

megjelenési helye és nagy stabilitása azt bizonyítja, hogy ez a sáv a Si—NCO formához rendelhető<sup>37, 39, 40</sup>. Ezek az eredmények arra mutatnak, hogy a hordozó felületi sajátságai jelentősen befolyásolhatják az NCO vándorlását, és a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalizátorral szemben, az NCO vándorlása a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ról a SiO<sub>2</sub>-ra nagyon lassú folyamat.

### Összefoglalás

Az izocianátkomplex képződését infravörös-spektroszkópiai módszerrel tanulmányoztuk a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> és Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> katalizátoron lejátszódó NO + CO reakcióban. Izotópokkal jelzett gázok alkalmazásával bebizonyítottuk, hogy a Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> esetében 2262 és 2242 cm<sup>-1</sup>-nél jelentkező sávok a felületi izocianátkomplexhez rendelhetők. Részletesen vizsgáltuk a kísérleti körülmények hatását az előbbi sávok intenzitására. Az izocianátkomplex 2315 és 2210 cm<sup>-1</sup>-nél okozott sávokat Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>-on. A 2210 cm<sup>-1</sup>-es

<sup>39</sup> F. E. Ruttenberg, M. J. D. Low: J. Amer. Ceramic Soc., 56. 241. 1973.

<sup>40</sup> B. A. Morrow, I. A. Cody: J. C. S. Faraday I., 71. 1021. 1975.

sávot a Cr<sup>2+</sup>—NCO-formához, míg a 2262 és 2242 cm<sup>-1</sup>-es, illetve a 2315 cm<sup>-1</sup>-es sávokat az Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-on, illetve a SiO<sub>2</sub>-on lokalizált NCO-formákhoz rendeltük.

**Isocyanate formation in the reaction of NO and CO over Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>.** J. Raskó and F. Solymosi

The formation of an isocyanate complex in the NO + CO reaction on alumina- and silica-supported chromia was investigated by infrared spectroscopy. Isotopically-labelled gases were used to confirm that the bands at 2262 and 2242 cm<sup>-1</sup> on Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are due to surface isocyanate. The effects of the experimental conditions on the intensities of the above bands were investigated in detail. Isocyanate on Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> yielded bands at 2315 and 2210 cm<sup>-1</sup>. The band at 2210 cm<sup>-1</sup> was assigned to Cr<sup>2+</sup>—NCO, while the bands at 2262 and 2242 cm<sup>-1</sup> and that at 2315 cm<sup>-1</sup> were attributed to the isocyanate complex residing on alumina and silica, respectively.

Szeged, MTA Reakciókinetikai Kutató Csoport  
Érkezett: 1980. IV. 15.

## Pozitronannihilációs vizsgálatok a komplex vegyületek körében, II.\*

Pozitron-élettartam és Doppler vonalszélesedés mérése átmenetifém-komplexekben

LÉVAY BÉLA

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszék, 1088 Budapest, Puskin u. 11–13

VÁRHELYI CSABA

Babes-Bolyai Egyetem, Kémiai Tanszék, Kolozsvár, Románi

BURGER KÁLMÁN

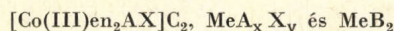
Eötvös Loránd Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 1088 Budapest, Múzeum krt. 4b.

Az anyagba belépő és ott lefékeződő pozitronok (e<sup>+</sup>) összetett mechanizmusú kölcsönhatások eredményeként végülis a közeg valamely elektronjával  $\gamma$ -fotonokká sugárzódnak szét, „megsemmisülnek”. Ez a folyamat a pozitronannihiláció, amelynek valószínűsége és egyéb paraméterei erősen függnak a pozitron helyén levő elektron-sűrűség nagyságától és általában a közeg fizikai és kémiai tulajdonságaitól<sup>1</sup>. Ezért a pozitronannihilációs jellemző paramétereinek mérésén alapuló vizsgálati módszerek egyre szélesebb körű alkalmazást nyernek az anyag fizikai és kémiai tulajdonságainak a kutatásában.

