFIN ALKALOIDOK SCHMIDT ÉS BECKMANN ÁT-
RENDEZŐDÉSÉNEK TANULMÁNYOZÁSA

Jakab Dániel

Kossuth Lajos Tudományegyetem, Debrecen

A problémával kapcsolatos vizsgálataink célja C-homo-aza származékok előállítására a morfin alkaloidok területén. A dihidrokodeinonból és a dihidromorfinonból a Schmidt reakció körülményei között dolgozva C-homo-6a-aza-dihidrokodeinont kaptunk. /Tömeg, IR, PMR spektromok (A dihidrokodeinon-oxim Beckmann átrendezése viszont C-homo-6-aza-dihidrokodein-6a-on-t eredményezett.) IR, PMR/

Ezen tapasztalat értelmezéséhez összehasonlítottuk a dihidroretahon /felhírt dihidroretahon gyűrűs szerkezet/ Schmidt és Beckmann átrendeződését. Mivel a két reakció típus az utóbbi esetben azonos terméket adott, /a dihidroretahon-oxim Beckmann átrendeződése ismert az irodalomból/ fel lehet tételteni, hogy a dihidrokodeinon Schmidt átrendeződésének a Beckmann átrendeződés irányától eltérő lefutását az irodalomban általában használt diazo-imin típusu intermediertől eltérő gyűrűs szerkezetű intermediertől kialakulási lehetőségével magyarázhatjuk. Ugyanis az intakt C₄-O-C₅ éterhid miatt létrejöhet egy dihidro-1, 2, 3-oxa-diazol tautomer forma, amely bár nem szídon típusu, de stabilizálhatja a C₅-C₆ kötését, így a C₆-C₇ kötés hasad fel.

Ezen feltételezésünket erősíti meg az is, hogy a 14-hidroxi-dihidrokodeinon Schmidt átrendeződésével a várt 14-hidroxi-C-homo-6a-aza-dihidrokodeinont kaptuk. /IR, PMR/

GYŰRÜZÁRÁSI KISÉRLETEK AZ 1-AMINO-ADAMANTÁN
SZÉNSAVSZÁRMAZÉKAI KÖRÉBEN

Jászberényi Csaba

Kossuth Lajos Tudományegyetem, Debrecen

Az 1-amino-adamantán influenza-vírus ellenes hatásának felismerése óta igen sok származékát állították elő azzal a céllal, hogy hasonló hatásu, vagy hatásosabb, és kevésbé toxikus vegyületeket nyerjenek. Ezek között a vegyületek között szerepelnek szén-savszármazékok is. Munkánk között az 1-amino-adamantán szén-savszármazékait választottuk az irodalomból ismert néhány gyűrűzárás-típus kipróbálására. Az 1-amino-adamantán szén-savszármazékaihoz az alapvegyületből a Kaluza-szintézis analógiájára előállított 1-adamantán-izotiocianát reakcióival jutottunk el.

Célszerűnek mutatkozott az 1-adamantán-izotiocianátot különböző karbonsav-hidrazidokkal reagáltatni, mivel így gyűrűzárási kísérleteink egyik alapvegyület-típusához, 4-adamantán-1/-1-aciil-tioszemikarbazidokhoz juthattunk el. Ezzel a vegyület-típussal többféle gyűrűzárás valószínűsíthető meg különböző ágensek hatására, és ezek eredményeként szubsztituált 1, 2, 4-triazolok, 1, 3, 4-tiadiazolok és 1, 3, 4-oxadiazolok keletkeznek. Ezeknek a gyűrűzárási kísérleteknek nem csak az volt a célja, hogy irodalmi analógiák alapján az irodalomban nem szereplő adamantán-vegyületekhez jussunk el. Néhány szerző a különböző tioszemikarbazonok antitvirális aktivitását azok 1, 2, 4-triazol származékokká alakulásával, illetve ennek lehetőségével magyarázza. Az ilyen irányú átalakítás lehetsége régen ismert tioszemikarbazidok esetében, és használatos volt a vírus-ellenes anyagok szintézisére. Hasonlóan érdekes a model-vegyület gyűrűzárása 1, 3, 4-tiadiazolokká, mert sok esetben ennek tulajdonítják egyes vegyületek vírus-ellenes aktivitását, de más farmakológiai hatásokat is.

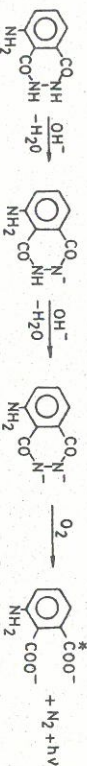
Ezeket a típusokon kívüli megfigyelteink egy olyan intramolekuláris gyűrűzárást is, amelyhez hasonlóit jelenleg az irodalomban nem ismerünk. Az ennek során keletkezett vegyület szerkezetének igazolásához további vizsgálatok szükségesek.

