

# Magyar Kémiai Folyóirat

Megindította Than Károly 1895-ben

93. évfolyam, 1987. július

## A vas(III)ion cukortípusú ligandumokkal képzett komplexeiről

NAGY LÁSZLÓ és BURGER KÁLMÁN

József Attila Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéke, 6720 Szeged, Dóm tér 7.

KÜRTI JENŐ, M. ALI MOSTAFA és KORECZ LÁSZLÓ

Eötvös Loránd Tudományegyetem, Atomfizikai Tanszéke, 1088 Budapest, Puskin u. 7.

KIRICSI IMRE

József Attila Tudományegyetem, Alkalmazott Kémiai Tanszéke, 6720 Szeged, Rerrich Béla tér 1.

Az életfontosságú elemek – mint például a vas – felszívódása komplexeik formájában történik. E folyamatban cukortípusú vegyületek (aldózok, ketózok, polialkoholok, cukorsavak, stb.) is szerepelhetnek ligandumként<sup>1</sup>. Ez magyarázza a vas cukorkomplexei iránt növekvő komplexkémiai érdeklődést.

Szerkezetvizsgálati és az elemanalízis-adatok szerint a vas(III) fruktózzal<sup>2</sup>, fruktózzal és szorbózzal<sup>3</sup>, laktobionsavval<sup>4</sup>, glukózzal, galaktózzal, mannózzal és laktózzal<sup>5</sup>, többmagvú komplexeket képez. Több rendszerben vegyes ligandumú komplexek is képződnek<sup>6, 8</sup>. A redukáló szénhidrátok vas(III)-komplexeiben kisebb-nagyobb mennyiségű vas(II)-t is kimutattak<sup>7, 8</sup>. A vegyületek elektronszerkezetére és az intramolekuláris kölcsönhatásokra Mössbauer és ESR spektroszkópiás<sup>9–11</sup> valamint a mágneses szuszeptibilitás vizsgálatok<sup>5</sup> adataiból következtettek.

A vas(III)-szénhidrát komplexek szerkezetére és összetételére vonatkozó ellentmondó irodalmi adatok

arra engednek következtetni, hogy az előállítás körülményei az összetevők molaránya, az oldat kémhatása, a hőmérséklet, stb. erősen befolyásolják a termék összetételét. Valóban reális képet a különböző szerkezetű ligandumokkal képzett komplexek összetételére, illetve az azt meghatározó tényezőkre csak azonos körülmények között előállított vegyületek rendszeres vizsgálatától várhatunk. Ezért előállítottuk tizennyolc cukortípusú ligandum vas(III) komplexét (1. táblázat) és tanulmányoztuk a reakciókörülményeknek a képződő komplex szerkezetére és összetételére gyakorolt hatását (2. táblázat). A komplexek összetételét standard mikroanalitikai módszerekkel határoztuk meg. A központi atom oxidációs és spinállapotára a Mössbauer, a vas(III)–vas(III) mágneses kölcsönhatásra ESR spektroszkópiás mérésekből következtettünk. Az eredményeket az alábbiakban foglaljuk össze.

### Kísérleti rész

A vizsgálatokhoz használt vas(III)-perklorát Merck p.a., a vas(III)-klorid Analar p.a., a laktobionsav, a nátrium-glukonát és a raffinóz Merck p.a., a szorbit Reachim p.a., a dulcitol Lackema p.a., az L-xilóz és az 1, 2-propilén- glikol Fluka p.a., a dezoxi-D-glukóz Alfa, míg az összes többi reagens Reanal a.l.t. készítmény volt.

A komplexeket a <sup>3</sup> irodalomban leírtak szerint állítottuk elő. A ligandum 1 mol dm<sup>-3</sup> és a vas(III) 0,5 mol dm<sup>-3</sup> koncentrációjú vizes oldatát olyan arányban elegyítettük, hogy az 1 táblázatban megadott molaránynak megfelelő kiindulási oldatot kapjunk. Ehhez az oldathoz nátrium-hidroxidot adagolva a vas(III) hidrolízistermékei kiválnak, majd az oldat pH-ját tovább növelve feloldódnak. A csapadék feloldódásának pH-értéke a ligandum minőségétől függ. Az ol-

<sup>1</sup> P. Saltman: J. Chem. Educ., 42. 682. 1965.

<sup>2</sup> P. J. Charley, B. Sarkar, C. F. Stitt, P. Saltman: Biochim. Biophys. Acta, 69. 313. 1963.