Előző közleményünkben<sup>2</sup> elsőként ismertettünk olyan szisztematikus vizsgálatokat, amelyeknek fő célja annak felderítése volt, hogy a pozitronannihilációs módszerekkel milyen információk nyerhetők a szilárd fázisú koordinációs vegyületek

kémiai szerkezetére vonatkozóan. A bisz(dimetil-glioximato)—Co(III) egyfogó ligandumokkal képzett egyes komplexeiben végzett mérések eredményei egyértelműen bizonyították, hogy a pozitronannihilációs paramétereiben (pozitron-élettartam, annihilációs  $\gamma$ -fotonok szögeloszlása) tapasztalt változások döntően a koordinációs kémiai változásokkal vannak összefüggésben, és a szilárd fázisban fellépő szerkezeti rendellenességek ezt a hatást csak jelentéktelen mértékben befolyásolják.

A jelen dolgozat célja a fenti vizsgálatok kiterjesztése a szilárd komplex vegyületek szélesebb körére, különös tekintettel a központi fém szerepére, amelyet korábban nem vizsgáltunk. 44 komplexre vonatkozó mérések adatait közöljük, amelyek a következő 3 csoportba sorolhatók:



ahol Me = Fe, Co, Ni, Cu, Zn vagy Cd; A = NH<sub>3</sub>, piridin, pikolinok, anilin, benzil-amin, m-toluidin; X = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> vagy NCS<sup>-</sup>; C = NO<sub>2</sub><sup>-</sup>

\* I. Közlemény: 2.

<sup>1</sup> B. Lévy: Atomic Energy Review, 17. 413. 1979.

<sup>2</sup> Burger K., Lévy B., Vértes A., Várhelyi Cs.: Magy. Kém. Folyóirat, 83. 330. 1977.; J. Phys. Chem., 81. 1424. 1977.



vagy  $\text{ClO}_4^-$  és  $\text{B} = \text{SA}$ ,  $\text{Cl}-\text{SA}$  vagy  $\text{NO}_2-\text{SA}$  (en = etilén-diamin, SA = szalicil-aldoxim).

Mindhárom csoport vegyületeire közöljük a pozitron-élettartam-mérések adatait. Az első két csoport vegyületeiben ezen kívül vizsgáltuk az annihilációs  $\gamma$ -fotonok energiaspektrumának Doppler-kiszéledését is.

### Kísérleti rész

A vizsgált komplex vegyületeket az irodalomban már közölt eljárásokkal állítottuk elő<sup>3</sup>, összetételüket elemanalízissel ellenőriztük. A  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2$  vegyületeket ( $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) a megfelelő  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$  vegyületekből termikus bontással állítottuk elő. A Cl esetén 150–160 °C, a Br-nál 130–140 °C és a I-nál 125–135 °C hőmérséklet-intervallumban kb. 30 percig szárítottuk a mintákat. A súlyvesztés mindhárom esetben  $\pm 5\%$ -on belül megfelelt a számított értéknek.

A pozitron-élettartam-spektrumokat a korábban közölt módon mértük<sup>2</sup>. Számítógépes kiértékelésük két élettartam-komponensre a risői laboratórium RESOLUTION nevű programjával történt<sup>4</sup>, amely automatikusan meghatározza az élettartammérő készülékre jellemző felbontási görbe paramétereit is.

Az annihilációs  $\gamma$ -fotonok energiaspektrumának ún. Doppler vonalkiszéledését Princeton Gamma Tech. Mod. LGC 9HT típusú Ge(Li) detektorral mértük. A detektor energiafelbontó képessége a <sup>85</sup>Sr izotóp 514 keV energiájú vonalára 1,3 keV volt, a vonal félérték szélességével jellemezve. A detektor jeleit előerősítőn, majd erősítőn keresztül sokcsatornás amplitúdó-analizátorba tápláltuk, és a spektrumot csúcsstabilizátorral stabilizáltuk. Az analizátor egy csatornája 0,125 keV energiának felelt meg. A sugárforrás kb. 10  $\mu\text{Ci}$  erősségű <sup>22</sup>Na-izotóp volt, 1 mg/cm<sup>2</sup> vastagságú kapton poliimid fólia között. A sugárforrás a kb. 10 mm átmérőjű és ugyanilyen mélységű gyűszű alakú mintatartó közepén helyezkedett el, körülvéve az elporított vizsgálandó anyaggal. Egy-egy spektrum felvétele során  $2,7 \cdot 10^6$  impulzust gyűjtöttünk össze a teljes 512 csatornás tartományban, amelyből kb.  $2,3 \cdot 10^6$  impulzus jutott az annihilációs csúcs alatti kb. 100 csatornába. Ilyen körülmények között egy-egy spektrum felvétele kb. 1 órát vett igénybe.

