

nint, a növény zöld részeiből (szárból és levelekből) pedig mintegy 0,2% (+)1,2-dehidroaszpermidint (mint főalkaloidot), 0,015% (-)kvebrachamint és 0,002% tabersonint izoláltunk. (Valamennyi az Aspidosperma-csoportba tartozó indolalkaloid.) Kristályosan is előállítottunk tabersonin bázist, annak katalitikus hidrogénezésével kristályos (-)vinkadiformin bázist és utóbbi hidrokloridját. Megállapítottuk, hogy (+)1,2-dehidroaszpermidin és nátrium-boro-hidrid etanolos oldatban lejátszódó reakciójának főterméke a hőmérséklettől is függ: 0 °C-on (+)aszpermidint (84%), a forrás hőmérsékletén viszont (-)kvebrachamint (88%) kaptunk főtermékként.

Alkaloide aus der in Ungarn gezüchteten *Amsonia tabernaemontana* Walt (Apocynaceae).
B. Zsádon, R. Hubay, É. Egry, M. Rákli und M. Sárközi

Es wurden aus den Samen und den grünen Teilen der in Ungarn gezüchteten *Amsonia tabernaemontana* die gesamten Alkaloide gewonnen und

untersucht. Folgende Indolalkaloide (alle vom Aspidosperma-Typ) wurden isoliert und identifiziert: Tabersonin (1% aus den Samen, bzw. etwa 0,002% aus den grünen Teilen), (+)1,2-Dehydroaspidospermidin (etwa 0,2% als Hauptalkaloid aus den grünen Teilen) und (-)Quebrachamin (0,015% aus den grünen Teilen). Tabersoninbase konnte aus konzentrierter methylalkoholischen Lösung kristallisiert und auf diesem Wege gut gereinigt werden. Durch katalytische Hydrierung von reiner Tabersoninbase konnte kristallinische (-)Vincadiforminbase, weiterhin (-)Vincadiforminhydrochlorid dargestellt werden. Es wurde festgestellt, daß das Hauptprodukt der Reaktion zwischen (+)1,2-Dehydroaspidospermidin und NaBH_4 in Äthylalkohol auch von der Reaktions-temperatur abhängig ist. Bei 0 °C das (+)Aspidospermidin (84%), aber bei Siedetemperatur das (-)Quebrachamin (88%) hat sich als Hauptprodukt der Reaktion erwiesen.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Kémiai-Technológiai Tanszéke.
Érkezett: 1969. VIII. 6.

Néhány vas(II)komplex Mössbauer-vizsgálata megfagyasztott vizes oldatban

VÉRTES ATTILA, BURGER KÁLMÁN* és BOGNÁR LÁSZLÓ**

Megfagyasztott vastartalmú oldatok Mössbauer-vizsgálata¹⁻⁴ kapcsán felmerül a gondolat, hogy lépcsőzetesen képződő vaskomplexeket tartalmazó vizes oldatok gyors fagyasztásával előállított jég Mössbauer-paramétereiből az oldott komplexekre vonatkozólag is nyerhetünk információkat^{4, 5, 6}. E vizsgálatokhoz modellrendszernek a nagy spinszámú vas(II)komplexek látszanak alkalmasnak, mivel a $t_{2g}^4 e_g^2$ elektronszerkezetre jellemző nagy kvadrupólusfelhasadás rendkívül érzékeny a vas elektronszerkezetének változására, és így jó indikátornak ígérkezik. Sajnos az e vizsgálatokra alkalmas, vízben oldódó nagy spinszámú vas(II)-komplexek száma eléggé korlátozott, ami a vizsgálatok körét meghatározza. A nagy spinszámú vas(III)komplexek és a kis spinszámú vaskomplexek Mössbauer-paramétereiben kisebb abszolút eltoló-

dásokat okoznak a vas koordinációs szférájában történő változások és ez a körülmény korlátozza a Mössbauer-mérésekből ez utóbbi komplexekre nyerhető ismereteket.

Jelen dolgozatban a vas(II) oxalát-, iminodiecetsav- és nitrilo-triecetsav-komplexeinek lefagyasztott vizes oldatukban történő Mössbauer-vizsgálatáról számolunk be.

Kísérleti rész

A Mössbauer-méréseket korábbi munkánkban leírt készüléken⁷ végeztük. Az oldatmintákat folyékony levegő hőmérsékletére gyorsan lehűtve fagyasztottuk meg (a fagyasztás sebessége ~20 K/s), és a megfagyasztás után azonnal mértük. Forrásként rozsdamentes acélba diffundáltatott kobalt-57-izotóp szolgált.