A LUMINOL KEMILUMINESZCENCIAJA

Jóó Ferenc

Kossuth Lajos Tudományegyetem, Debrecen

A luminol /5-amino-fálsavhidrazid/ alkálikus oxidációját intenzív fénykibocsátás kíséri; a reakció kvantumhatásfoka néhány százalék. A reakció:



White és munkatársai, valamint saját vizsgálataink szerint a reakció 30 molszázalék vizet tartalmazó dimetil-szulf-oxidban oxigénre nézve szigoruan elsőrendű. Ez azt jelzi, hogy az oxigén ebben a rendszerben a kemilumineszcenciát nem oltja ki. Ha az oldószer 20 tff% etanolt tartalmazó DMSO, az intenzitás nem-lineárisan függ az alkalmazott gázkelety O₂ koncentrációjától. A következő mechanizmus alkalmas a jelenség értelmezésére:

A luminol dianion /L²⁻/ az oxigénnel reverzibilis módon egy átmeneti terméket /L₂²⁻/ alkot, melynek irreverzibilis bomlása szolgáltatja az emitter 3-amino-ftalát aniont. Az előegyensúlyos reakciók átkalános kinetikai kezelésének megfelelően a következő sebességi egyenletet vezetjük le:

$$I = Q k \frac{1}{\Theta} [L]_t \frac{K [O_2]}{1 + K [O_2]}$$

ahol egy adott luminol koncentráció mellett Q, k, Θ , K konstansok, [O₂] pedig a kérdéses oxigénkoncentráció. Megvizsgáltuk a többi reaktáns koncentráció-változásának hatását is.

Kalibrációs görbe segítségével a reakció alapján gázkeletyek O₂ koncentrációja kb. 2 % pontossággal meghatározható.

Egy feltűnő közléssel ellentétben azt találjuk, hogy 2 tff% viztartalmu DMSO-ban oldott luminol kemilumineszkálását kis mennyiségű fluorezcsein nem növeli 500-szorosra; az únabszorpció megnövekedése miatt a kisugárzott fény intenzitása jelentősen csökken.

A jelenség igen alkalmas a kémiai lumineszcencia jelenségének bemutatására.

ACÉL ÖTVÖZETEK EMISSZIÓS SZINKÉPELEMZÉSE SORÁN FEL-
LÉPŐ HARMADIK ELEMHATÁS CSÖKKENTÉSI LEHETŐSÉGÉNEK VIZS-
GÁLATA

Kádas Miklós

Kossuth Lajos Tudományegyetem, Debrecen

Az emissziós szinképelemzési eljárásokat sokoldalúságuk és gyorsaságuk miatt a kutatásban és az iparban igen elterjedten alkalmazzák. A szinképelemzés egyik fontos felhasználási területe az acélelemzés. A különböző összetételű acélok egy-egy komponensének változásával spektrográfias meghatározás esetén, a meghatározandó elem reális és látszólagos koncentrációja között lényeges eltérés mérhető. Ez az eltérés a harmadik elemhatásból adódik. Méréseink során az acélok spektrográfias analízisének fellépő harmadik elemhatás csökkentési lehetőségét vizsgáltuk. A gerjesztési paraméterek megváltoztatásával kívántuk elérni a harmadik elemhatás csökkenését.

Ellenelektrod anyagként kipróbáltuk a szenet, rezet és ezüstöt, közben minden elektrod esetében változtattuk a gerjesztési energiasűrűséget, valamint az elektrodok távolságát.

A fenti ellenelektrod anyagokkal nem értük el a kívánt hatást, viszont ezekből a kísérletekből egyértelműen megállapítható volt, hogy az elektrod távolság és a gerjesztési energiasűrűség növelésével csökken az elemek közötti hatás.

Ellenelektrod anyagként megvizsgáltuk a vas alkalmazási lehetőségét. Ez azért látszott előnyösnek, mert a vas mennyisége megnő a plazmában és ez hígítja az ötvöző plazmabeli koncentrációját, azaz csökken a harmadik elemhatás. Továbbá olyan nagy energiasűrűséget biztosítottunk a megfelelő elektrodalak kiképezésével, amelyet az eddigi szikragerjesztéses eljárások nem tudtak biztosítani.

A kidolgozott módszernél 20 % Cr, 20 % W és 20 % körül a Mn nem zavarta a Si kvantitatív meghatározást. A nikkel viszont már 3 % fölött zavart okozott.

