

amino-cukor kémiái tulajdonságait. Részletes kémiái, tömeg- és MMR-spektroszkópiai vizsgálattal igazoltuk, hogy a risztózamin 2,3,6-tridezoxi-3-amino-L-ribo-hexopiranóz szerkezettel rendelkezik. Bizonyítottuk, hogy a risztózaminból előállított metil-N,O-diacetyl-risztosaminid azonos az  $\alpha$ -metil-3-acetamido-4-O-acetyl-L-ribo-hexopiranózzal és kloroformos oldatban konformációja 1C.

### Die Struktur und Stereochemie des Ristosamins. R. Bognár, F. Sztaricskai, M. E. Munk und J. Tamás

Es wurden die chemischen Eigenschaften des nach der saueren Hydrolyse des Antibiotikums Ristomycin isolierten neuen Desoxyaminozuckers

untersucht. Durch eingehende chemische, massenspektrometrische und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen wurde es bestätigt, daß das Ristosamin die Struktur der 2,3,6-Tridesoxy-3-amino-L-ribo-hexopyranose hat. Es wurde bewiesen, daß das aus Ristosamin hergestellte Methyl-N,O-diacetyl-ristosaminid mit der  $\alpha$ -Methyl-3-acetamido-4-O-acetyl-L-ribo-hexopyranose identisch ist und in Chloroform-Lösung die Konformation 1C (L) besitzt.

Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszéke és  
Magyar Tudományos Akadémia Antibiotikum-Kémia Tanszéki Kutatócsoportja.  
Érkezett: 1974. II. 25.

## Platinán kialakított jódmonoréteg elektronondonor oldószerekben végbemenő deszorpciójának kinetikájáról

TÓTH GÉZA

Korábbi munkáinkban rámutattunk arra, hogy a nemesfémeken kialakított monorétegek és a monoréteget alkotó elem ionjait, vegyületeit tartalmazó oldat között lejátszódó izotópcseré kinektikáját lg—lg rendszerben linearizálható cserehányad—idő összefüggés írja le. Ilyen cserekinetika figyelhető meg a platinán kialakított ezüstmonoréteg/ezüstion<sup>1</sup>, valamint a jódmonoréteg/alkil-jodid rendszerben is<sup>2–4</sup>. Mivel a cserét az említett rendszerekben nem diffúziókontrolláltnak találtuk, a lg-lin rendszerben linearizálható McKay-egyenlettől talált eltérést a monoréteget hordozó platinafelület energetikai inhomogenitására vezetük vissza. Energetikai inhomogenitás alatt esetünkben a monoréteg atomjai és a hordozó fém felületi atomjai közötti kötés erősségeinek a felületi helyek elfoglalt, illetve lecsérélődött hányada szerinti változását értjük.

A heterogén cserefolyamatok sebességi állandójának és aktiválási energiájának számítását az energetikai inhomogenitás annyiban teszi bonyolulttá, amennyiben minden monoenergetikusnak tekinthető  $i$ -edik felületi helycsoportra külön sebességi állandót ( $k_i$ ) és aktiválási energiát ( $E_i^\ddagger$ ) kell figyelembe vennünk. Nyilvánvaló, hogy adott heterogén cserefolyamat kinetikai jellemzéséhez a fenti értékek sokasága közül ki kell választanunk — valamilyen megfontolás alapján — egyetlen  $k$  és  $E^\ddagger$  értéket.

Jelen munkában célul tüztük ki, hogy a platinán kialakított jódmonoréteg elektronondonor oldószerekben bekövetkező deszorpciójának kinetikáját leíró összefüggéshől a deszorpcióra jellemző

aktiválási energiát határozhassunk meg.\* A jódmonoréteg deszorpcióját úgy valósítottuk meg, hogy a monoréteget hordozó platinát elektronondonor oldószerekkel hoztuk érintkezésbe: ekkor a monorétegen jelenlevő elektronakceptor jód töltésátviteli komplex képződése eredményeképpen deszorbeálódik. A deszorpció megvalósításának számításba vehető lehetőségei közül azért esett választásunk elektronondonor oldószerekre, mert ezek megfelelő kiválasztásával igen nagy deszorciósebesség-intervallumot tudtunk vizsgálni.

