

Összefoglalás

A lazított ágyak szemcseeloszlását vizsgáltuk kismértékű ágykiterjedéskor a lyukelmélet szerint. A számítások körülbelül a kihordási sebesség egy-negyedéig terjedő sebességtartományra érvényesek. Az üregekben a szemcsekoncentráció a fele az álló ágyénak és állandónak vehető. Az üregek közötti tér szemcsesűrűsége egyenlő az álló ágyéval. A közegsebesség növelésével egyre több szemcse kerül át az üregekbe. Számításaink felső határánál a szemcsemennyiség fele van az üregekben. Az alkalmazott közelítésnek elvi határa van, körülbelül a kihordási sebesség egyharmadánál.

Veszprémi Vegyipari Egyetem Fizikai-Kémiai Tan-széke.

Érkezett: 1960. IX. 6.

Kornverteilung in Wirbelschichten von kleiner Expansion. P. Szolcsányi

Es wurde die Kornverteilung in Wirbelschichten von kleiner Expansion auf Grund der Löchertheorie berechnet. Die Rechnungen gelten bis zum $\frac{1}{4}$ Teil der Schwebegeschwindigkeit. Die Kornkonzentration in den Hohlräumen ist gleich dem Hälfte deren im stehenden Bett. Die Kornkonzentration in den Zwischenräumen ist wie im stehenden Bette. Mit der Erhöhung der Mediumsgeschwindigkeit gehen immer mehr Körner in die Hohlräume über. Bei der oberen Grenze der Rechnungen enthalten die Hohlräume die Hälfte des körnigen Gutes. Die angewandte Näherungsrechnung hat eine theoretische Grenze ungefähr beim $\frac{1}{3}$ Teil der Schwebegeschwindigkeit.

Új szelektív mikromódszerek a fémanalízisben, I.

Az 1,3-dimetil-alloxán-imid(4)-oxim(5) (DAXIM) — új szerves reagens alkalmazása az analitikában

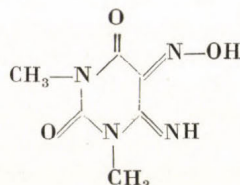
1. Réz meghatározás

BURGER KÁLMÁN

A szerves reagenseket kiterjedten alkalmazzák a fémek mikroanalitikájában. A fém kation a mikroreagensnek használt szerves molekulával általában vízben vagy apoláros oldószerben oldódó intenzív színű kelátkomplexet képez, amely igen kis mennyiségű fém érzékeny kimutatását és fotometriás meghatározását teszi lehetővé. Egyes reagensek szelektívek, csak néhány vagy esetleg egyetlen fémmel reagálnak (mint a dimetilglioxim a nikkellel és a palládiummal), mások számos fémmel képeznek színes kelátkomplexet, sokszor vízben oldhatatlan csapadékot (ditizon, o-oxikinolin stb.) és a reakcióelegy p_H -jának változtatásával, segédkomplekxképzők alkalmazásával vagy más alkalmas módon tehető többé-kevésbé specifikussá.

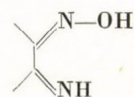
Célul tűztük ki olyan szerves molekulák fémreagensként alkalmazását, melyek több fémmre jellemző funkciós csoportot tartalmaznak olyan felépítésben, hogy egyes fémekekkel (legfeljebb 3–4-gyel) vízben oldódó színes kelátkomplexet, míg egy-kettővel csapadékot képezzenek, és így ugyanaz a reagens különböző körülmények között több fém szelektív meghatározására is alkalmazható legyen.

Kísérleteink első eredményeképpen az 1,3-dimetil-alloxán-imid(4)-oxim(5) (DAXIM) mikroanalitikai fémreagensként történő bevezetését javasoljuk:



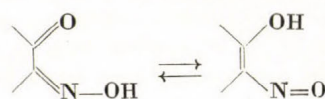
Ez a molekula két jellemző funkciós csoportot tartalmaz:

1. a nikkellel és a palládium(II)-re specifikus



izonitrozo-imino-csoportot és

2. a vas(II), réz(II) és kobalt(II)-re jellemző



egyensúlyban levő izonitrozo-keto-, illetőleg nitrozo-enol-csoportot.