### Az eredmények és értékelésük

1.1. A két komponensre felbontott élettartam-spektrumok ún. hosszú élettartamú ( $\tau_2 \sim 1-2$  ns) komponensének intenzitása ( $I_2$ , %) egy kivétellel az összes vizsgált mintában kevesebb volt, mint 3%. Ezekben az anyagokban tehát jelentéktelen mértékben képződik csak pozitroniumatom (Ps). A  $\text{Znpy}_2\text{Cl}_2$  komplexben azonban  $I_2 = 39,0 \pm 1,5\%$  értéket mértünk,  $\tau_2 = 887 \pm 12$  ps volt. A nagy intenzitású Ps-képződésért minden valószínűség szerint a  $\text{Zn}^{2+}$  központi atom a felelős, mivel hasonlóan nagy Ps-intenzitást mértünk az összehasonlítás céljából vizsgált két másik  $\text{Zn}^{2+}$  vegyületben is. Zn-acetát:  $I_2 = 49,1 \pm 1,5\%$ ,  $\tau_2 = 947 \pm 8$  ps és Zn-dibenzil-ditiokarbamat:  $I_2 = 32 \pm 1\%$ ,  $\tau_2 = 1200 \pm 10$  ps. A Zn-atom rendkívül viselkedésére egyelőre nem tudunk elfogadható magyarázatot adni.

Az élettartamspektrumok rövid élettartamú komponense ( $\tau_1$ ) a korábbi méréseinkhez hason-

lón most is a 300–380 ps intervallumban változott.

1.2. Az annihilációs  $\gamma$ -fotonok energiaspektrumának Doppler kiszéledését az irodalomban különféle képpen definiált ún. vonalalak-paraméterekkel szokták jellemezni<sup>5</sup>. Spektrumaink jellemzésére az ún. L-paramétert alkalmaztuk:

$$L = \frac{n_1}{n_2 + n_3}$$

ahol

$$n_1 = \sum_{i=299}^{308} n_i; \quad n_2 = \sum_{i=285}^{295} n_i; \quad n_3 = \sum_{i=312}^{322} n_i$$

és  $n_i$  a spektrum  $i$ -dik csatornájában mért impulzusok száma. Az annihilációs csúcs maximuma a 303–304 csatornában volt.

Az L-paraméter a szélesedésmentes <sup>85</sup>Sr spektrumára (a csatornaszám-eltolódást megfelelően figyelembe véve)  $13,32 \pm 0,04$  értékűnek adódott, míg a vizsgált mintákban  $(1,0-1,5) \pm 0,002$  tartományban változott. Pontosságát a statisztikus hibával jellemeztük. Az L-paraméter értéke egy adott minta esetén szigorúan azonos geometriában és forráserősség mellett a statisztikus hibának megfelelő pontossággal reprodukálható volt. A mérési geometria vagy a forráserősség megváltoztatása azonban a statisztikus hibát jelentősen meghaladó eltéréseket eredményezett. Ezért minden mintát azonos sugárforrással és jól definiált geometriában mértünk.

Az annihilációs  $\gamma$ -fotonok energiaspektrumának Doppler kiszéledését a  $\gamma$ -fotonok szögeloszlási spektrumához hasonlóan az annihiláló elektron–pozitron pár impulzusa szabja meg. Ez az impulzus gyakorlatilag a kémiai vegyületben kötött elektron impulzusától származik. Tehát mind a szögeloszlás, mind pedig a Doppler-szélesedés vizsgálatakor lényegében hasonló információhoz jutunk. Minél erősebben kötődik a pozitron az annihiláció pillanatában az anyag valamely atomjához, annál szélesebb energiaspektrumot (annál kisebb L-értéket) kapunk és annál szélesebb a szögeloszlási görbe is. Ps-képződés esetén az orto-Ps ún. széles komponens, míg a para-Ps egy igen keskeny komponens eredményez<sup>1</sup>.

A mérési eredményeket ( $\tau_1$  és L-értékeit) az 1–3. táblázatokban foglaltuk össze.