### A kísérleti módszer

A jód-131-gyel jelzett jódmonoréteget 0,6 mm átmérőjű platina huzalon, az egyik korábbi közleményünkben leírtak szerint alakítottuk ki<sup>2</sup>. Annak érdekében, hogy a monoréteg telítettségét azonos értéken tartsuk, a jódadszorpciót egységesen  $8 \cdot 10^{-7}$  mól dm<sup>-3</sup> koncentrációjú jód-131-gyel jelzett jodidoldathból hagytuk végbe.

Az ionosan adszorbeált, valamint az adheráló rétegen jelenlevő jód eltávolítása után a monoréteget hordozó platinát szárítottuk, majd az 1. ábrán bemutatott készülék U alakú részében vittük. Ez utóbbi egy NaI(Tl) szcintillációs kristály üregébe nyílt be, a megfelelő oldószerrel az U alakú üvegcsovón folyamatosan áramoltattuk át az 1 tartály irányából a 3 üvegcspal felé. Az 1 tartályban elhelyezkedő hőcsérélő segítségével állítottuk be az oldószer hőmérsékletét a kívánt értékre.

A jódmonorétegekben jelenlevő jód-131  $\gamma$ -aktivitását a mérési geometria változtatása nélkül határoztuk meg adott időközökben, s ezen értékeket a zérus időponthoz tartozó

\* Az izotópcseré-kinetikában használatos  $(1 - F)$  helyett az azzal analóg  $(1 - D)$  jelölést alkalmaztuk a deszorpció mértékének kifejezésére :

$$(1 - D) = \frac{a_t}{a_0}$$

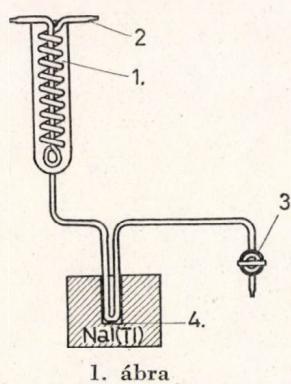
ahol  $a_t$  és  $a_0$  a monorétegen  $t$ , illetve zérus időpontban jelenlevő nyomjelző aktivitását jelenti.

<sup>1</sup> J. Miller: Isotopenpraxis, 6. 400. 1970.

<sup>2</sup> Tóth G. és Miller J.: Magy. Kém. Folyóirat, 78. 282. 1972.

<sup>3</sup> Tóth G. és Miller J.: Magy. Kém. Folyóirat, 78. 523. 1972.

<sup>4</sup> G. Tóth: Radiochimica Acta, 19. 62. 1973.



1. ábra

A deszorció sebességének mérésére használt berendezés: 1 a kísérleti oldat, 2 hőcserélő spirál, 3 üvegesap, 4 platina adszorbens

aktivitásértékkal osztva kaptuk meg az adott időpontra jellemző deszorcióhányadot:

$$(1 - D) = \frac{a_t}{a_0}$$

A vizsgált elektron donor oldószerek és az elemi jód között kialakuló töltésátviteli komplexek möltörtekkel kifejezett stabilitási állandóit, valamint a komplex képződésére jellemző szabadaltpia-értékeket az 1. táblázatban tüntettük fel.

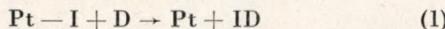
1. táblázat

Oldószer	$K_x$ (25 °C) <sup>5</sup>	$-ΔG^\circ$ , kcal/mól
n-Heptán	0	—
Aceton	4,6	0,92
Etiléter	4,8	0,94
<i>N,N'</i> -Dimetil-anilin	127	2,92
Piridin	2110	4,4
<i>n</i> -Butil-amin	8380	5,3
Piperidin	64100	6,4

A n-heptánt csupán összehasonlításként vettük be az 1. táblázatba, mint a jóddal töltésátviteli komplexet nem képező szolvenst. Itt szeretnénk megjegyezni azt is, hogy az *N,N'*-dimetil-anilin kivételével, amely ( $π$ ,  $δ$ ) típusú komplexet képez, az összes többi szolvens ( $n$ ,  $δ$ ) típusú komplex létrejöttéhez vezet.