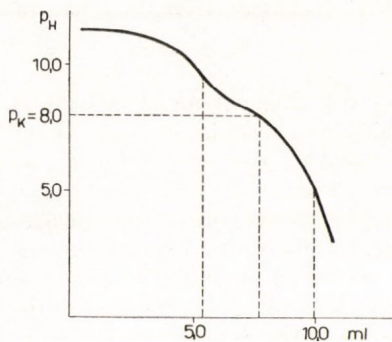
A vegyület Traube-szintézissel egyszerűen előállítható, forró vízből átkristályosítással tisztítható, olcsó. Egyébként a teofillingyártás egyik közbelső terméke és így könnyen hozzáférhető.

Az 1,3-dimetil-alloxán-imid(4)-oxim(5) (DAXIM) püspöklila színű, kristályos anyag. A szokásos oldószerek nagy részében (kloroform, alkoholok, éter, dioxán stb.) gyakorlatilag oldhatatlan, acetonban és vízben rosszul oldódik, formamid jól oldja. Kísérleteinkhez 1–10%-os formamidos oldatát használtuk. Lúgban sóképzés közben barnásvörös színnel oldódik.

Lúgos oldatát üveg és telített kalomel elektródok mellett 0,1 n sósavval megtitrálva a potenciometrikus titrálási görbéből (1. ábra) megkaptuk savi disszociáció-kitevőjét ($p_K = 8$).

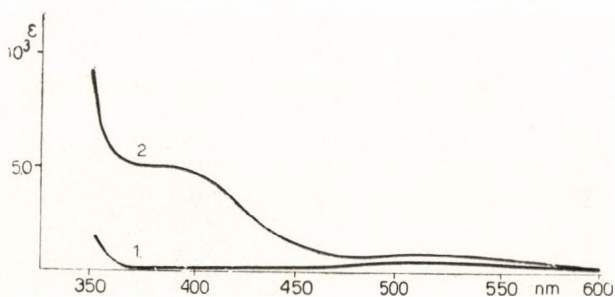
Kb. 4–5% formamidot tartalmazó vizes oldatának abszorpciós görbájén (2. ábra, 1.) 530 nm-

nél maximum van, 370–460 nm-ig és 600 nm fölött nem abszorbeál.



1. ábra

DAXIM potenciometrikus titrálási görbéje
0,0846 g DAXIM + 5,06 ml 0,2 m NaOH titrálása 0,1 n
sósavval, üveg és telített kalomel elektród mellett



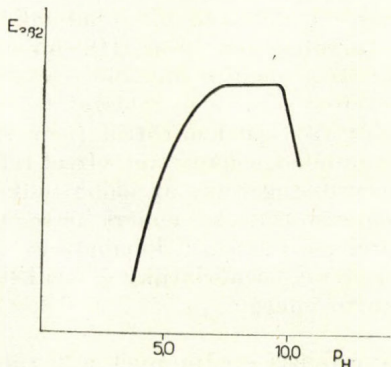
2. ábra

1. DAXIM abszorpciós spektruma
2. Réz-DAXIM komplex abszorpciós spektruma

Mint szerkezete alapján várható volt, réz(II), vas(II) és kobalt(II) ionnal vízben oldódó színes komplexet, palládiummal gyengén savanyú közegben, nikkellel ammóniás közegben forralás közben gyakorlatilag oldhatatlan csapadékot képez.

Egy konkrét feladat megoldása céljából elsőként mikromennyiségű réz(II) meghatározására alkalmaztuk nagy mennyiségű higany(II), mangán(II), kevesebb vas(III) és bizmut(III) mellett.

A réz(II) ion semleges és gyengén lúgos kémhatású vizes oldatban DAXIM-mal fűzőld színű (a reagens feleslege jelenlétében barnásnak vagy barnászörösnak látszó) vízben oldódó, apoláros oldószerbe ki nem rázható komplexet képez.