A Mössbauer-méréseket kiegészítő röntgendiffrakciós vizsgálatokat Siemens Kristalloflex-4 diffraktométerrel végeztük. (Fontosabb felvételi műszeradatok: Fe-anód 35 kV, 14 mA, mangánszűrő; szcintillációs számláló 631,5 V, alapon: 10 V, csatornaszélesség: 10 V, csillapítás: 1×5 , érzékenység: $1 \cdot 10^4$ imp./perc.)

A mérésekhez használt vegyszerek p. a. minőségű gyári készítmények voltak.

Kiindulási anyagként 80%-ra dúsított vas-57-izotópot alkalmaztuk.

A vizsgált oldatok összetételét a Mössbauer-paraméterekkel együtt az 1. táblázatban mutatjuk be. A vas(II)-iminodiecetsav Mössbauer-spektrumát az 1. ábra tartalmazza.

⁷ Soós J., Vértés A.: Magyar Kém. Lapja, 23. 690. 1968.

* Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szer-
vetlen- és Analitikai-Kémiai Tanszéke.

** Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Ás-
ványtani Tanszéke.

¹ I. Dézsi, L. Keszthelyi, L. Pócs and L. Korecz: Phys.
Letters, 14. 14. 1965.

² I. Dézsi, L. Keszthelyi, B. Molnár and L. Pócs: Phys.
Letters, 18. 28. 1965.

³ A. K. Nozik and M. Kaplan: J. Chem. Phys., 47. 2960.
1967.

⁴ Vértés A.: Magyar Kém. Folyóirat, 75. 175. 1969.

⁵ Burger K., Vértés A. és N. Czákó I.: Magyar Kém. Fo-
lyóirat, 75. 257. 1969.

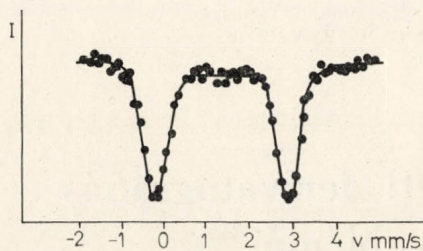
⁶ A. Vértés, I. Dézsi and M. Suba: Acta Chim. Acad.
Sci. Hung., megjelenés alatt.

1. táblázat

A vas(II)komplexeket tartalmazó megfagyasztott vizes oldatok összetétele és a Mössbauer-paraméterek

Vaskoncentráció, mól/l	Ligandum-koncentráció, mól/l	Kémhatás, pH	Domináló komplex	Izomer eltolódás, mm/s	Kvadrupólus-felhasadás, mm/s
<i>Vas(II)-oxalát-rendszer</i>					
0,13	0,3	6,6	Fe(C ₂ O ₄) ₂ ·2 H ₂ O (szilárd)	1,16	2,03
0,03	Telített Na ₂ (C ₂ O ₄)-oldat	6,6	Fe(C ₂ O ₄) ₂ ²⁻ Fe(C ₂ O ₄) ₃ ⁴⁻ + Fe(C ₂ O ₄) ₂ ²⁻ * Fe(C ₂ O ₄), csapadék	1,28 1,30 (1,28) 1,24	2,13 2,70 (2,13) 2,07
<i>Vas(II)-imino-diacetát-rendszer</i>					
0,075	2,32	8,3	Fe(IDA) ₂	1,36	3,11
<i>Vas(II)-nitrilo-triacetát-rendszer</i>					
0,031	0,83	7,25	Fe(NTA)	1,34	3,05

* Ezen koncentrációviszonyok esetén a Fe(C₂O₄)₃⁴⁻ és Fe(C₂O₄)₂²⁻ egyaránt jelen van az oldatban és így szuperpozíciós spektrum jelentkezik.



1. ábra

A vas-oxalát rendszer esetében részben a nátrium-oxalát viszonylag kis oldhatósága vízben (telített oldata 0,3 mól/l), részben a Mössbauer-módszer által megkövetelt minimális vasmennyiség (0,03 mól/l) megszabta, hogy milyen koncentrációhatárok között dolgozhatunk. Így olyan összetételű oldatot, amely kizárólag egyetlen lépcsőzetesen képződő komplexet tartalmaz, nem tudtunk előállítani. Az oldatokat úgy állítottuk össze, hogy egyikben a Fe(C₂O₄)₂²⁻, a másikkban Fe(C₂O₄)₃⁴⁻ komplex ion domináljon. Az oldatokban levő ionfajta koncentrációját Bailar és munkatársai⁸ által meghatározott stabilitási állandók segítségével számítottuk ki. Előző vizsgálatok alapján^{1, 3, 4, 5, 6} feltételeztük, hogy a hirtelen lefagyasztott oldatokban a komplexképződési egyensúlyok is „befagytak” és így a jégben mért Mössbauer-paraméterekből az oldott rendszerre is következtethetünk.