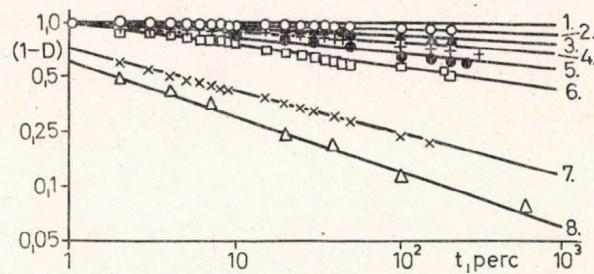
### Kísérleti eredmények

A deszorció időfüggését a vizsgált oldószerekre a 2. ábrán mutatjuk be. A kísérleti eredmények szerint a



bruttó egyenlettel jellemzett deszorciós folyamat kinetikája  $\lg -\lg$  rendszerben linearizálható ( $1 - D$ ) vs.  $t$  összefüggéssel írható le. Az (1) egyenletben Pt-I a platinán kialakított jódmonoréteget, D az elektron donor oldószert, ID pedig a deszorció eredményeképpen kialakuló töltésátviteli komplexet jelenti.

A 2. ábrán feltüntetett kísérleti eredmények értékelése céljából az iránytangensek abszolút értékének reciprokát az abszolút hőmérséklet reciproka függvényében a 4. ábrán tüntettük fel, míg az iránytangensek abszolút értékeinek logaritmusát a reciprok abszolút hőmérséklet függvényében a 3. ábra szemlélteti.



2. ábra  
Az  $(1 - D)$  deszorcióhányad időfüggése. 1. n-Heptán, 2. dietil-éter, 3. aceton, 4. *N,N'*-dimetil-anilin, 5. etanol, 6. piridin, 7. *n*-butil-amin, 8. piperidin

### A kísérleti eredmények értékelése

A 2. ábrán bemutatott eredmények szerint a jódmonoréteg elektron donor oldószerekben bekövetkező deszorciójának kinetikája — hasonlóan a jódmonoréteg és jódvegyületek között végbemenő izotópeseréhez —  $\lg -\lg$  rendszerben linearizálható ( $1 - D$ ) vs.  $t$  összefüggéssel írható le. A hasonlóságból arra következtetünk, hogy a deszorció kinetikája csakúgy, mint az izotópcsere kinetikája, a monoréteget hordozó felület energetikai inhomogenitását tükrözi. Mivel jelen munka célja elsősorban az volt, hogy a kísérletileg meghatározott kinetikából a deszorcióra jellemző aktiválási energiát és sebességi állandót határozzunk meg, szükségesnek tartjuk értékelés céljából röviden összegezni és összehasonlítani azon eredményeket, amelyeket korábban a cserekinetikát leíró  $\lg (1 - F)$  vs.  $\lg t$  függvény paramétereit (iránytangens és tengelymetszet), valamint az aktiválási energia és sebességi állandó közötti kapcsolatra két különböző meggondolás alapján kaptunk. Szeretnénk megjegyezni, hogy a szilárd felület energetikai inhomogenitása miatt a valóságban igen nagy számú aktiválási energiát és sebességi állandót kellene figyelembe vennünk, ezek közül összehasonlító értékként ki kell választanunk, valamilyen meggondolás alapján egy-egyet.

a) Korábbi közleményeinkben az izotópcserekinetika elemzésénél abból indultunk ki, hogy a monoréteget hordozó szilárd felület energetikailag inhomogén, a felület képzeletben monoenergetikus rekeszekre osztható, s az egyes monoenergetikus rekeszeken a cserekopolyamat kinetikája a McKay-egyenlettel írható le<sup>2, 4</sup>.