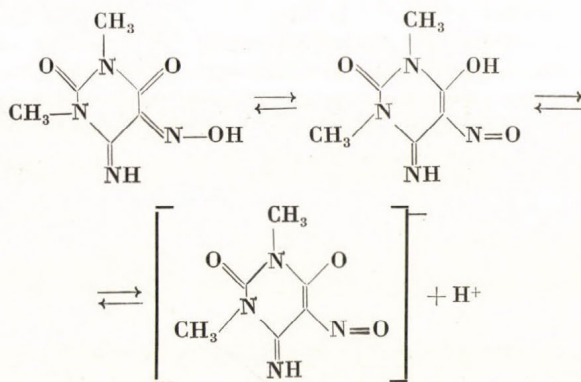


3. ábra

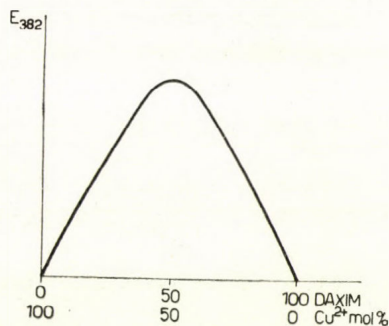
A réz-DAXIM komplex p_H -függése

Abszorpciós görbéjének (2. ábra, 2.) 380–390 nm közötti szakasza vízszintes. Tekintettel arra, hogy e spektrumtartományban a reagens fényt nem nyel el, további kísérleteink során egyöntetűen mindig 382 nm hullámhosszon mértük az extinkciót.

Azonos réz(II) ion és reagens-koncentráció mellett ($2 \cdot 10^{-4}$ mol/l Cu^{2+} és $8 \cdot 10^{-4}$ mol/l DAXIM) megmértük az extinkció p_H -függését. Mint a 3. ábrából kitűnik, 7 és 9,5 p_H között maximális az extinkció, illetve a komplex koncentrációja. Figyelembe véve, hogy a reagens savi disszociáció-kitevője $p_K = 8$, kétségtelen, hogy a komplexképzésben a disszociált reagens molekula vesz részt. A disszociáció pedig feltételezhetően az alábbi keto-enol tautomer átalakulással jár együtt:



A komplex sztöchiometrikus összetételének megállapítása céljából $p_H = 8$ kémhatású tompítóban felvettük a Job-görbét¹ (4. ábra). Esze-



4. ábra

Job-féle kontinuus-variáció görbe

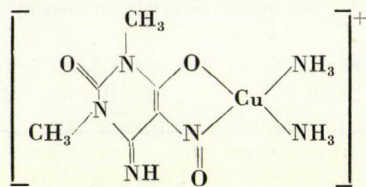
1 : 1 aránynál a komplex koncentrációja $2 \cdot 10^{-4}$ mol/l

rint a réz(II) ion és a DAXIM 1 : 1 összetételű komplexet képez. A réz négy koordinációs helye közül tehát a kelátkomplex képzésében csak kettő vesz részt, a szabad koordinációs helyeket részben OH csoport ($p_H = 8$), részben vízmolekula, vagy nagyobb reagensfelesleg alkalmazása esetén a DAXIM monofunkciósan foglalja el. Ez az oka, hogy az extinkciós koeficiens értéke a reagensfelesleg növelésével nő.

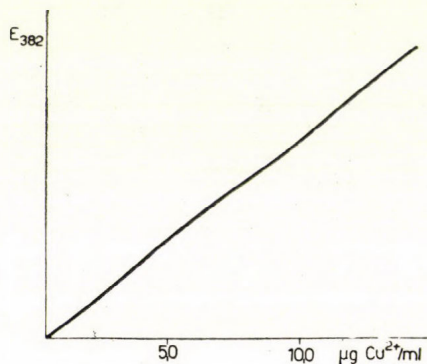
A komplexképzés egyértelműségének biztosítása céljából további kísérleteinket ammónia tartalmú tompító oldatban végeztük. Az ilyen módon

¹ Job : Ann. chim., 10. 9. 113. 1928.

keletkező komplexben a réz két koordinációs helyét egy DAXIM molekula, kettőt pedig ammónia molekula foglalja el. A vegyes komplex képlete tehát a következő*:



Már a Job-féle görbéből is látható, hogy elegendő nagy reagensfelesleg esetén (80 mol-% felett) a komplex extinkciója követi a Lambert—Beer-törvényt. Az extinkció-koefficiens értékét a reagens felesleg további növelése nem befolyásolja. Kísérleteinkhez a továbbiakban kb. négy—húszszoros reagensfelesleget alkalmaztunk. A moláris extinkciós koefficiens meghatározása céljából megmértük több különböző ismert koncentrációjú réz(II) oldatban előállított komplex extinkcióját (5. ábra). Megállapítottuk, hogy 1—13 $\mu\text{g/ml}$



5. ábra

Koncentrációfüggés 0,1% NH_4Cl tartalmú, $p_{\text{H}} = 8$ kémhatású Britton—Robinson-pufferben, 25 ml térfogatban

réz(II) iont tartalmazó oldatokban 25 $^{\circ}\text{C}$ -on 382 nm hullámhosszon a moláris extinkció-koefficiens értéke:

$$\varepsilon = (5,05 \pm 0,05) \cdot 10^3 \text{ (24 mérési adat középértéke)}$$

Az extinkció-koefficiens ismeretében a Job-féle görbe maximumán mért extinkció értékéből (a sztöchiometrikus összetételű komplex extinkciójából) kiszámítottuk a komplex stabilitási állandóját. Az adott kémhatású oldatban ($p_{\text{H}} = 8$) a komplex disszociációja során keletkező ligandum koncentrációt a DAXIM savi disszociációs állandójából ($p_{\text{K}} = 8$) és az ammóniumhidroxid disszociációs állandójából ($p_{\text{K}} = 4,74$) számítottuk ki.

* Az ammónia tartalmú $p_{\text{H}} = 8$ kémhatású oldatban előállított komplex pozitív töltését elektrolízissel igazoltuk; a komplex a katód felé vándorolt. Azonos kémhatású ammónia mentes tompító oldatban képződő komplexnek nincs töltése. Mivel vizsgálataink szerint ez is 1 : 1 összetételű komplex, a komplexképzésben itt a CuOH^+ ion⁷ vett részt.

⁷ O. O. Talalajeva, A. Sz. Tyihonov: Zs. Obscs. Him., 23, 2067, 1953.

A komplex stabilitási állandó:

$$K = \frac{[\text{Cu} \cdot \text{DAXIM} \cdot (\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{DAXIM}] \cdot [\text{NH}_3]^2} = \frac{1,6 \cdot 10^{-4}}{1,58 \cdot 10^{-24}} = 10^{20}$$

$$p_{\text{K}} = 20$$

A zárójelek koncentrációkat jelölnek.

A moláris extinkció-koefficiens, illetve az ebből számított faktor segítségével az 1,3-dimetil-alloxán-imid(4)-oxim(5)-ot mikromennyiségű (1—13 $\mu\text{g/ml}$) réz(II) fotometriás meghatározására alkalmazhattuk. Néhány mérési adatot az 1. táblázatban és az 5. ábrában foglaltunk össze. Mint a táblázatból kitűnik, az eljárás pontossága még 1—2 $\mu\text{g/ml}$ nagyságrendben is eléri a $\pm 2\%$ -ot.

1. táblázat

Lemért réz, $\mu\text{g/ml}$	Mért extinkció (382 nm)	Talált réz, $\mu\text{g/ml}$	$\Delta\mu\text{g/ml}$	$\Delta\%$
0,96	0,076 0,077	0,958 0,970	−0,002 +0,01	−0,2 +1,0
1,92	0,149 0,151	1,88 1,90	−0,04 −0,02	−2,1 −1,5
3,00	0,238 0,236	3,00 2,97	+0,00 −0,03	+0,0 −1,0
3,83	0,304 0,307	3,83 3,87	$\pm 0,00$ +0,04	$\pm 0,0$ +1,0
5,00	0,397 0,396	5,00 4,99	$\pm 0,00$ −0,01	$\pm 0,0$ −0,2
6,13	0,488 0,480	6,15 6,05	+0,02 −0,08	+0,3 −1,3
7,66	0,608 0,600	7,66 7,56	$\pm 0,00$ −0,10	$\pm 0,0$ −1,3
10,0	0,790 0,788	9,95 9,93	−0,05 −0,07	−0,5 −0,7
12,04	0,953 0,960	12,00 12,10	−0,04 +0,06	−0,3 +0,5
12,77	1,010 0,995 0,990	12,72 12,54 12,47	−0,05 −0,23 −0,30	−0,4 −1,8 −2,3