Állás során a vasra nézve 0,03 mól/l vagy töményebb oldatokból, Na₂(COO)₂-felesleg jelenlétében is, idővel csapadék vált ki. Ennek Mössbauer-vizsgálatát is elvégeztük. A csapadékot röntgenvizsgálattal azonosítottuk.

Az imino-diacetsav (IDE) vaskomplexének vizsgálatánál az oldat kémhatását (pH = 8,3) és a fém, illetve a ligandum koncentrációját úgy állítottuk be, hogy biztosan mennyiségileg a Fe(IDE)₂-komplex képződjön.

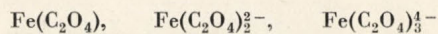
A nitrilo-triacetsav (NTE) a vas(II)-vel csak 1 : 1 fém : ligandum arányú komplexet képez. Ennek kvantitatív kialakulását biztosító oldat megfagyasztásával előállított mintát vizsgáltunk.

Az eredmények értékelése

A szilárd FeC₂O₄·2 H₂O Mössbauer-paramétereit a Fe(C₂O₄)₂²⁻, illetve Fe(C₂O₄)₃⁴⁻ komp-

⁸ W. B. Schapp, H. A. Laiene and J. C. Bailar: J. Amer. Chem. Soc., 76. 5868. 1954.

lexeket tartalmazó megfagyasztott oldatok megfelelő adataival összevetve kitűnik, hogy a vizsgált ionfajta oxaláttartalmának növekedésével mind az izomer eltolódás (δ), mind a kvadrupólus-felhasadás (ΔE) értéke nő. Ez azt jelenti, hogy az elektronsűrűség a vasatommag helyén a



sorban csökken, míg az elektromos térgradiens a fenti sorban nő. Tekintettel arra, hogy a $t_{2g}^4 e_g^2$ elektronszerkezetű nagy spinszámú vas(II)komplexek esetén az elektronsűrűség növekedése a mag helyén (csökkenő δ) és az elektromos térgradiens csökkenése a mag helyén (csökkenő ε) egyaránt a vasvegyület kovalenciájának növekedését indikálja, a lépcsőzetesen képződő komplexek fenti sora a koordinatív kötésük csökkenő kovalenciája sorrendjének felel meg.

A vas-oxalát-komplexeket tartalmazó oldatokból állás közben kiváló csapadék Mössbauer-paramétereit a kristályos Fe(C₂O₄)·2 H₂O megfelelő adataival közelítőleg megegyeztek. A kétféle anyag röntgenvizsgálatát is elvégeztük. Ezek szerint a Fe(C₂O₄)·2 H₂O röntgendiffrakciós képe azonosítható volt az ASTM 14-703 számú lapon található rombos kristályszerkezettel (2. táblázat, 1. oszlop).

Az oldatból kiváló csapadék röntgendiffrakciós képe az előbbihez képest alacsonyabb rendezettségi fokot mutat (2. táblázat, 2. oszlop), de lényegében az előzőhöz hasonló szerkezetet képvisel. Derivatográfus felvétel alapján az anyag két molekulánál több kristályvizet tartalmaz^{2, 5}.

Az imino-diacetsav- és nitrilo-triacetsav-komplexek Mössbauer-paramétereit a kísérleti hiba határában belül megegyeztek, ami hasonló koordinációs szférájukat, illetve azt mutatja, hogy a kétféle komplexben a vas elektronszerkezete megegyezik.