Félérétek elkerülése végett meg kell jegyeznünk, hogy heterogén cserekopolyamatok esetére a McKay-egyenlet eredeti alakjában, amely térfogatkonzentrációkat tartalmaz, természetesen nem alkalmazható. Olyan esetben, amikor a cserekopolyamat a szilárd fázis legkülső atomrétegére korlátozódik, a cserehányad időfüggését — energetikailag homognénként feltételezett szilárd felület esetében — a

$$\ln (1 - F) = - \frac{a + b}{a \cdot b} R t \quad (2)$$

egyenlet fejezi ki, amelyben  $a$  és  $b$  a csereképes komponens mennyiségeit jelenti a felületen, illetve az oldatban,  $R$  pedig a reakciós sebesség. Mivel  $R$  dimenziója grammatom  $s^{-1}$ , így annak értéke csak rögzített térfogat és felület mellett jellemzi a cserekopolyamatot.

A reakciósebességet grammatom  $s^{-1} \text{ cm}^{-2}$ -ben megadva ( $R_F$ ) általánosabb érvényű sebességezhet jutunk, ez esetben azonban a (2) egyenlet jobb oldalát meg kell szoroznunk a szilárd fázis felületével. Figyelembe véve, hogy a gyakorlatban megvalósítható heterogén cserefolyamatok esetében  $a \ll b$ , azaz a szilárd fázis felületén kialakított monorétegben foglalt anyagmennyiség sokkal kisebb a folyadékfázisban jelenlevő csereképes komponens mennyiségenél, a (2) egyenlet a következőképpen egyszerűsödik:

$$\ln(1-F) = -\frac{1}{a} R_F F t = -\frac{1}{[A]} R_F t \quad (2a)$$

ahol  $[A]$  a felületi koncentráció,  $\text{mоль}/\text{cm}^2$ . (2a) megegyezik a <sup>2</sup>-ben szereplő (1a) egyenlettel.

Hasonlóan a *Roginszki*-közelítéshez<sup>6</sup>, a cserefolyamatról olyan képet alkottunk, mintha az a legkisebb aktiválási energiát igénylő felületi helyeken indulna meg, s fokozatosan terjedne át a minden nagyobb aktiválási energia-igényű helyekre. Ennek tulajdonítottuk azt, hogy a cseresebesség időben csökken. Azon önkényes feltételt, amely szerint a csere sebességi állandója a csereidővel fordítva arányos:

$$k_t = k_{\max} \cdot \frac{1}{t} \quad (3)$$

a (2a) egyenlet differenciális alakjába behelyettesítve s a változókat szétválasztva a következő,  $\ln(1-F)$  rendszerben linearizálható összefüggéshez jutottunk:

$$\ln(1-F) = -\frac{1}{[A]} k_{\max} \ln t + \ln(1-F)_{t=1} \quad (4)$$

Kimutattuk, hogy a (4) egyenlet a Freundlich-típusú energetikai inhomogenitást leíró

$$E_i^\ddagger = E_0^\ddagger - \Omega \ln(1-F)_i \quad (5)$$

egyenettel van összhangban, amelyben  $E_i^\ddagger$  az  $(1-F)$  cserehányad 1 és 0 között történő változtatásával képzeletben infinitezimálisan kicsiny, egyenlő nagyságú rekeszekre osztott felületen az  $i$ -edik rekeszhez tartozó aktiválási energiát jelenti,  $E_0^\ddagger$  és  $\Omega$  pedig energiajellegű állandók. A (4) egyenlet  $\ln t$  szerinti differenciálásával jutottunk a

$$\frac{d \ln(1-F)}{d \ln t} = \gamma = -\frac{1}{[A]} k_{\max}. \quad (6)$$

összefüggéshez, amely szerint a  $\ln(1-F)$  vs.  $\ln t$  függvények iránytangensei abszolút értékének logaritmusa a  $k_{\max}$ -ban az Arrhenius-egyenlet szerint bennefoglalt  $E_{\min}^\ddagger$  aktiválási energiával a következő kapcsolatban áll:

$$\frac{d \ln |\gamma|}{d(1/T)} = \frac{E_{\min}^\ddagger}{R} \quad (7)$$

b) Mivel a (4) és (7) egyenlethez vezető megondolások közvetlenül nem igazolható feltevéseket és egyszerűsítéseket tartalmaznak, számítógépes

<sup>5</sup> G. Briegleb: Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe. Springer Verlag, Berlin, 1961.