2.1. Az 1. táblázatban a Co(III)–etilén-diamin vegyes komplexekre kapott adatok láthatók az L-paraméter növekvő értéke szerinti sorrendben. Az így kialakult sorrend jól mutatja, hogy a vegyületek a kémiai szerkezetük szerint tagolódnak csoportokra. A legnagyobb vonalszélesedést (legkisebb L-értéket) a belső koordinációs szférában aromás szerves bázis típusú ligandumot nem tartalmazó komplexek mutatják. Ugyanezen vegyületekben a legrövidebb a pozitron-élettartam is. A következő csoportban található az aromás bázis mellett  $\text{Cl}^-$ -ot, majd ezektől elkülönülve a hasonló, de  $\text{Br}^-$ -ot tartalmazó komplexek.

Látható, hogy a Doppler vonalszélesedés szempontjából elsősorban a halogenid ligandumok

<sup>3</sup> Inorganic Synthesis., Vol I. p. 186; Vol II p. 217, 219; Vol III p. 178, 194; Vol V p. 185; Vol VI p. 182, 192–198; Vol VIII p. 198; Vol IX p. 160, 163. McGraw Hill, New York.

<sup>4</sup> RESOLUTION Computer Programme, Risø.

<sup>5</sup> J. L. Campbell: Appl. Phys., 13. 365. 1977.



1. táblázat

Pozitronannihilációs adatok ( $\tau_1, L$ ) Co(III)-etilén-diamin vegyes komplexekben

Sor-szám	Vegyület	Élettartam $\tau_2$ , ps	L-paraméter
1	[Co(en) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]ClO <sub>4</sub>	310 ± 3	0,982
2	[Co(en) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]NO <sub>3</sub>	335 ± 3	1,095
3	[Co(en) <sub>2</sub> Cl anilin] (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	362 ± 2	1,097
4	[Co(en) <sub>2</sub> Cl β-pic] (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	364 ± 3	1,106
5	[Co(en) <sub>2</sub> Cl benz] (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	352 ± 2	1,117
6	[Co(en) <sub>2</sub> Br m-tol] (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	351 ± 3	1,141
7	[Co(en) <sub>2</sub> Br β-pic] (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	349 ± 3	1,152
8	[Co(en) <sub>2</sub> Br benz] (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	343 ± 3	1,158
9	[Co(en) <sub>2</sub> Br γ-pic] (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	347 ± 3	1,178

ahol en = etilén-diamin; -pic = -pikolin; benz = benziamin; tol = toluidin.

száma és minősége a lényeges, az aromás bázis ligandumok szerepe másodlagos. Hasonlóan a korábban vizsgált<sup>2</sup> bisz(dimetil-glioximáto)—Co(III) komplexekhez, a jelen esetben is a negatívabb jellemű Cl<sup>-</sup>-ligandumok esetén nagyobb a spektrum kiszélesedése. Míg azonban a korábban vizsgált komplexeknél a szélesebb szögeloszlás rövidebb élettartammal járt együtt, a jelen esetben ez a korreláció nem általános érvényű. Az egy Br<sup>-</sup>-ligandumot tartalmazó komplexeknél a pozitron-élettartam az L-paraméter értékétől függetlenül a mérési hibahatáron belül állandó, és a várakozással ellentétben még valamivel rövidebb is, mint az egy Cl<sup>-</sup>-tartalmúaknál.

2.2. Az egy Cl<sup>-</sup>-ot, illetve egy Br<sup>-</sup>-ot tartalmazó vegyületcsoportokon belül az L-paraméter változása nyilvánvalóan az aromás bázis ligandumok jellegével van összefüggésben. Úgy tűnik, hogy mindkét csoportban az aromás ligandum báziserősségével párhuzamosan nő az L-paraméter értéke. (Csak a 8. és 9. vegyület sorrendje tér el ettől.) A görbék keskenyedése a pozitron csökkenő lokalizációjának felel meg. Ez a hatás elfogadhatóan magyarázható volna azzal, hogy a nagyobb protonálódási állandójú ligandumoknak valószerűleg nagyobb a pozitív töltésű pozitronokhoz való affinitása, és ezáltal csökkentik a pozitron-halogenid kölcsönhatást. A halogeniddel való gyengülő kölcsönhatás pedig, mint láttuk, az energiaspektrum keskenyedését eredményezi. A jelenségnek a komplex stabilitásváltozáson alapuló az a magyarázata is elfogadhatónak tűnik, hogy az erősebb donor bázist tartalmazó komplexekben a fém—bázis-N kötés erősségének növekedése a fém—halogenid kötés erősségének és ezzel a halogenid polarizációjának csökkenésével jár, ami a pozitron—halogenid kölcsönhatás csökkenését eredményezi. Ez utóbbi magyarázat mellett szólnak a 31—33. számú komplexek adatai is. Ez utóbbi analóg összetételű rendszerekben a különböző központi atom okozta fém—klorid kötéserősségkülönbség magyarázhatja a pozitron élettartamkülönbségeket.