Megvizsgáltuk, hogy az egyes fémek mennyire zavarják a meghatározást. Kísérleteinket 0,1% ammóniumkloridot tartalmazó $p_{\text{H}} = 8$ kémhatású Britton—Robinson, egyes esetekben ugyancsak $p_{\text{H}} = 8$ kémhatású ammónia—ammóniumkloridos tompító oldatban végeztük. A réz tartalmú ismeretlen oldathoz először a formamidban oldott reagenst adtuk, majd annyi tompító oldatot adagoltunk, hogy a mérendő oldat ml-enként 1—13 μg rézet tartalmazzon. Vas(III), bizmut, cink, ólom és egyéb a tompító oldattal csapadékot adó fémion esetében a zavaros oldatot lecentrifugáltuk, az oldat tisztáját leöntöttük (nem szűrtük!), majd a csapadékot néhány ml vízzel felkevertük és ismét lecentrifugáltuk, az előbbi oldatot ezzel a vízzel egészítettük ki ismert térfogatra. Extinkció-mérés előtt az oldat kémhatását univerzál indikátorpapírral ellenőriztük, és szükség esetén újabb tompító adaggal $p_{\text{H}} = 7$ és 9 közé állítottuk be.

Néhány analízis eredményét a 2. táblázatban foglaltuk össze. Látható, hogy módszerünkkel

2. táblázat

Lemért réz, $\mu\text{g/ml}$	Kísérő fém	Mennyiség, $\mu\text{g/ml}$	Mért extinkció (382 m)	Talált réz, $\mu\text{g/ml}$	$\Delta\mu\text{g/ml}$	$\Delta\%$
7,66	Hg^{2+}	4000	0,592	7,46	-0,20	-2,6
	Hg^{2+}	1600	0,596	7,51	-0,15	-2,0
	Pb^{2+}	830	0,620	7,81	+0,15	+2,0
	Bi^{3+}	250	0,610	7,69	+0,03	+0,4
	Mn^{2+}	220	0,608	7,66	$\pm 0,00$	+0,0
	Zn^{2+}	260	0,600	7,56	-0,10	-1,3
	Cd^{2+}	440	0,589	7,42	-0,24	-3,1
	Ba^{2+}	560	0,600	7,56	-0,10	-1,3
	Fe^{3+}	68	0,620	7,81	+0,15	+2,0
	Al^{3+}	32	0,600	7,56	-0,10	-1,3
	Ca^{2+}	160	0,620	7,81	+0,15	+2,0
	Mg^{2+}	96	0,610	7,69	+0,03	+0,4
	Na^+	100	0,608	7,66	$\pm 0,00$	$\pm 0,0$
	Sb^{3+}	500	0,595	7,49	-0,17	-2,2

kb. 7 $\mu\text{g/ml}$ rezet $\pm 2-3\%$ -os pontossággal határoztuk meg, több mint ötszázszoros mennyiségű higany(II), több mint százszoros mennyiségű ólom, nagy mennyiségű mangán, bizmut, cink, kadmium, vas(III) és egyéb fémek jelenlétében.

Megjegyzendő, hogy az azonos koncentráció-tartományban használható réz mérési eljárásokból a *ditizonos* módszert² a 2. táblázatban összefoglalt fémek közül a higany(II) és bizmut, a *diethyl-ditiokarbamátos* eljárást³ a vas(III), bizmut és mangán, a *m-benzaminoszemikarbazidos* módszert⁴ az ólom, higany(II), mangán és magnézium, az *urobilines* eljárást⁵ a cink és higany(II), végül a *rubeánsavas* módszert⁶ az ólom és antimon zavarja.