<sup>6</sup> S. S. Roginski: Adsorption und Katalyse an inhomogenen Oberflächen. Berlin, 1958.

eljárással megvizsgáltuk azt a kérdést, hogy valamely, Freundlich-típusú energetikai inhomogenitással jellemzhető felületen lejátszódó izotópcsere kinetikája leírható-e  $\ln(1-F)$  vs.  $t$  összefüggéssel, s ha igen, a lineáris szakaszok iránytangense és a  $t=1$  időponthoz tartozó tengelymetszet hogyan függ össze az (5) egyenlet állandójával<sup>7, 8</sup>.

A számítógépes program lényegében abból áll, hogy a szilárd felület képzeletben  $n$  számú monoenergetikus rekeszre történő osztása után kapott  $n$  számú elsőrendű egyenletet szummaztunk

$$(1-F) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{i=n} (1-F)_i = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{1}{n} e^{-k_i t} \quad (8)$$

s az így kapott  $\ln(1-F)$  értékeit ábrázoltuk  $\ln$  függvényében.

Az  $n$  számú monoenergetikus rekeszhez az\*

$$E_i^\ddagger = E_0^\ddagger - \Omega \ln \left( 1 - \frac{i}{n} \right) \quad (5a)$$

egyenlet szerint rendeltünk aktiválási energiát. Az (5a) egyenlet és az Arrhenius-egyenlet összevetéséből kaptuk a sebességi állandók eloszlását leíró

$$k_i = k_0 \left( 1 - \frac{i}{n} \right)^{\frac{\Omega}{RT}} \quad (9)$$

összefüggést, amelynek a (8) egyenletrendszerbe történő behelyettesítésével adódott a számítógéppel megoldott

$$(1-F) = \frac{1}{n} \sum_{i=0}^{i=n-1} e^{-k_i} \left( 1 - \frac{i}{n} \right)^{\frac{\Omega}{RT}} \quad (10)$$

összefüggés, amelyet  $n = 100$  esetre, azaz száz képzeletben képezett monoenergetikus rekesz esetére oldottunk meg. Az eredmények azt mutatták, hogy a  $\ln(1-F)$  vs.  $\ln t$  függvények lineáris szakaszai a

$$\ln(1-F) = -\frac{RT}{\Omega} (\ln t + \ln k_0) \quad (11)$$

egyenlettel írhatók le.

\*  $\Omega$  egyrészt az (5) és az (5a) egyenlet energiajellegű állandója, másrészt pedig a növekvő aktiválási energia szerint rendezett monoenergetikus rekeszek közül a rekeszek teljes számának 63%-ánál elhelyezkedő rekeszhez tartozó aktiválási energiát is jelenti. Ez könnyen belátható, ha megmondjuk, hogy az  $n$  számú rekesz között kell léteznie egy olyanak, amelyre jó közelítéssel fennáll az

$$\frac{1}{\left( 1 - \frac{i}{n} \right)} \approx 2,71 \approx e$$

egyenlőség. Erre a rekeszre, amelynek sorszámát jelöljük  $i_e$ -vel, a sebességi állandó a

$$k_{i_e} = k_0 e^{-\frac{\Omega}{RT}}$$

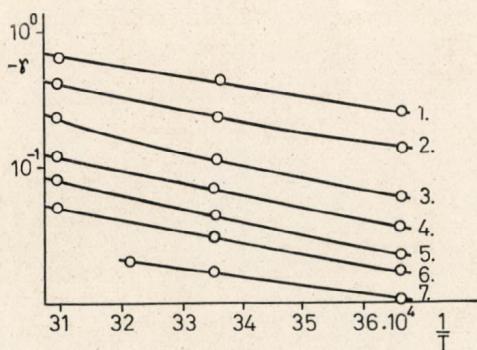
összefüggéssel adható meg.  $\Omega$  tehát az  $i=0$  és az  $i=i_e$  rekeszekhez tartozó aktiválási energiák különbsége.

<sup>7</sup> G. Tóth and F. Galina: Radiochemical and Radioanalytical Letters, 17, 261, 1974.