A CU/II/-HISZTIDIN RENDSZER EGYENSULYI VIZSGÁLATA

Kiss Tamás

Kossuth Lajos Tudományegyetem, Debrecen

A Cu/II/-nek hisztidinnel képzett komplexei nagy stabilitásnak,

így már alacsony pH-n képződnek, emellett a lehetőség nyílik protonált komplexek képződésére. Amennyiben a protonálódási és komplexképződési folyamatok egyidejűleg, azonos pH intervallumban játszódnak le, egyszerűen több, ismeretlen állapotú részecskével kell számolnunk.

Munkám célja a rendszerben létező összes részecske és azok stabilitási állapotjának a meghatározása volt. pH-metriás méréseimet 25^o-on, 0,05 M/KCl/ ionerősség mellett végeztem.

Az eredmények értékelése egy, az irodalomban leírt grafikus módszerrel nem sikerült. Számítógépes eljárás adott jó eredményt. Megállapítottam, hogy az általában vizsgált pH tartományban /3D_H<math><6</math>/ CuA, CuHA, CuAHA, CuA₂ komplex fajták vannak jelen. Az egyes komplexek-re kapott stabilitási állapotok

$$\log \beta_{CuA} : 10,23 ; \quad \log \beta_{CuHA} : 14,05 ;$$

$$\log \beta_{CuA_2} : 17,98 ; \quad \log \beta_{CuAHA} : 23,72 ;$$

elég jó egyezésben vannak más, az irodalomban közölt értékekkel. Vizsgálatam szerint, az egyes szerzők által említett Cu/HA/₂ részecske számottevő koncentrációban nincs jelen.

A keletkezett komplexek szerkezetére vonatkozólag többféle, egymásnak ellentmondó nézet ismeretes. A hisztidin, mint potenciálisan háromfogu ligandum a Cu/II/ ionhoz, az imidazol csoport N atomján, az aminosav rész karboxil csoportjának O atomján és aminos csoportjának N atomján keresztüli kapcsolódhat. Nem eldöntött, hogy MA, MA₂ típusu komplexekben mindhárom koordinációs hely beikt-e, és így hatos koordinációjú-e a Cu/II/ a komplex torzult oktaéderes szerkezetével, vagy csupán sik négyzetes szerkezet alakul ki, két koordinációs hely beiktésével.

Ezen szerkezeti problémákat csupán egyensúlyi méréseim alapján eldönteni nem lehet.

AZ MAB TÍPUSU VEGETES KOMPLEXEK STABILITÁSI ÁLLANDÓI PH-METRIÁS MEGHATÁROZÁSÁNAK OPTIMÁLIS FELTÉTELEI

Posta József

Kossuth Lajos Tudományegyetem, Debrecen

E munka célja az volt, hogy az MAB típusu vegetes komplexek pH-metriás vizsgálatánál megállapítsuk azokat az optimális kísérleti körülményeket, amelyek mellett a stabilitási állandó / β_{MAB} / a legnagyobb pontossággal határozható meg. Ennek keretében mindenekeletti a rendelkezésre álló pH-metriás módszerek közül kiválasztottuk azt, amely a legpontosabb állandót szolgáltatja. Foglalkoztunk továbbá a legkérdéssel, hogy milyen C_{M'}, C_A, C_B arány mellett kaphatók a legmegfelelőbb eredmények.

A négy titrálási módszer, amit vizsgáltunk a következő: 1. Fémot, A és B ligandumot tart. oldatot Inggal titráljuk. 2. A fém és A ligandum oldatát titráljuk B ligandum Inggos oldatával. 3. Fémot és B ligandumot tartalmazó oldatot titráljuk az A ligandum Inggos oldatával. 4. A fém oldatát titráljuk az A és B ligandum keverékének Inggos oldatával.

Úgy találtuk, hogy a 2. és 3. módszer a legpontosabb, mert ebben az esetben a vegetes-komplex kis pH-tartományban kialakul. Így a pH-ban elkövetett hiba ennél a módszernél a legkisebb.

A továbbiakban gépi számítási eljárást dolgoztunk ki, mely segítségével azt vizsgáltuk meg, hogy a ml-ben és a pH-ban elkövetett hiba milyen fém-ligandum arány mellett okozza a β_{MAB} értékében a legkisebb hibát.

Az MAB típusu komplex képződésének sztoichiometriai szempontból az 1:1:1 arány alkalmazása látszana a legcélszerűbbnek. A mérési adatok megadott hibájának a β_{MAB} -re gyakorolt hatása szempontjából azonban ettől eltérő arány a legkedvezőbb. Ennek megfelelően megállapítottuk, hogy a maximális pontossággal olyan koncentráció arányok mellett határozható meg, ahol a C_{M'}, C_A, C_B 1:1:1 arányhoz képest azon komplexképző ligandum van feleslegben, amellyel az adott fém magasabb pH-tartományban képez MX₂ típusu törzskomplexet.