Eddigi vizsgálataink szerint az 1,3-dimetil-alloxán-imid(4)-oxim(5)- (DAXIM) -mal történő réz meghatározást kis mennyiségű kobalt, palládium, nikkell és vas(II) zavarja. A rezet e fémektől még a reagens adagolása előtt célszerű elválasztani, illetve a vasat H_2O_2 -dal háromértékűvé kell oxidálni.

Az 1,3-dimetil-alloxán-imid(4)-oxim(5) (DAXIM) egyéb fémek, elsősorban a palládium, vas(II) és kobalt, szelektív mikromeghatározására történő alkalmazásával foglalkozó kísérleteink folyamatban vannak. Az eredményekről a későbbiekben számolunk be.

Kísérleti rész

Az 1,3-dimetil-alloxán-imid(4)-oxim(5) előállítására

Szükséges anyagok:
abszolút etanol,

² E. B. Sandel: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 9. 464. 1937.

³ M. Picotti, G. Baldarsi: Mikrochemie, 30. 77. 1942.

⁴ K. Hinsberg, H. Gockel: Biochem. Z., 289. 57. 1936.

⁵ P. Thomas: Biochem. Z., 293. 396. 1937.

⁶ E. J. Center and R. M. Mac Intosh: Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 17. 239. 1945.

fémnátrium,
ciánecetsavas etilészter,
karbamid,
50%-os ecetsav,
dimetilszulfát,
nátriumhidroxid,
nátriumnitrit,
jégecet.

240 ml abszolút etanolban óvatosan 9,6 g apróra vágott fémnátriumot oldunk, majd állandó kevergetés közben 22,6 g frissen desztillált ciánsavas etilésztert csurgatunk hozzá. Fehér csapadék válik ki, mely 12 g előzetesen kiszáritott karbamid hozzáadására feloldódik. A reakcióelegyet vízfürdőn, visszafolyó hűtő alatt, kevergetés közben 3 óra hosszat lassú forrásban tartjuk. A kivált fehér csapadékot lehűtés után szűrőre gyűjtjük, leszívjuk, majd 60–80 ml vízben feloldjuk. Az oldat kémhatását 50%-os ecetsavval univerzál indikátorpapír mellett $\text{pH} = 5-6$ -ra állítjuk be. A keletkező 2,6-dioxi-4-imino-hexahidropirimidin csapadékot szűrőre gyűjtjük, 2×10 ml hideg vízzel ki-mossuk, majd szobahőmérsékleten megszáritjuk.

E termék 12,7 g-ját vízben szuszpendáljuk, majd állandó kevergetés közben 23,8 ml dimetilszulfátot és 25 ml 40%-os nátronlúgot csepegtetünk apránként a szuszpenzióba oly módon, hogy a reakcióelegy pH -ja állandóan 8 és 9 között maradjon. Esetleges melegedés esetén az oldatot hűtjük. További 2 órás keverés után a kiváló 1,3-dimetil-2,6-dioxi-4-imino-hexahidropirimidint szűrőre gyűjtjük, 3×20 ml vízzel ki-mossuk és szobahőmérsékleten megszáritjuk.

E termék 11,6 g-ját 300 ml vízben forralással feloldjuk, a forró oldatot megsűrjük, majd benne 6,2 g nátriumnitritet oldunk. Félóra után az oldatot 5,6 ml jégecettel átványítjuk. Az oldat lassan sötétbordó színű lesz és püspökklila kristályok alakjában kiválik belőle az 1,3-dimetil-alloxán-imid(4)-oxim(5) (DAXIM). A kristályosodás teljessé tétele céljából a reakcióelegyet olvadó jégben lehűtjük. A kapott terméket szűrőre gyűjtjük és 100°C -on megszáritjuk. Analitikai célokra a forró vízből kétszer átkristályosított anyagot használtuk.

Az analitikai eljárás leírása

Kémszerek:

1,3-dimetil-alloxán-imid(4)-oxim(5) (DAXIM) 0,05 mols (kb. 1%-os) formamidós oldata,

0,1% ammóniumkloridot tartalmazó $\text{pH} = 8$ kémhatású Britton—Robinson-pufferoldat.