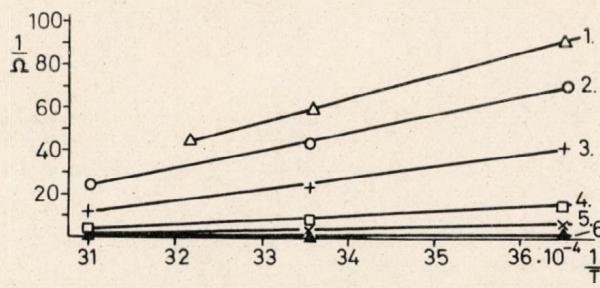
<sup>8</sup> G. Tóth and F. Galina: Periodica Polytechnica, Chem. Eng., megjelenés alatt.

Az eltérő meggondolások alapján kapott (4) és (11) egyenletek elsősorban annyiban különböznek egymástól, amennyiben az első esetben a  $\ln(1-D)$  vs.  $t$  egyenesek iránytangense  $k_{\max}$ -mal, azaz a legkisebb aktiválási energiát igénylő felületi helyekhez tartozó sebességi állandóval arányos, míg a második esetben az iránytangens abszolút értéke  $\frac{RT}{Q}$ -val egyenlő.

A kísérleti eredményeknek a (4), illetve az ebből következő (7) egyenlet szerint történő értékelése (3. ábra) arra mutat, hogy a töltésátviteli komplex képződése által bekövetkező deszorció aktiválási energiája közel azonos a vizsgált oldószerrekre. Ez kitűnik akkor, ha figyelembe vesszük, hogy a 3. ábrán bemutatott  $\ln|\gamma|$  vs.  $1/T$  összefüggések közel azonos iránytangensű egyenesek. A kísérleti eredményeknek a (11) egyenlet szerint történő ábrázolása (4. ábra) ezzel szemben a különböző oldóserekkel képződő töltésátviteli komplexek stabilitási állandója, illetve képződési szabadentalpiája növekedésével csökkenő aktiválási energiához vezet.



A 2. ábrán feltüntetett eredményekből számított  $\ln(-\gamma)$  vs.  $1/T$  összefüggés. 1. Piperidin, 2. *n*-butil-amin, 3. piridin, 4. etanol, 5. *N,N'*-dimetil-anilin, 6. aceton, 7. dietil-éter



A 2. ábra adataiból számolt  $1/Q$  vs.  $1/T$  összefüggés. 1. Dietil-éter, 2. aceton, 3. *N,N'*-dimetil-anilin, 4. piridin, 5. butil-amin-, 6. piperidin

Amikor a kísérleti eredményeknek a fentebb vázolt kétféle értékelési módjának helytállóságát kívánjuk megítélni, nem hagyhatjuk figyelmen kívül, hogy az a) alatt kifejtett gondolatmenet a cserefolyamat jelentős mértékű egyszerűsítésére épül, pl. arra, hogy adott időpontban csupán egyetlen monoenergetikus rekeszen lejátszódó ese-

refolyamatot vesz figyelembe. Ezzel szemben a b) alatt ismertetett, a (11) egyenletet eredményező számítógépes eljárás az összes monoenergetikus rekeszen egyidejűleg lejátszódó cserefolyamatnak a cserehányad csökkenésére gyakorolt hatását figyelembe veszi.

A (11) egyenlet helytállósága mellett szól az is, hogy ezen egyenlet szerint a töltésátviteli komplex képződéséhez vezető deszorció aktiválási energiája annál kisebb, minél nagyobb az adott komplex stabilitási állandója. Ezt az összefüggést úgy értelmezhetjük, hogy a platinumfelületen kialakított elektronakceptor jódmonoréteg és az elektrodonor oldószer között keletkező Pt—I...D átmeneti komplex annál nagyobb valószínűséggel bomlik meg a Pt—I kötésnél, minél nagyobb az ID komplex stabilitása, illetve az ID komplex képződési szabadentalpiája.

A fentebb elmondottak miatt reálisabbnak tartjuk a kísérleti eredményeknek a (11) egyenlet szerint történő értékelését; a (11) egyenlet szerint számított  $\Omega$  aktiválásienergia-értékeket a 2. táblázatban tüntettük fel a töltésátviteli komplex képződési szabadentalpiájával egyetemben.