KISÉRLETÉK 3-SZUBSTITUÁLT KROMONOK ELŐÁLLÍTÁSÁRA

Szabó Gabriella

Kossuth Lajos Tudományegyetem, Debrecen

Munkám célja az irodalomból még nem ismert 3-fenoxi- és 3-tiofenoxi-kromonok /III-IV/ előállítása.

A szintézis vázlatja:

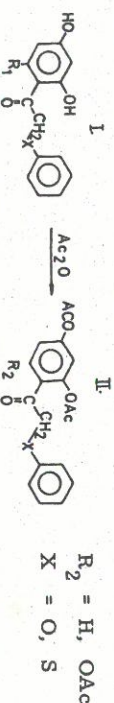
1. 2-fenoxi-o-hidroxi-acetofenonok /I/ előállítása Hoesch-szintézissel:

ahol $R_1 = H, OH$

$X = O, S$

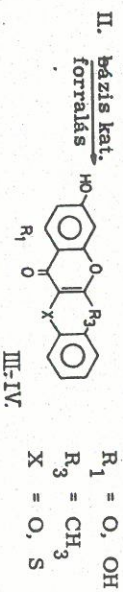
2. Gyűrűzárás kromonokká:

2.1.1. Fenolacetátok előállítása:



Ha $R_1 = OH$, illetve $X = S$ akkor erős az enolacetát-képzési hajlam.

2.1.2. Fenolacetátok Baker-Venkataraman átrendeződése kromonokká:

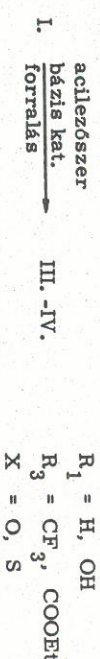


$R_1 = O, OH$

$R_2 = H, OAc$

$X = O, S$

2.2 Közvetlen gyűrűzárás Kostanecki-Robinson acilezéssel:



$R_1 = H, OH$

$R_2 = CF_3, COOEt$

$X = O, S$

A szintézis valamennyi lépését sikeresebben oldottam meg $X = O$, mint $X = S$ esetén. A két gyűrűzárási mód közül a Baker-Venkataraman átrendeződéskor célszerű, ha $R_3 = CH_3$. Ha $R_3 = CF_3$ ill. $COOEt$, akkor az acilszármarékok nagy reakcióképessége miatt a Kostanecki-Robinson acilezés célszerű.

POLISZTIROLSZULFONSAV GYANTÁN VÉGBEMENŐ IONCSEREFOLYAMATOK EGYENSÚLYI VISZONYAINAK TANULMÁNYOZÁSA RÁDIOAKTÍV NYOMJELZÉS MÓDSZERREL

Török Ernő

Kossuth Lajos Tudományegyetem, Debrecen

Célunk volt fém-ionok egyensúlyi eloszlási viszonyainak tanulmányozása Amberlite IR-120 PSS gyantán.

Az $Amb-Cs^+ + Me^+$ reakció egyensúlyi eloszlási viszonyait vizsgálva és az adszorpció izotermák elvét alkalmazva azt tapasztaltuk, hogy az izotermák elhajlanak. Az izotermák kezdeti szakaszából számított aktív centrumszám értékek, a következő sorrendben változnak:



A hajló szakasz után, a görbétől számított aktív centrumszám érték jó közelítéssel a gyanta kapacitásával egyezik.

Az $Amb-Pb^+ + Me^{n+}$ reakció egyensúlyi eloszlási viszonyait vizsgálva, szintén azt tapasztaltuk, hogy az izotermák hajlanak, az izotermák kezdeti szakaszából számított aktív centrumszám értékek a következő sorrendben változnak:



A hajló szakasz után számítható aktív centrumszám értékek ebben az esetben is jó közelítéssel a gyanta kapacitásával egyeznek.

Az egyensúlyi eloszlási viszonyok változását a hőmérséklettel, az $Amb-Cs^+ + Me^+$ reakcióknál vizsgáltuk. A folyamatra egyaránt alkalmaztuk a tuk a tömeghatás törvényének elvét és az adszorpció elvét.

Ha a folyamatra az adszorpció izotermák elvét alkalmaztuk, azt tapasztaltuk, hogy a hőmérséklet növekedésével csökken a fémionokra jellemző aktív centrumszám és oldékonyság érték.