A pufferoldat két oldatból állítható elő:

A) 0,04 m ecetsav, 0,04 m foszforsav és 0,04 m bórsav,

B) 0,2 m nátronlúg.

Az A) oldat 100 ml-éhez 60 ml B) oldatot öntünk és a reakcióelegyben 0,16 g ammóniumkloridot oldunk fel.

2 n sósav,

2 n nátronlúg.

A 10–130 μg rezet tartalmazó oldatrészletet 1–2 ml-re bepároljuk, majd univerzál indikátorpapír mellett 2 n lúggal, illetve sávval közelítőleg semlegesítjük, szükség esetén semlegesítés után ismét kis térfogatra bepároljuk. 0,4 ml 1%-os DAXIM oldatot, majd 5–6 ml pufferoldatot adunk hozzá. Amennyiben a pufferral csapadékot adó ionokat tartalmazó oldattal dolgozunk, a reagens elegyítését centrifugacsőben végezzük és a csapadékot az oldat tisztájától centrifugálás segítségével választjuk el. Az oldat leöntése után a csapadékot 1–2 ml vízzel felkavarjuk és újból centrifugálunk. A két oldatot egyesítjük és kémhatását univerzál indikátorpapírral ellenőrizzük. A pH 7 és 9 közötti kémhatású oldatot vízzel 10,00 ml-re egészítjük ki és extinkcióját 1 cm-es küvettában 382 nm hullámhosszon mérjük. Az extinkció értékét 12,6-del megszorozva közvetlenül megkapjuk 1 ml oldat μg -ban megadott réztartalmát.

Nagyobb mennyiségű réz esetén nagyobb térfogatban (10 ml helyett 25, 50, vagy 100 ml) dolgozhatunk, ilyen esetben természetesen arányosan nagyobb mennyiségű reagent és tömpítő oldatot kell alkalmaznunk.

Kísérleteinkhez analitikai tisztaságú kristályos kupriszulfátból ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) pontos beméréssel készült olda-

tot használtunk, melyet jodometriásan és elektrogravimetriásan is ellenőriztünk.

Az abszorpciós spektrum felvételekhez és a fotometriás mérésekhez Beckman DU kvarc spektrofotométert 1 cm-es kvarc küvetákkal használtunk. A fényforrás volframlámpa volt.

Köszönettel tartozunk *Ladányi László* tanársegédnek a szerves preparatív munka elvégzéséért.

Összefoglalás

A szerző javaslatot tesz egy új szerves fém-reagens, az 1,3-dimetil-alloxán-imid(4)-oxim(5) (DAXIM) bevezetésére.

Potenciometriás titrálás segítségével meghatározta a vegyület savi disszociációs állandóját, majd fotometriás mérésekkel tisztázta rézkomplexének összetételét és megmérte stabilitási állandóját.

Végül fotometriás analitikai eljárást dolgozott ki mikromennyiségű (1–13 $\mu\text{g/ml}$) réz meghatározására DAXIM segítségével. Az új módszer nagy mennyiségű higany(II), ólom, bizmut, mangán, cink, kevesebb vas(III), alumínium és még számos egyéb fém mellett is használható.

A dolgozat közli a reagens előállításának módját.

New selective micromethods in the analysis of metals, I. Analytical use of a new organic reagent: 1,3-dimethyl-alloxane-imide(4)-oxime(5) (DAXIM). I. Copper determination. K. Burger

The use of a new organic reagent for metals, namely of 1,3-dimethyl-alloxane-imide(4)-oxime(5) (DAXIM) is suggested by the author.

The acidic dissociation constant of this compound was established by potentiometric titration. The composition of its copper complex was determined by photometry, and its complex stability was measured too.

Further, a photometric analytical method was evolved for the determination of micro-amounts (1 to 13 $\mu\text{g/ml}$) of copper with the use of DAXIM. The new method proved to be also suitable in the presence of great amounts of mercury(II), lead, bismuth, manganese, zinc, and of smaller amounts of iron(III), aluminium and a number of other metals.