<sup>3</sup> M. Tonkovič, S. Music, I. Hadzija, J. Nagy-Czakó, A. Vértes: Acta Chim. Hung., 110. 197. 1982.

<sup>4</sup> K. Burger, I. Zay, G. Takácsi-Nagy: Inorg. Chim. Acta, 80. 231. 1983.

<sup>5</sup> S. Wołowicz, K. Drabent: J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett., 95. 1. 1985.

<sup>6</sup> Ju. A. Komkov, M. A. Ivanov, G. A. Shagisultanova, Ju. B. Jakovlev: Zh. Neorg. Khim., 29. 1502. 1983.

<sup>7</sup> C. Gessa, M. L. De Cherchi, A. Dessi, S. Deiana, G. Micera: Inorg. Chim. Acta, 80. L53. 1983.

<sup>8</sup> I. Zay, A. Vértes, G. Takácsi-Nagy, M. Suba, K. Burger: J. Radioanal. Nucl. Chem., 88. 343. 1985.

<sup>9</sup> G. Micera, S. Deiana, C. Gessa, M. Petrerá: Inorg. Chim. Acta, 56. 109. 1981.

<sup>10</sup> B. Lakatos, I. Meisel, A. Rockenbauer, P. Simon, L. Korecz: Inorg. Chim. Acta, 79. 269. 1983.

<sup>11</sup> Z. Jingkun, L. Rongehaun, W. Shuxin, X. Yuanfu, Q. Shouren: Kexue Tongbao, 29. 1091. 1984.

1. táblázat

## A komplexek ESR adatai és összetétele

Sor-szám	Ligandum (L)	L : Fe arány a kiindulási oldatban	pH	Összetétel	A Molekulatömeg		Negatív töltés/L	$I_{1a} : I_{1b}$
					kísérleti	számított		
I.	mannit	8	11,0	$Fe_4L_3(OH)_4(H_2O)_2Na_2$	916	916	3,3	$\infty$
II.	szorbit	3,2	10,0	$Fe_2L_2(OH)_4(H_2O)_8Na$	752	764	3	$\infty$
III.	dulcit	3,0	11,3	$Fe_3L_2(OH)_3Na$	590	602	3,5	$\infty$
IV.	1,2-propilén glicol	10,0	14,0	$Fe_2L_2(OH)_2(H_2O)_4$	360	368	2	$\infty$
V.	glicerin	10,0	14,0	$Fe_2L_2(OH)_2(H_2O)_4$	388	400	2	$\infty$
VI.	dezoxi-D-ribóz	20	12,5	$Fe_2L(OH)_4Na$	340	334	3	2700
VII.	raffinóz	4	12,5	$Fe_3L(OH)_6(H_2O)_5Na_2$	992	994	5	900
VIII.	dezoxi-D-glukóz	4,8	12,5	$Fe_2L_2(OH)_4Na_2$	603	606	3,5	850
IX.	L-arabinóz	8	10,3	$Fe_2L_2(OH)_6(H_2O)_3Na$	642	645	2	700
X.	Na-szaharát	2	10,3	$Fe_2L_2(OH)_6(H_2O)_3Na_3$	700	680	2	700
XI.	D-mannóz	8	10,0	$Fe_2L_2(OH)_2(H_2O)Na$	532	544	2,5	350
XII.	fruktóz	8	10,0	$Fe_2L_2(OH)_2(H_2O)_4Na$	600	599	2,5	330
XIII.	L-xilóz	5,2	11,5	$Fe_2L_2(OH)_2(H_2O)Na$	486	484	2,5	170
XIV.	D-xilóz	8	12,0	$Fe_2L_2(OH)_4(H_2O)_6Na$	630	609	1,5	17
XV.	Na-glukonát	1,6	10,0	$Fe_2L_2(OH)_4(H_2O)_2Na_2$	640	651	2	105
XVI.	Na-laktobionát	1,3	10,3	$Fe_2L_2(OH)_2(H_2O)_{14}Na_2$	1154	1158	3	75
XVII.	Laktóz	2,5	12,5	$Fe_3L_2(OH)_6(H_2O)_6Na_3$	1198	1164	3	22
XVIII.	glukóz	2	12,0	$Fe_2L_2(OH)_2(H_2O)_4Na$	594	599	2,5	12