3. A 2. táblázatban bemutatott komplexek sorozatán a halogenidligandumok minőségének, külső

2. táblázat

Pozitronannihilációs adatok ( $\tau_1, L$ ) MeA<sub>x</sub>X<sub>y</sub> típusú komplexekre

Sor-szám	Vegyület	Élettartam $\tau_2$ , ps	L-paraméter
10	[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> ]	329 ± 3	1,237
11	[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> Br <sub>2</sub> ]	331 ± 3	1,330
12	[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> I <sub>2</sub> ]	363 ± 3	1,447
13	[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	335 ± 1	1,167
14	[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]	350 ± 2	1,233
15	[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ]	358 ± 1	1,327
16	[Ni(py) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]	332 ± 3	1,178
17	[Ni(py) <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> ]	337 ± 3	1,221
18	[Ni(py) <sub>6</sub> I <sub>2</sub> ]	349 ± 3	1,282
19	[Ni(β-pic) <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> ]	326 ± 3	1,211
20	[Ni(α-pic) <sub>2</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]	349 ± 3	1,186
21	[Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]	353 ± 2	1,185
22	[Ni(py) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]	363 ± 2	1,187
23	[Ni(γ-pic) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]	376 ± 3	1,344
24	[Ni(β-pic) <sub>4</sub> (NCS) <sub>2</sub> ]	381 ± 3	1,377
25	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Cl <sub>3</sub>	305 ± 3	1,133
26	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ]Br <sub>3</sub>	308 ± 3	1,202
27	[Co(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl]Cl <sub>2</sub>	339 ± 3	1,139
28	[Co(py) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]Cl	367 ± 2	1,176
29	[Co(py) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> ]	320 ± 2	1,140
30	[Co(py) <sub>4</sub> Br <sub>2</sub> ]	325 ± 3	1,171
31	[Cu(py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	316 ± 2	1,140
32	[Zn(py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	334 ± 8	1,328
33	[Cd(py) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	335 ± 3	1,178
34	[Cd(py) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ]	344 ± 3	1,207

ahol py = piridin

és belső szférás elhelyezkedésének a hatása, valamint a központi fémion szerepe tanulmányozható.

3.1. A hasonló szerkezetű komplexsorozatok mindegyikében egyértelműen fennáll az annihilációs paraméterek és a halogenidligandumok negatív jellege közötti szoros összefüggés, amint azt már a bisz(dimetil-glioximáto)—Co(III) komplexeknél<sup>2</sup>, valamint részben a Co(III)—etilén-diamin vegyes komplexeknél (1. táblázat) is láttuk.

A ligandum negatív jellegével párhuzamosan nő a pozitron—halogenid kölcsönhatás, amely a I<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> sorrendben csökkenő élettartamot és L-paramétert eredményez (1. a 10, 11, 12; a 13, 14, 15; a 16, 17, 18; a 25, 26 és a 29, 30 vegyületeket). Mint ezt már előző közleményünkben is megállapítottuk, az annihilációs paraméterek ilyen jellegű változásai megfelelnek a pozitron és a halogenid között kialakuló [e<sup>+</sup>X<sup>-</sup>] kötött állapotra vonatkozó elméleti számításoknak.

3.2. A halogenid-ligandumok minőségén kívül lényeges szerepet játszhat az is, hogy a halogenidion a külső vagy a belső koordinációs szférában helyezkedik-e el. E hatás egyértelmű vizsgálatára egyetlen komplexpárral rendelkezünk, a 25. és 27. számú kobaltkomplexekkel, melyek adataiból úgy látszik, hogy a Cl<sup>-</sup>-ligandumnak a külsőből a belső szférába való beépülése a pozitron-élettartam növekedésével és az energiaspektrum keskenyedésével, azaz a pozitron—halogenid kölcsönhatás gyengülésével jár együtt. Az élettartam hasonló irányú változása figyelhető meg ugyan a



megfelelő  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_2$  és  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{X}_2]$  külső és belső szférás halogenid tartalmú vegyület-pároknál is. Az *L*-paraméter értéke viszont ebben az esetben nem nő, hanem csökken a halogenid belső szférába épülésével. A hatás értékelését ez utóbbi rendszerekben az teszi bizonytalanná, hogy itt a halogenid belső szférába való beépülésével egyidejűleg a komplex szerkezete, a koordinációs szféra szimmetriája is jelentősen megváltozik.