A grafikus uton meghatározott kötésienergia értékeket és a folyamatot kísérő entalpiaváltozás értékeit az alábbi adatok tartalmazzák:

Kötésienergia értékek:

$Cs - H = 1650 \text{ cal/mol}$

$Cs - Li = 1040 \text{ cal/mol}$

$Cs - K = 2150 \text{ cal/mol}$

$Cs - Rb = 2190 \text{ cal/mol}$

Entalpiaváltozás értékek:

$Cs - H = 1600 \text{ cal/mol}$

$Cs - Li = 1700 \text{ cal/mol}$

$Cs - K = 1200 \text{ cal/mol}$

$Cs - Rb = 950 \text{ cal/mol}$

A méréseink alapján meghatározott energiáértékek, módot adnak az adszorpció elv és a tömeghatás törvényét alkalmazó elv összehasonlítására.

FOLYADÉKOK VIZSGÁLATA ULTRAHANGGAL

Antal József

Veszprémi Vegyipari Egyetem, Veszprém

Az anyagok roncsolásmentes vizsgálatának egyik jelentős területe az ultrahangos mérési módszer. A folyadékok vizsgálatára, vagy a terjedési sebesség, vagy az abszorpció mérésén alapszik-

Vizsgálataink céljának leginkább megfelelt az ultrahanginterferométeres mérőrendszer, ezért változtatható frekvencián működő interferométert építettünk, mérőcellája különböző, beállítható hőfokokon és atmoszférikus nyomáson üzemel.

Megvizsgáltuk a készülék működési stabilitásának feltételeit és a mérési eredmények reprodukálhatóságát. A készülék működési frekvenciájának hitelesítését a mérési eredményeknek irodalmi adatokkal történt összehasonlításával és független frekvenciaméréssel is ellenőriztük.

Megállapítottuk, hogy a készülék alkalmas a folyadékok és folyadék elegyek ultrahangvezetőképességének meghatározására és ezzel a folyadékok, folyadék elegyek termodinamikai tulajdonságairól rendelkezőre álló adataink független mérésből való kiegészítésére.

ALUMINIUM KÉMIAI FELÜLTKEZELÉSÉNél KIALAKULÓ KONVERZIÓS RÉTEG KINETIKAI VIZSGÁLATA RADIOAKTIV IZOTÓPOS NYOMJELZÉS SEGÍTSÉGÉVEL

Edelényi András

Veszprémi Vegyipari Egyetem, Veszprém

A fémek kémiai uton történő felületkezelése igen elterjedt művelet, melynek fontossága -- különösen hazánkban és alumínium esetén -- nem szorul különösebb indoklásra. Az ismert felületkezelő fűrdők közül vizsgálataim során egy, a gyakorlatban bevált foszfátzó- -kromátzó típusu fűrdővel dolgoztam. Az oldatot radioaktív P-32 és Cr-51 izotóppal jeleztem és mértem a foszforinak és krómnak a felületi védőrétegbe való beépülését. Vizsgálatokat végeztem zsralkoholszulfonát adalékanyagok, a keverésnek, valamint a fűrdő öregeedésének a rétegrétegződés sebességére gyakorolt hatására vonatkozóan.

A kezelés során a fém és a fűrdő komponensei közötti kémiai reakció játszódik le. Sebességét általában olyan törvények szabják meg, mint a heterogén kémiai reakciókét. Mérési eredményeim kiértékelése során az adatokat felületegységre vonatkoztatott koncentrációban $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ adtam meg. Mindezek alapján a következőket állapítottam meg:

- a zsralkoholszulfonát adalékanyag nem fejt ki lényeges gyorsító hatást;
- a felületi rétegmennyiség az idő függvényében mindkét vizsgált elemre vonatkozóan lineárisan nő, tehát a folyamat zérus rendű, keverés hatására a rétegrétegződés jelentősen gyorsul, tehát a heterogén reakció típusu folyamat sebességmeghatározó lépése a diffúzió;
- nem frissen készített fűrdőben a rétegrétegződés még a fluorid tartalom megújítása esetén is lassabb, mint a friss fűrdőben.

PARAFFIN SZÉNHYDROGÉNEK ELEGYTÉSI HŐINEK MEGHATÁ-
ROZÁSA GÁZKROMATOGRÁFIÁS ELJÁRÁSSAL

Faragó Tibor és Józsa László
Veszprémi Vegyipari Egyetem, Veszprém

A modern gázkromatográfias mérési módszerek alkalmazása le-
hetőséget ad tiszta komponensek ill. elegyek termodinamikai alapadata-
inak meghatározására. A biner elegyek végtelen hígításra extrapolált
aktivitási koefficiensei is meghatározhatók ezzel a módszerrel. A mé-
rés eredményekből az adott biner elegy elegyítési hő-összetétel diag-
ramja számítható a mérés hőmérsékletén. Kísérleteink során alacsony
szénatomszámú szénhidrogének /n- pentán, n- hexán, n- heptán és
2, 2, 4- trimetil pentán/ és $C_{30}H_{62}$ /2, 6, 10, 15, 19, 23 hexametil tet-
rakozán/ biner elegyeit vizsgáltuk.