The preparation of the reagent is described.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai-Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1960. IX. 13.

A kémiai védőhatás mechanizmusának vizsgálata vizes oldatok radiolízisének

GUCZI LÁSZLÓ

Vizes oldatokban ionizáló sugárzások hatására létrejövő kémiai reakciók mechanizmusának tanulmányozása az utóbbi évek során nagy jelentőségűvé vált. A védő hatású anyagok hatásmechanizmusának megismerése is nagyon fontos, mivel ezáltal lehetőség nyílik a besugárzás következtében történő változások irányítására.

Mint ismeretes, vizes oldat oxigén jelenlétében történő radiolízisének az elsődlegesen képződött $\text{OH}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$ és $\text{H}\cdot$ szabad gyököknek az oldott anyagra gyakorolt hatásával kell számolni¹⁻⁵. Az $\text{OH}\cdot$ és $\text{HO}_2\cdot$ gyökök nagy elektronaffinitása miatt (az első esetben 118 kcal/mol, a másodikban 90 kcal/mol szabadul fel) az esetek legnagyobb részében az oldott anyag oxidálódik. Különösen szerves vegyületek esetében szerves peroxid és hidroperoxid képződik, melynek oxidáló hatása szintén nem hanyagolható el⁶.

Bizonyos vegyületek képesek arra, hogy ezeket az aktív $\text{OH}\cdot$ és $\text{HO}_2\cdot$ gyököket befogva, kisebb reakcióképességű gyökökké alakuljanak át, és ha ezek más anyagokkal együtt vannak jelen, akkor azokat ily módon megvédjék az $\text{OH}\cdot$ és

$\text{HO}_2\cdot$ gyököktől („Scavenger” hatás)^{7,8}. Minthogy az $\text{OH}\cdot + e^- = \text{OH}^-$ és $\text{HO}_2\cdot + e^- = \text{HO}_2^-$ redoxi potenciálja vizes oldatban 0,9 V körül van, besugárzásnál csak az ennél kisebb redoxi potenciálú anyagok fognak oxidálódni⁹⁻¹¹. Ha több különböző redoxi potenciálú anyag van egyidejűleg jelen az oldatban, akkor az oxidáló gyökökért a redoxi potenciáltól függően verseny alakulhat ki. Valószínűleg az az anyag oxidálódik könnyebben, melynek redoxi potenciálja kisebb, és ezáltal védőhatást gyakorolhat a nálánál nagyobb, de 0,9 V-nál kisebb redoxi potenciálú anyagra.

A kísérletek célja a fenti típusú védőhatás megvizsgálása volt. Modellanyagként Fe^{2+} iont tartalmazó oldatot használtunk és megvizsgáltuk különböző szerves és szervetlen vegyületek védőhatását a Fe^{2+} ionok oxidációjára. A $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ rendszert azért választottuk, mert sugárzás hatására történő oxidációjának mechanizmusa eléggé tisztázott folyamat^{12, 13}.

⁷ M. Burton and S. Lipsky : J. Phys. Chem., 61. 1461. 1957.

⁸ J. D. Strong and J. G. Burr : J. Amer. Chem. Soc., 81. 775. 1959.

⁹ E. S. G. Barron : Rad. Res., 1. 109. 1954.

¹⁰ F. S. Dainton : Ann. Rev. Phys. Chem., 2. 99. 1951.

¹¹ M. Lefort, M. Haissinsky : Actions chimiques et biologiques des radiations. Masson et Cie. Paris, 1955.

¹² T. Rigg, G. Stein and J. Weiss : Proc. Roy. Soc., A 211. 375. 1952.

¹³ A. Henglein : Angew. Chem., 71. 15. 1959.

¹ J. Weiss : Nature, 153. 748. 1944.

² A. O. Allen : Rad. Res., 1. 85. 1954.

³ E. J. Hart : Rad. Res., 1. 53. 1954.

⁴ E. Collinson, A. J. Swallow : Quart. Rev., 9. 311. 1955.

⁵ J. Weiss : Nature, 165. 728. 1950.

⁶ G. Scholes : Rad. Res. Suppl. 1., 177. 1959.