Meg kell jegyeznünk, hogy a dimetil-glioxim vegyes komplexekkel foglalkozó korábbi méréseink<sup>2</sup> során a fentivel ellentétes irányú élettartam-változást tapasztaltunk a halogenid belső szférába való beépülésekor. Így a külső és belső szféra típusú analóg összetételű komplexek további vizsgálatára van szükség a fenti hatás egyértelmű értelmezéséhez.

3.3. A Ni-rodanid vegyes komplexek sorozatában ismét megfigyelhető, hogy az élettartam és az *L*-paraméter párhuzamosan változnak. A szerves bázis ligandumok hatása azonban nem mutatja a Co(III)—etilén-diamin vegyes komplexeknél megfigyelt korrelációt a báziserősséggel. A kis méretű  $\text{NH}_3$ -at és a négy helyett csak két  $\alpha$ -pikolin tartalmú 20 és 21 számú komplexekben, a piridinnél nagyobb báziserősség ellenére is rövidebbek az élettartamok és szélesebbek az energiaspektrumok, tehát a pozitron és a rodanidligandum közötti kölcsönhatás a vártnál erősebb. Valószínű, hogy az amminkomplexben e ligandumok kisebb térigénye kompenzálja túl a báziserősség okozta változást, azáltal, hogy csökkenti a rodanid térbeli leárnýékolását, és ezáltal megnöveli a pozitron-rodanid kölcsönhatást. Az  $\alpha$ -pikolin komplexben a kisebb koordinációs szám miatt a rodanidion erősebben kötődik a nikkal központi atomhoz. A rodanidion ebből eredő nagyobb polarizációja lehet az oka a nagyobb pozitron  $\text{SCN}^-$  kölcsönhatásnak.

3.4. A 2. táblázat megfelelő analóg szerkezetű vegyületpárjait összehasonlítva vizsgálhatjuk a központi fémion hatását az annihilációs paraméterekre. A 10, 25; 11, 26; 16, 29 és a 17, 30 Ni—Co komplex párok mindegyikében a Co-tartalmúba kisebb az *L*-paraméter és rövidebb a pozitron-élettartam, akár nagy spinszámú Co(II), akár kis spinszámú Co(III) a központi atom. A  $\text{Me}(\text{py})_2\text{Cl}_2$  31—34 számú vegyületsorban pedig Cu—Zn—Cd sorrendben nő az élettartam és az *L*-paraméter. (A Zn-vegyület kugró *L*-értékét a nagymértékű Ps-képződés magyarázza, amelynek rendkívül keskeny para-Ps-komponense okozza a növekedést.)

Az élettartam és az *L*-paraméter csökkenése tehát ellentétes irányú, mint a központi fémion ionon levő elektronsűrűség növekedése. Az annihilációs paraméterek változásáért ezekben a komplexekben tehát a központi fémion csak közvetve felelős. A pozitron döntő mértékben a ligandumokkal lép kölcsönhatásba, és így a központi fémionon bekövetkező változásokat csak áttételesen, a ligandumokra gyakorolt hatáson keresztül érzékeli. Ezzel egyező megállapításra jutottunk már a bisz(dimetil-glioximáto)—Co(III) komplexek vizsgálata során is az ESCA-adatokkal való összehasonlítás alapján<sup>2</sup>.

3. táblázat

Pozitron-élettartam-adatok szalicil-aldoxim komplexekre

Sorszám	Vegyület	Élettartam $\tau_2$ , ps
35	$\text{Ni}(\text{SA})_2$	$318 \pm 3$
36	$\text{Cu}(\text{SA})_2$	$324 \pm 2$
37	$\text{Co}(\text{SA})_2$	$357 \pm 3$
38	$\text{Fe}(\text{SA})_2$	$359 \pm 3$
39	$\text{Fe}(\text{OH})(\text{SA})_2$	$370 \pm 2$
40	$\text{Ni}(\text{Cl}-\text{SA})_2$	$324 \pm 2$
41	$\text{Cu}(\text{Cl}-\text{SA})_2$	$324 \pm 2$
42	$\text{Ni}(\text{NO}_2-\text{SA})_2$	$332 \pm 3$
43	$\text{Cu}(\text{NO}_2-\text{SA})_2$	$347 \pm 2$
44	$\text{Fe}(\text{NO}_2-\text{SA})_2$	$360 \pm 2$