Az elegyítési hőik kiszámítására az ad lehetőséget, hogy két hő-
mérsékleten mért T_i^∞ értékekből meghatározható a végtelen hígításra
vonatkozó parciális moláris elegyítési entalpia $/h_{i1}^\infty/$. Ezen h_{i1}^∞ ér-
ték és egy alkalmas megválasztott mólórtól segítségével egy olyan kons-
tanst kapunk, mely lehetőséget ad egy tetszőleges összetételhez tarto-
zó elegyítési hő kiszámítására.

A számított elegyítési hő értékek helyességének ellenőrzésére
kalorimetriás méréseket végeztünk. A mért és számított értékek jó
közelítésben egyeznek.

A mérési eredmények feldolgozására számítógépi programot al-
kalmaztunk.

RÖNTGEN SUGÁRZÁS HATÁSA SZERVES BEVONATOKRA

Horváth Atila
Veszprémi Vegyipari Egyetem, Veszprém

Műgyanták többsége különböző sugárzások hatására degradálódik.
Röntgen sugárzás által létrehozott szerkezeti változásokkal foglalkoz-
tunk. Modell anyagként egy alkil-amin -- kereskedelmi nevén: Trinát
-- műgyantát választottunk.

A szerkezeti változások az anyag dielektromos tulajdonságait is
megváltoztatják, ezért a dielektromos spektroszkópiai mérések alkal-
masak ezen effektusok követésére. Termodielektromos módszerrel ré-
szesítettük előnybe, mivel az ehhez szükséges berendezések egysze-
rűbben kivitelezhetők.

A dielektromos spektrumból meghatároztuk a Tg relaxációhoz
tartozó aktiválási energiákat. Vizsgáltuk az aktiválási energia változá-
sát a sugárzás dózisa illetve dózisszintenzitása függvényében, aminek a-
lapián a sugárzás által létrehozott szerkezeti változásokról vontuk le
következtetéseket.

AZ OLEFINNEK SZERKEZETÉNEK HATÁSA A HIDROFORMILÉ-
ZÉSI REAKCIÓ INTERMEDIÉRIJÉRE

Kádas Katalin

Veszprémi Vegyipari Egyetem, Veszprém

Kísérleteim során $\text{HCo}(\text{CO})_4$ -el különböző szerkezetű olefineket hidroformiliztem. A munka a kobalt és ródium katalizátorral végzett összehasonlítását szolgálta.

Meghatároztam a reakció optimális paramétereit, majd vizsgál-
tam az olefinek szerkezete és a reakció intermedierjét képező acil-
-kobalt-tetrakarbonil koncentrációja közötti összefüggést. Az interme-
dier koncentrációjának vizsgálatát infravörös spektroszkópiával végez-
tem.

Méréseim alapján megállapítottam, hogy az intermedier koncent-
rációját az alkalmazott olefin szerkezete nagymértékben befolyásolja.
Ez a tény a ródium katalizátorral végzett reakciónál tapasztalt hatás-
hoz hasonló és egyrészt újabb bizonyítéka a két fém által katalizált
reakció rokonságának, másrészt a reakciómechanizmus egyes részletei
szempontjából fontos következtetések levonását teszi lehetővé.

Eredményeim azt bizonyítják, hogy a reakció meghatározott és
az irodalomban általánosan elfogadott kinetikai egyenlet csak α -olefi-
nekre érvényes. Elágazó - - és ciklikus olefinek hidroformilizésekor
az acil-kobalt-tetrakarbonil a reakció folyamán nem jelenik meg. Eb-
ből következik, hogy az ilyen típusú olefimmel kivitelzett reakció kine-
tikája is feltehetően más. Vizsgálataimmal tehát egy, az irodalomban
elterjedt helytelen általánosításra hívtam fel a figyelmet.

A VÁLTÓFESZÜLTSG MÁSODIK HARMONIKUSÁNAK MÉRÉSE
ÁLLANDÓ ÁRAMERŐSSÉGŰ VÁLTÓÁRAMU POTENCIOMETRIÁS TIT-

RÁLÁSNÁL

Kovács József

Veszprémi Vegyipari Egyetem, Veszprém

Az állandó erősségű váltóárammal polarizált elektrodokon fel-
lépő feszültség alap- és második harmonikusának mérését jodomet-
riás titrálások végpontjelzésére alkalmaztam.