2. táblázat

## A reakcióelegy összetételének hatása a komplex összetételére

Sor-szám	Ligandum (L)	L : Fe arány a kiindulási oldatban	pH	Összetétel	Molekulatömeg		Negatív töltés/L	$I_{1a} : I_{1b}$
					kísérleti	számított		
XIX.	mannit	1	12,0	$Fe_2L_2(OH)_2(H_2O)_4Na$	620	602	2,5	$\infty$
XX.	mannit	2	12,0	$Fe_2L_2(OH)_2Na$	528	531	2,5	2000
XXI.	mannit	2	14,0	$FeL(OH)_3(H_2O)Na_2$	358	350	2	11
X.	Na-szaharát	2	10,3	$Fe_2L_2(OH)_5(H_2O)_3Na_3$	698	680	2	700
XXII.	Na-szaharát	2	12,5	$Fe_2L_2(OH)_6Na_4$	683	666	2	300
XXIII.	laktóz	1	12,5	$Fe_4L_3(OH)_9(H_2O)_5Na_5$	1598	1660	2,6	45
XVII.	laktóz	2,5	12,5	$Fe_3L_2(OH)_6(H_2O)_6Na_3$	1198	1164	3	22
XXIV.	laktóz	1	14,0	$FeL(OH)_5(H_2O)_5Na_4$	663	681	2	2
XXV.	glukóz	1	12,0	$Fe_2L_2(OH)_2Na$	522	526	2,5	45
XVIII.	glukóz	2	12,0	$Fe_2L_2(OH)_2(H_2O)_4Na$	594	598	2,5	12

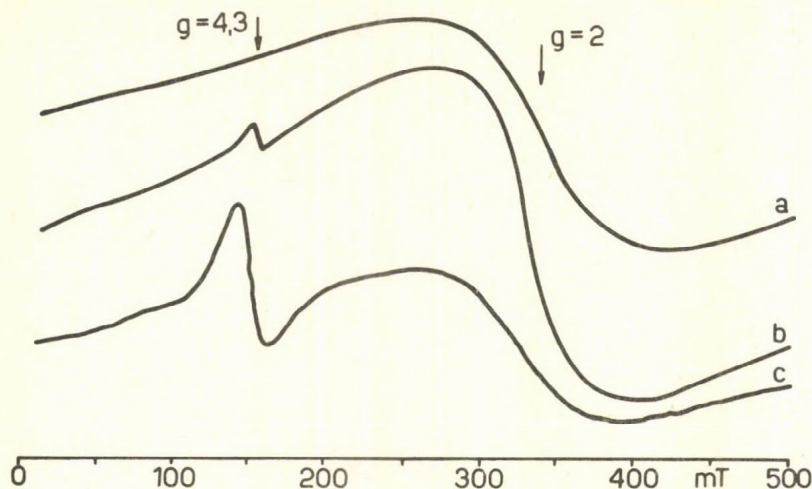
dat pH-változását (a ligandum deprotonálódását, vagy a komplex központi ionjának hidrolízisét) Radiometer G202 B üvegelektóddal, potenciometriás módszerrel követtük. Az egyes komplexek előállításának optimális pH-értékei az 1. és 2. táblázatban szerepelnek.

A komplexeket a lúgos anyalúgból abszolút etanollal csaptuk le. A legjobb kitermelést akkor értük el, amikor az etanol végső koncentrációja kb. 80 tf%. A csapadékot centrifugáltuk, majd kis mennyiségű vízben feloldottuk és etanollal ismét lecsapattuk, majd újabb centrifugálás után acetonnal és dietiléterrel mostuk, szárítottuk és vákuum exsikkátorban tároltuk.

3. táblázat

## A diamágneses hígítás hatása a Fe(III) – Fe(III) kölcsönhatásra a mannit komplexben

Sorszám	Fe : Al molarány	Fe : L arány a kiindulási oldatban	pH	$I_{1a} : I_{1b}$
XIX.	1,00 : 0,0	2	12,0	2000
XXVI.	0,33 : 0,66	2	12,0	0,7
XXVII.	0,15 : 0,85	2	12,0	0,6
XXVIII.	0,05 : 0,95	2	12,0	0,1



1. ábra  
A vas(III) a) mannit, b) raffinóz, c) D-xilóz komplexének  
ESR spektruma

Hasonló módon történt az alumínium(III)-mal diamágnesesen hígított vas(III)-mannit komplexek előállítása is (3. táblázat).