ahol SA = szalicil-aldoxim

Az élettartam-növekedés iránya a  $\text{Me}(\text{py})_2\text{Cl}_2$  típusú komplexekben azok stabilitás-csökkenésének irányával egyezik meg, ami a  $\text{Cl}^-$ -ligandum csökkenő polarizációjával jár együtt. Úgy tűnik tehát, hogy a  $\text{Cl}^-$  csökkenő polarizációja a pozitronnal való kölcsönhatást is csökkenti, amit már korábbi vizsgálatainknál is tapasztaltunk<sup>2</sup>.

4. A 3. táblázatban a planáris és tetraédes szerkezetű szalicil-aldoxim komplexekben mért pozitron-élettartamok láthatók. A koordinációs héj planáris és tetraédes szerkezete miatt a központi fémion könnyebben hozzáférhető a pozitron számára, mint az oktaédes szerkezetű komplexekben. Várható tehát, hogy a rajta levő elektronsűrűség közvetlenül is befolyásolhatja a pozitron-élettartamot.

A Ni- és Cu-komplexek koordinációs szférájának szimmetriája van a legközelebb a szabályos négyzetes planáris konfigurációhoz, a Fe(III)-komplexé a legközelebb a szabályos tetraédeshez<sup>6</sup>. A planáris  $\rightarrow$  tetraédes átalakulás szterikus okok miatt lehet a fém és a pozitron közötti kölcsönhatás akadályozója és ezzel a pozitron-élettartam-növekedés oka. Másrészt mágneses szuszceptibilitás mérése alapján<sup>7</sup> ezekben a komplexekben a központi fémion a párosítatlan elektronok száma a következő sorrendben nő: Ni (0), Cu (1), Co (3), Fe(II) (4) és Fe(III) (5). A párosítatlan elektronok számának növekedése e rendszerekben együtt jár a 3d 4s elektronok számának csökkenésével. Ez is oka lehet a sorrendben növekvő pozitron-élettartamoknak.

Ez utóbbi megállapítást a szalicil-aldoxim ligandumok szubsztituenseinek hatása is igazolni látszik. Az elektronszívó szubsztituensek ugyanis a központi fémionon is csökkentik az elektronsűrűséget<sup>8</sup> és ennek megfelelően növelik a pozitron-élettartamot, ugyanakkor a koordinációs szféra szimmetriáját alig torzítják.

<sup>6</sup> K. Burger, F. Ruff, I. Ruff, I. Egyed: Acta Chim. Hung., 46. 1. 1965.

<sup>7</sup> K. Burger: Coordination Chemistry: Experimental Methods. Butterworths, London, 1973. 221. old.

<sup>8</sup> K. Burger, Á. Buvári: Magy. Kém. Folyóirat, 80. 398. 1974., Inorg. Chimica Acta, 11. 25. 1974.



### Következtetések

A 44 szilárd halmazállapotú koordinációs vegyületen végzett pozitronannihilációs méréseink megerősítették korábbi megállapításunkat arra nézve, hogy a vizsgálati módszer a szilárd fázisban is alkalmas a kémiai anyagszerkezet vizsgálatára. A vizsgált minták eltérő szilárdtestfizikai tulajdonságai ellenére is határozottan megmutatkozott a kémiai összetétel és szerkezet hatása.

A komplexek bonyolult összetétele miatt összetevőiknek (központi ion, belső és külső szférás ligandumok) az annihilációs paraméterekben tükröződő hatását csak szisztematikusan megválasztott sorozatok vizsgálatával lehet tanulmányozni és értelmezni. Az ilyen irányú kutatások előtt még számos megoldatlan kérdés tisztázása áll, így ezek vizsgálatával tovább kívánunk foglalkozni.

A szerzők közül Lévay Béla ezúton szeretné kifejezni köszönetét a vendégszeretetért a *Dán Nemzeti Laboratórium (Risø) Kémiai Osztályának*, ahol a pozitronannihilációs méréseket végezte.