Vizsgáltam két különböző felületű, állandó erősségű váltóáram-
mal polarizált platina tü és platina lemez elektrodok között fellépő
váltófeszültség alap- és második harmonikusának függését a poten-
ciált meghatározó jodid ion koncentrációjától, a polarizáló váltó-
áram intenzitásától, valamint körfrekvenciájától.

A jodometriás titrálások végpontját a vizsgálatok alapján kivá-
lasztott optimális intenzitású és körfrekvenciájú váltóárammal pola-
rizált elektrodokon fellépő váltófeszültség alap- és második harmoniku-
sának mérésével határoztam meg.

A második harmonikus alkalmasabb a jodometriás titrálások
végpontjának indikálására, mint az alapharmonikus mérése, mert
ebben az esetben éles maximumot kapunk, amely felhasználható au-
tomatikus bűretta vezérlésére.

IRÁNYÉRZÉKENY SZONDA ALKALMAZÁSA SEBESÉGTÉR
MEGHATÁROZÁSÁRA

Kovács Kristóf

Veszprémi Vegyipari Egyetem, Veszprém

A vegyipari berendezések áramlástanai tulajdonságai döntően befolyásolják a készülék működését. Az irodalomban ismeretesek olyan módszerek, amelyek segítségével mérhető a készülék belsejében a sebességtér. Kis méretű, kis áramlási sebességeknél üzemelő berendezésekben azonban ezek a mérési módszerek csak igen körülményesen használhatók.

A dolgozat ismerteti egy olyan irányérzékeny sebességmérő szonda készítését, ami alkalmas kis áramlási sebességek mellett folyadék fázisu berendezések sebességtérének kimérésére. A dolgozat nem foglalkozik a kísérletek során nyert sztochasztikus jelek mélyebb matematikai értelmezésével, csupán a jelek átlagértékeinek egyéb paramétereiktől való függését vizsgálja.

A szonda működése komponenstranszporton és vezetőképesség mérésen alapul.

A kísérletek igazolták, hogy a szonda irányérzékeny és kalibrációs görbe segítségével abszolút sebesség meghatározására is fel lehet használni.

A módszer előnye, hogy a készülék tetszőleges részén meghatározható a sebesség lokális értéke és iránya, a szonda tengelye körüli forgatásával.

A mérés kivitele viszonylag egyszerű, a kiértékeléshez számítógépi programok állnak rendelkezésre.

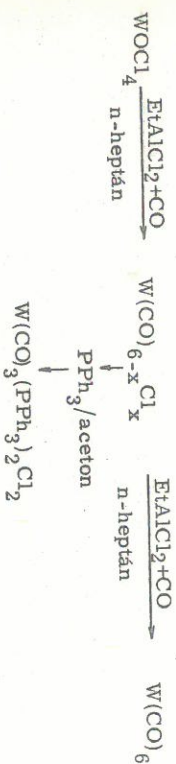
WOLFRAM-OXI-KLORID REDUKTÍV KARBONILEZÉSE ATMOSZ-
FÉRIKUS NYOMÁSON

Rédey Ákos

Veszprémi Vegyipari Egyetem, Veszprém

Munkánk során megállapítottuk, hogy lehetőség van a $W(CO)_6$ előállítására a $WOCl_4$ redukтив karbonilizésével atmoszférikus nyomáson, $EtAlCl_2$ redukáló ágens jelenlétében. Oldószerként CH_2Cl_2 és hexán v. heptán használható. Éter a reakciót inhibálja. Szénhidrogén oldószer használata esetén tisztia $W(CO)_6$ oldatot nyertünk különböző halogén-karbonil származékokat tartalmazó szilárd csapadék mellett, amelyből a $W(CO)_4Cl_2$ -t $W(PPh_3)_2(CO)_3Cl_2$ ill. $W(AsPh_3)_2(CO)_3Cl_2$ származékának formájában sikerült izolálnunk és azonosítanunk.

Ilyen módon először sikerült kémiai evidenciát szolgáltatni arra az egyébként plauzibilis feltételezésre, miszerint a fémhalogénidek redukтив karbonilizése halogénokarbonil származékokon keresztül játszódik le.



Az $L_2W(CO)_3Cl_2$ begyűrtetek elkülönítése /noha hozamuk nem haladta meg a kiindulási vegyületre számított 15 %-ot/, első példája annak, hogy halogeno-karbonil származékok előállíthatók a haloidok ill. oxihaloidok redukтив karbonilizésével.