2. táblázat

Röntgendiffrakciós adatok

1. $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ adatai; 2. A vas-oxalát-oldatból kiváló csapadék adatai

1.		2.		ASTM 14-703	
d Å	I/I ₀	d Å	I/I ₀	d Å	I/I ₀
5,35	5				
4,78	100	4,83	100	4,75	100
3,900	22	3,869	25	3,83	25
3,602	27	3,698	3	3,58	25
3,325	2	3,600	2		
3,186	4	3,491	2		
3,007	50	3,098	28	2,98	35
2,938	2	2,984	5		
2,791	2	2,811	4		
2,659	25				
2,623	20	2,613	16	2,61	35
2,402	2	2,379	5		
2,359	2				
2,269	10	2,262	2	2,23	6
2,231	2				
2,127	8	2,123	9	2,09	6
2,027	11	2,004	8	2,02	6
1,953	10				
1,934	8			1,936	
1,897	11	1,890	9	1,87	6
1,819	16	1,820	3	1,81	12

Összefoglalás

Elvégeztük néhány nagy spinszámú vas(II)-komplex [vas(II)-oxalátok, vas(II)-imino-diacetát és vas(II)-nitrilotriacetát] Mössbauer-vizsgálatát lefagyasztott vizes oldatukban. A Mössbauer-paraméterek alapján a ligandumok és a központi vasatom közti kötés kovalenciájára vonatkozó információkhoz jutottunk.

A Mössbauer study of some iron(II) complexes in frozen aqueous solutions. A. Vértés, K. Burger and L. Bognár

A Mössbauer study of some iron(II) complexes (iron(II)-oxalate, iron(II)-iminodiacetate and iron(II)-nitrilotriacetate) was made in frozen aqueous solutions. Information on the covalence between the ligands and the central iron atom was obtained from the Mössbauer parameters.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai Kémiai és Radiológiai Tanszéke.
Érkezett: 1969. VIII. 6.

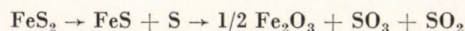
Pirit és kalcit egymás melletti derivatográfiai meghatározásának problémái*

SELMECZI BÉLA

Jelen közleményünkben azt kívánjuk illusztrálni, hogy a derivatográfiai közetelemzés milyen problémákat vet fel abban az esetben, amikor egy kőzet komponensei nem egyszerűen hőbomlás, hanem egymás közötti termikus cserebomlás révén mutatkoznak meg a DTA-görbén. Különösen a kőzetalkotó alkáliföldfém-karbonátok (kalcit, dolomit, ankerit) és egyes szulfidok (pirit, kalkopirit, markazit) egymás melletti meghatározásánál jelenthet ez problémát. Jóllehet a bauxitok derivatográfiai elemzésére vonatkozó közlemények^{1,2,3} erre nem utalnak aminek oka, hogy a bauxitokban csak ritkán van jelen egyidejűleg kalcit, dolomit, illetve pirit, kalkopirit, a derivatográfiaának az egyéb kőzetfeleségek elemzésére történő kiterjesztése indokoltá teszi, hogy megállapításainkat ismertessük. Az általunk elemzett minták pl. a felsorolt ásványokat 0,2–20% közötti mennyiségben is tartalmazzák. A termikus kölcsönhatás és az ebből származó analitikai probléma illusztrálását

a pirit és kalcit példáján kívánjuk bemutatni. Ezt megelőzően szükségesnek véljük a pirit hőbomlásának Paulik és munkatársai által derivatográfia felvételét sajátosságait vázlatosan ismertetni⁴. Megállapították, hogy a pirit bomlásmechanizmusa különösképpen függ a termoanalízis körülményeitől: a szemcsemérettől, a tégelyformától, felfűtési sebességtől, atmoszférától stb.

A



átalakulás 350–750 C° között zajlik le, de a felsorolt tényezőktől függően különböző úton, és pedig ha a viszonyok az oxigénnel való érintkezésnek kedveznek (nagyobb hígítottság, kisebb szemcseméret, laposabb, tányérszerűbb tégely, lassabb felfűtés stb.), akkor az átmeneti szulfátképződésen keresztül. Aszerint, hogy a bomláskörülmények milyen irányban engedik e folyamatokat érvényesülni, a súlyváltozás a bomlás első felében lehet növekvő, átmenetileg állandó és csökkenő.

Számunkra a %-os mennyiség, tehát a viszonylagos hígítottság szerepének ismerete volt fontos az említett karbonátok mellett. Vizsgálatainkat 1/10-es DTG-, 1/5-ös DTA-, 500 mg-os TG- 1200

* A IV. Dunántúli Analitikai Konferencián elhangzott előadás alapján. Sopron, 1968.

¹ F. Paulik, S. Gál und L. Erdey: Anal. Chim. Acta, 29. 381. 1963.

² T. Kotsis: Symposium sur les bauxites, oxydes et hydroxides d'aluminium (Zagrab). 1964.

³ Solymár K. és Kenyeres J.-né: Kohászati Lapok, 1967. 279.

⁴ F. Paulik, L. Erdey und S. Gál: Bergakademie, 37. 21. 1962.