### Összefoglalás

Pozitron-élettartam és Doppler vonalszélesedési méréseket végeztünk 44 szilárd koordinációs vegyületen. A vizsgált komplexek a következő típusokat ölelték fel:  $[\text{Co(III)}\text{en}_2\text{AX}]_2\text{C}_2$ ,  $\text{MeA}_x\text{X}_y$  és  $\text{MeB}_2$ , ahol  $\text{Me} = \text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  vagy  $\text{Cd}^{2+}$ ;  $\text{A} = \text{NH}_3$ , piridin, pikolinok, anilin, benzil-amin vagy m-toluidin;  $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  vagy  $\text{NCS}^-$ ;  $\text{C} = \text{NO}_3^-$  vagy  $\text{ClO}_4^-$  és  $\text{B} = \text{SA}$ ,  $\text{Cl-SA}$  vagy  $\text{NO}_2\text{-SA}$  ( $\text{en} = \text{etilén-diamin}$ ,  $\text{SA} = \text{szalicil-aldoxim}$ ).

A pozitronannihilációs paraméterek ( $\tau_1$ , rövid élettartam,  $L$  vonalalak-paraméter) és a kémiai szerkezet között számos korrelációt tudtunk kimutatni. A halogenidligandumok mutatták a legaktívabb kölcsönhatást a pozitronokkal, ami elméletileg is várható az  $[\text{e}^+\text{X}^-]$  pozitron-halogenid kötött állapot lehetséges kialakulása miatt. Szoros korrelációt találtunk a halogenid negatív jellege és az élettartamot csökkentő, illetve a Doppler-szélesedést növelő hatások között.

A  $[\text{Co(III)}\text{en}_2\text{AX}]$  komplexekben az A aromás bázis ligandumok bázis erősségük és térigényük függvényében befolyásolták a pozitron-halogenid

kölcsönhatást, és így közvetve a pozitronannihilációs paramétereket is.

A központi fémionon levő elektronsűrűség változása a planáris és egyes tetraédres szerkezetű komplexekben közvetlenül, míg a torzult oktaédres szerkezetűekben csak közvetve, a halogenidligandumok polarizációjának megváltoztatásán keresztül befolyásolta az annihilációs paramétereket.

**Positron annihilation studies on complex compounds, II. Measurement of positron lifetime and annihilation Doppler broadening on transition metal complexes.** B. Lévay, Cs. Várhelyi and K. Burger

Positron lifetime and annihilation Doppler broadening measurements have been carried out on 44 solid coordination compounds. The investigated compounds include the following groups:  $[\text{Co(III)}\text{ethylendiammineAX}]_2\text{C}_2$ ,  $\text{MeA}_x\text{X}_y$  and  $\text{MeB}_2$  where  $\text{Me} = \text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ;  $\text{A} = \text{pyridine}$ ,  $\text{picolines}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{aniline}$ ,  $\text{benzylamine}$ ,  $\text{m-toluidine}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NCS}^-$ ;  $\text{C} = \text{NO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  and  $\text{B} = \text{SA}$ ,  $\text{Cl-SA}$ ,  $\text{NO}_2\text{-SA}$  ( $\text{SA} = \text{salicyl aldoxime}$ ).

Several correlations have been found between the annihilation life time ( $\tau_1$ ) and line shape ( $L$ ) parameters and the chemical structure of the compounds. The halide ligands were the most active towards the positrons. This fact supports the assumptions on the possible formation of  $[\text{e}^+\text{X}^-]$  positron-halide bound state. With increasing negative character of halides the life time was decreasing and the annihilation lines were broadening.

In the mixed complexes the aromatic base ligands affected the positron-halide interaction according to their basicity and space requirement and thus indirectly the annihilation parameters too.

In the complexes with planar and tetrahedral structure the electron density on the central metal ion directly affected the annihilation parameters, while in the octahedral mixed complexes only indirectly through the polarization of the halide ligands.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszéke.  
Érkezett: 1980. IV. 22.

## Többfogú ligandumok funkciós csoportjainak protonálódási egyensúlyai. A csoportállandók és meghatározásuk

NOSZÁL BÉLA

ELTE Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, 1088 Budapest, Múzeum krt. 4b.

A biológiai rendszerekben előforduló létfontosságú makromolekulák (peptidek, fehérjék, nukleinsavak) koordinációs kémiai szempontból több-

fogú ligandumoknak tekinthetők. E vegyületek közös sajátága, hogy számos olyan funkciós csoporttal rendelkeznek (pl. karboxilát, amino, gua-