2. táblázat

Oldószer	$\frac{1}{\Omega}$ (25 °C)	$\Omega$ , kcal/mól	$-\Delta G^\circ$ , kcal/mól <sup>5</sup>
Dietil-éter	60	36	0,94
Aceton	43	26	0,92
<i>N,N'</i> -Dimetil-anilin	23	14	2,92
Piridin	9	5,4	4,4
<i>n</i> -Butilamin	4,3	2,6	5,3
Piperidin	3,3	2,0	6,4

Véleményünk szerint a b) alatt kifejtett módszerrel kapott (11) egyenlet alkalmass arra, hogy heterogén folyamatok esetében a folyamatra jellemző, az  $i_e$ -edik monoenergetikus rekeszhez tartozó aktiválási energiát számíthassuk s ezen aktiválási energiát használjuk összehasonlító értékként. A (11) egyenlet érvényességi korlátainak meghatározásához természetesen más rendszerekben lejátszódó heterogén folyamatok kinetikájának elemzése szükséges.

### Összefoglalás

Munkánkban a platina felületén kialakított jódmonoréteg és elektrodonor oldóserek kölcsönhatására vonatkozó eredményeket ismertetünk. A kölcsönhatás eredménye egyrészt a kemiszorbéált jód deszorciója, másrészt a deszorbeált jód és a szolvens között töltésátviteli komplex keletkezése.

A kísérleti eredmények szerint a deszorcióhányad időfüggését  $\lg -\lg$  rendszerben linearizálható összefüggés írja le, a deszorcióra, illetve a töltésátviteli komplex keletkezésére jellemző aktiválási energia ( $\Omega$ ) a keletkező komplex stabilitási állandójának növekedésével csökken.

**On the desorption kinetics of iodine monolayer on platinum in electron donor solvents. G. Tóth**

A linear  $\lg(1-D)$  vs.  $\lg t$  relationship was found for the desorption of iodine monolayer in different electron donor solvents. This time dependence of the desorption fraction was attributed to the energetic non-uniformity of the platinum surface

carrying the iodine monolayer. The activation energy of the desorption, resulting in the formation of a CT complex between iodine and solvent, was calculated from the slope of the  $\lg(1-D)$  vs.  $\lg t$  straight lines.

Budapest, Magyar Tudományos Akadémia Izotóp Intézete.

Érkezett: 1974. II. 25.

## Co(II)-1,10-fenantrolin-komplexe szerkezetéről

SZARVAS PÁL és LANTOS JÁNOSNÉ

Az átmenetifémek 1,10-fenantrolin-komplexei szerkezetéről számos közlemény jelent meg<sup>1,2</sup>.

A Co(II)-1,10-fenantrolin különböző összetételű komplexei körében végzett vezetőképességi, termoderivatográfiás, tömegspektrometriás és infravörösspektruskópiai vizsgálataink eredményei újabb adatokat szolgáltatnak e vegyületcsoport szerkezetének értelmezéséhez.

Az 1,10-fenantrolin — mint ismeretes — két koordinációs helyű ligandum, átmenetifém-ionokkal igen stabilis kelátkomplexeket alkot. Két különböző vegyületcsoportot állítottunk elő és vizsgáltunk meg a fent említett módszerekkel. Az 1-gyel jelzett összetételű vegyületeket Pfeiffer kísérletei alapján<sup>1</sup>, a csillaggal jelzett összetételű vegyületeket Pfeiffer módszerétől eltérően, saját kísérleteink alapján állítottuk elő.

1.  $\text{CoL}_3\text{X}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}^1$ , M: Co(II); L: 1,10-fenantrolin; X:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ .

2.  $\text{ML}_2\text{X}_2 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}^*$ , M: Co(II); L: 1,10-fenantrolin; X:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ .

Az első csoportba tartozó vegyületek sárga színűek, a másodikba tartozók pirosak, illetve a rodanidkomplex rózsaszínes vörös. A két csoportba tartozó vegyületek közötti feltűnő színkülönbség a szerkezetük közötti különbségre utal.