Papírelektroforézis-kísérletek szerint a komplexek – a glicerín- és az 1,2-propilén-glikol-komplexek kivételével – negatív töltésűek és ellenionként nátriumiont tartalmaznak. Utóbbi mennyiségét lángfotometriás módszerrel határoztuk meg. A komplexek vas(III)-tartalmát salétromsavas roncsolás után atomabszorpció módszerrel, komplexometriásan szulfoszalicilsav indikátor jelenlétében és spektrofotometriásan 2,2'-bipiridil reagens segítségével határoztuk meg.

A komplexek termoanalitikai görbéit (TG és DTG) MOM-Q típusú derivatográfval vettük fel. A felfűtési sebesség a 25–1000 °C hőmérséklettartományban 10 °C/perc volt. A 150 °C alatti súlyvesztésből a koordinatíven kötött víztartalmat, a 150–1000 °C között mért súlyvesztésből pedig a komplex szervesanyag-tartalmát számítottuk ki. A minták nátrium-, vas-, szerves ligandum és víztartalmának ismeretében, figyelembe véve a tömeg- és töltésmérleget, meghatározható volt a vas(III)-ionként koordinált hidroxidionok száma, valamint az egy ligandumra eső deprotonált alkoholos hidroxilcsoportok száma.

Az analízisadatok alapján kapott ligandum: vas(III) arány polinukleáris komplex ionok képződését mutatja. Az 1. és 2. táblázatban összefoglaltuk a különböző ligandumokkal képzett komplexek a fenti módon meghatározott összetételét és az annak alapján számított, valamint az analízisadatokból nyert ún. „kísérleti” molekulatömeg értékeket. A képlet alapján számított és az analízisadatokból nyert adatok jó egyezést mutattak.

A Mössbauer spektrumokat a <sup>12</sup> közleményben leírtak szerint szobahőmérsékleten és a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén vettük fel. Palládium hordozófém

adszorbeált <sup>57</sup>Co izotópot használtunk forrásként. A Mössbauer paramétereket a spektrum számítógépes értékelése útján nyertük. Az izomer-eltolódás értékek szobahőmérsékletű fémvasra vonatkoznak. A Mössbauer spektrumok a minták egységes összetételét (a vas(III) központi ionok egyenértékűségét) mutatják.

Az ESR spektrumokat NDK gyártmányú, ESR 220 típusú berendezésen, szobahőmérsékleten az X sávban (9,5 GHz) 100 kHz modulációval vettük fel. A mikrohullámú teljesítmény 10 mV, az amplitúdó-moduláció 0,1 mT volt.

Az ESR spektrumok azt mutatják, hogy a mintákban kölcsönhatásban lévő (ia) és izolált (is) paramágneses részecskék találhatók. E két típusú vas(III) központi atom koncentrációarányát ( $I_{ia} : I_{is}$ ) a megfelelő ESR spektrumrészek integrált intenzitása arányából számítottuk ki. Példaképpen a mannit-, raffinóz- és D-xilóz-komplexek ESR spektrumát mutatjuk be az 1. ábrán. E vegyületekben az  $I_{ia} : I_{is}$  arány a fenti sorrendben csökken, amit a  $g = 4,3$ -as ESR jel intenzitásnövekedése tükröz. A vizsgált komplexek  $I_{ia} : I_{is}$  arányát a táblázatokban közöljük.

### Kísérleti eredmények és értékelésük

Az 1. táblázat adatai azt mutatják, hogy a különböző ligandumoknál különböző ligandum : vas(III) mólárány és/vagy különböző pH szükséges analitikailag jól jellemezhető, egységes összetételű komplexek előállításához. E komplexekben a ligandumok disszociált alkoholos hidroxilcsoportokkal is kapcsolódnak a vashoz. Vizsgálataink szerint, az irodalomban közltekkel<sup>5</sup> ellentétben, ligandumonként legalább két ilyen alkoholos oxigén szerepel a polialkohol- és a cukorkomplexekben. A cukorsavak esetében (a laktobionsav kivételével) a karboxilát oxigén mellett egy disszociált hidroxil oxigén elegendő a komplex kialakulásához. A dezoxicukrok, valamint a több mint négy alkoholos

<sup>12</sup> A. Tzschach, K. Pönicke, L. Korecz, K. Burger: J. Organomet. Chem., 59. 199. 1973.

hidroxilcsoportot tartalmazó ligandumok komplexében több mint két deprotonált hidroxil oxigén koordinálódik a vas(III)ionhoz ligandumonként. Például a raffinóz triszaharid öt ilyen oxigénnel kapcsolódik a vas(III)-hoz.