A TETRAKOBALT-DODEKAKARBONIL AROMÁS SZÁRMAZÉKAI-
NAK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS TULAJDONSÁGAIK VIZSGÁLATA

Sisak Átilla és Sisak Csaba

Veszprémi Vegyipari Egyetem, Veszprém

A kobalt szénmonoxidral alkotott vegyületei /Co₂(CO)₈/

Co₄(CO)₁₂, Co₆(CO)₁₆ / számos szénhidrogén kémiai reakciói ho-
mogén katalizátorai. Ezen komplexek aromás-tartalmu származékai-
nak előállításáról a közelműltben jelentek meg az első közlemények.

Kísérleteink során a Co₄(CO)₁₂ ilyen származékainak előállításá-
si lehetőséget vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy normál paraffin szén-
hidrogén oldatban 100-125 °C-on, 1 atm CO nyomáson Co₄(CO)₁₂ vagy
Co₂(CO)₈ és aromás szénhidrogén /benzol, toluol, mezitilén/ kölcsön-
hatása során aromás tartalmu Co₄(CO)₁₂ származék keletkezik. Vizsgál-
tuk a reakció lejátszódásának optimális körülményeit és az eredmények
felhasználásával nagyobb mennyiségben is kipreparáltuk a Co₄(CO)₉
/meztilén/ vegyületet. Hasonló körülmények között sikerült oldatban
előállítanunk a Co₄(CO)₁₂ /tiofén/ összetételű komplexet is, amely az
első, ligandumként heterociklusos vegyületet tartalmazó kobaltkarbonil
származék. Analitikai vizsgálatok segítségével igazoltuk, hogy a Co₄(CO)₁₂
és meztilén reakciójában keletkező komplex a Co₄(CO)₉ /C₆H₅(CH₃)₃/
összegképpel írható le. A vegyület szerkezete a Co₄(CO)₁₂-ével
analognak tekinthető, a meztilén az egyik kobalt-atomhoz kapcsolódó
három terminális CO helyére lép be.

A továbbiakban a Co₄(CO)₉ /meztilén/ néhány fizikai és kémiai
tulajdonságát tanulmányoztuk. Ez utóbbiak közül a komplex alkil- és
aril-foszfitokkal és -foszfinokkal végemenő reakcióit vizsgáltuk és
megállapítottuk, hogy az aromás gyűrű bizonyos körülmények között
helyettesíthető egyes elektrondonor vegyületekkel.

ARZÉNTARTALMU FÉM-KARBONIL KLASZTEREK ELŐÁLLÍTÁSA
KARBONIL-METALLÁT ANIONOKBÓL

Zimler Tamás

Veszprémi Vegyipari Egyetem, Veszprém

Kísérleteket folytattam olyan arzén-tartalmu fémkarbonil klasz-
terek előállítására, amelyekben a kobalt illetve a vas mellett az arzén
egyenrangú fématomként foglal helyet a klaszterben, és az arzénatom-
hoz semmiféle ligandum nem kapcsolódik.

Munkám célja volt megvizsgálni a kobalt-arzén és vas-arzén kar-
bonil klaszterek fém-metallát anionokon keresztül történő előállításának
lehetőségét. Kísérleteimet három irányban folytattam:

- Megvizsgáltam a tetrakarbonil-kobaltát anion reakcióját
AsBr₃-dal illetve AsI₃-dal;
- Tanulmányoztam a vas-pentakarbonilból THF-os közegben
amalgámos redukció során keletkező anionnak AsCl₃-dal
és AsBr₃-dal szembeni viselkedését;
- Ellenőriztem, hogy a tetrakarbonil-kobaltát anionnal izo-
elektronos [Ti-C₅H₅Fe(CO)₂]⁻ anion arzénhalogénidekkel
a fentivel analóg reakciói ad-e?

Kísérleteim eredményeként megállapítottam, hogy a már ismert
Co₂As₂(CO)₆ karbonil-komplex a [Co(CO)₄]⁻ anionon keresztül is
előállítható.

A [HFe(CO)₄]⁻ anion és arzéntrihalogénidek reakciójának tanul-
mányozása során sikerült kipreparálni és azonosítani egy AsFe(CO)₃
összetételű komplexet.

Kimutattam, hogy a [Ti-C₅H₅Fe(CO)₂]⁻ anion reakciója arzén-
trihalogénidekkel nem vas-arzén-karbonil klasztereket, hanem
[Ti-C₅H₅Fe(CO)₂]⁻X (X = Cl, Br, I) típusú komplexeket ad.

3908-1912

RECEIVED
FEBRUARY 1912