Már Pfeiffer<sup>1</sup> és munkatársai feltételezték egy-szerű analitikai kísérleti eredményeik alapján, hogy az általuk előállított  $\text{CoL}_2\text{Cl}_2 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$  összetételű komplexben — L = 1,10-fenantrolin — a klorid a Co-ionhoz koordinálódik. Vezetőképességi vizsgálataink, amelyeket a  $\text{CoL}_2\text{Cl}_2$  és  $\text{CoL}_2\text{Br}_2$   $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$  koncentrációjú etilén-kloridos oldataiban végeztünk, Pfeiffer<sup>1</sup> korábbi feltételezést támasztják alá.

Az 1. táblázatban feltüntetett moláris vezetőképességi értékek egyértelműen bizonyítják, hogy az etilén-kloridban feloldott komplexek nemelektrólitolok, tehát a halogenidek a belső koordinációs szférában a fémionhoz koordinálódnak. A komplexek szimmetriája  $O_h$  szimmetria, amit a szilárd minták mágnesesszuszceptibilitás-értékeiből számított  $\mu_{\text{eff}}$ -értékek is bizonyítanak.

A  $\text{CoL}_3\text{Cl}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  és a  $\text{CoL}_3(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  komplexek vizes oldatainak mólvezetőképességi értékei-

### 1. táblázat

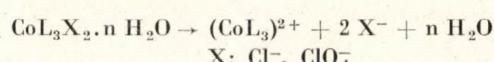
Co(II)-1,10-fenantrolin-komplexe színe, mágnesesmomentum- és móláris vezetőképesség-értékei

Komplex	Szín	$\mu_{\text{eff}}^*$ B. M.	$\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mól}^{-1}$
$\text{CoL}_2\text{Cl}_2 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$	vörös	5,02	1,15 (ethylén-kloridban)
$\text{CoL}_2\text{Br}_2 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$	vörös	5,11	3,62 (ethylén-kloridban)
$\text{CoL}_2\text{I}_2 \cdot 3,5 \text{H}_2\text{O}$	vörös	5,09	—
$\text{CoL}_3\text{Cl}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	okkersárga	4,93	265 (vízben)
$\text{CoL}_3(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	okkersárga	4,86	227 (vízben)

\* A komplexek mágneses szuszceptibilitását  $20,1^\circ\text{C}$ -on Gouy-féle módszerrel mértük s az ismert összefüggés  $\mu_{\text{eff}} = 2,84 \sqrt{\frac{X_{\text{M}}}{M}} \cdot T$  alapján számoltunk.

ből és a szilárd minták  $\mu_{\text{eff}}$  értékeiből a  $\text{CoL}_3\text{X}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  összetételű komplexek szerkezetére szintén következtethetünk.

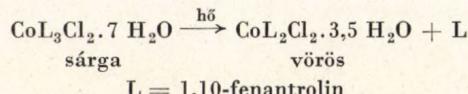
Az 1. táblázatban feltüntetett moláris vezetőképességi értékek alapján az alábbi disszociációs folyamatra gondolhatunk:



A  $\mu_{\text{eff}}$  értékei alapján a  $\text{CoL}_3\text{X}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  komplextípus az oktaéderes komplexek közé sorolható.

### A $\text{CoL}_3\text{X}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ halogenidkomplexe termoderivatográfiás és tömegspektrométeres vizsgálata

A  $\text{CoL}_3\text{X}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  összetételű klorid-, bromid- és jodidkomplexek színe hő hatására irreverzibilis reakcióban vörösrére változik. Pfeiffer<sup>1</sup> és munkatársai a  $\text{CoL}_3\text{Cl}_2 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  kloroformos szuszpenziójának hő hatására történő bomlását vizsgálták és azt tapasztalták, hogy a következő folyamat megvégbe:



A bomlási mechanizmus részletesebb tanulmányozása céljából az irodalomból ismert eljárás

<sup>1</sup> P. Pfeiffer und Br. Werdemann: Z. anorg. Chem., 261. 197. 1950.

<sup>2</sup> A. A. Schilt and R. C. Taylor: J. Inorg. Nucl. Chem., 9. 211. 1959.