Az 1. táblázatban bemutatott komplexekben (a dezoxiribóz és a raffinóz kivételével) több mint egy, általában két ligandum koordinálódik a vas(III)ionhoz. A komplexben levő, egyébként kémiailag azonos ligandumok protonáltsági fokukban különbözhetnek egymástól. A XI., XII., XIII. és XVIII. komplexekben az egyik ligandum két, míg a másik három deprotonált alkoholos oxigénnel kötődik a vas(III)-hoz. Vannak olyan ligandumok, amelyek egy és két (XIV. komplex) mások három és négy (I., III. és VIII.) deprotonált alkoholos oxigénnel koordinálódnak a vashoz. Ez a vas(III)-ion koordinációs szférája szimmetriájának csökkenését okozza, ami a nagyobb Mössbauer kvadrupolus felhasadásban (QS 0,82–0,86 mm/s) is megmutatkozik. Az azonos protonáltságú ligandumokat tartalmazó komplexek esetén a QS = 0,72–0,79 mm/s. Ugyancsak nagyobb a QS értéke (0,82–0,92) azoknak a komplexeknek, amelyekben a ligandum cukorsav, jelezve, hogy a deprotonált karboxil és alkoholos hidroxilcsoport koordinációja révén csökkent a központi ion környezetének szimmetriája. Természetesen más szerkezetbeli okok is befolyásolhatják a vas(III)ion körüli szimmetriát és így a QS értéket is.

Úgy találtuk, hogy az összes vizsgált komplex Mössbauer izomer eltolódás értéke a kísérleti hibák határain belül megegyezett. Ez arra mutat, hogy a vas atommagjának helyén az elektronsűrűség kevésbé függ az oxigén donor atom természetétől, mint az elektromos térgradiens a mag körül. Az összes vizsgált komplexnél a vasiononként koordinált hidroxidionok és a deprotonált alkoholos hidroxidcsoportok összege kisebb, mint a vas koordinációs száma. A koordinációs szféra betöltését részben hidroxidhidak, esetleg protonált alkoholos oxigének és néhány esetben vízmolekulák biztosítják.

A komplexek ESR spektruma általában két részből tevődik össze: (1) széles vonal, amelynek  $g$  értéke kb. 2, a csúcstól csúsig való szélessége pedig 35–250 mT között változik (a legtöbb esetben 100–150 mT), (2)  $g' \sim 4,3$ -nál jelentkező keskeny komponens, amelynek szélessége 5–30 mT (a legtöbb vizsgált rendszernél 15–20 mT).

Az ESR spektrum széles komponense a nagypínű paramágneses vas(III)ionok közötti erős kölcsönhatásra utal. A spektrum alakja és csúcstól-csúsig való szélessége a dipol-dipol és a kicserélődési kölcsönhatás nagyságától függ. Ha az előbbi a domináns, akkor Gauss típusú, míg ha az utóbbi, akkor Lorentz alakú görbét kapunk. Az általunk előállított komplexek ESR spektruma a két görbe szuperpozícióját mutatja némi aszimmetriával. Az aszimmetria annál kifejezettebb, minél szélesebb a vonal. Hasonló ESR spektrumokat több szerves vas(III)-vegyületben is ész-

leltek<sup>13</sup>. A mérési eredményeket antiferromágneses, oxigénhídon keresztül csatolt vas(III)-ionokat tartalmazó dimerekkel értelmezték.

A  $g' \sim 4,3$ -nál megfigyelhető keskenyebb komponens az izolált, nagypínű vas(III) központi ionra jellemző. A polialkoholok vas(III)-komplexei (néhány különlegesen előállított minta kivételével) ESR spektrumán nem található ez a jel, következésképpen e vegyületek csak kölcsönhatásban levő vas(III)ionokat tartalmaznak. A kis csúcstól-csúsig szélesség arra mutat, hogy az izolált vas(III)ionok lokális környezetének nincs axiális szimmetriája.

Minden ESR spektrumból meghatároztuk a spektrum két komponensének intenzitásarányát ( $I_{ia} : I_{is}$ ). Az eredmények a táblázatokban láthatók. Első közelítésben ez a hányados arányos a mágneses kölcsönhatásban levő és az izolált vas(III)ionok koncentrációjának arányával.

A táblázatok adataiból látható, hogy minden komplexben a kölcsönhatásban lévő vas(III)ionok dominálnak. Az  $I_{ia} : I_{is}$  arány legkisebb értéke kb. 2, de a legtöbb rendszerrel 75 és a  $\infty$  között változik. Csak a nagyon érzékeny ESR spektroszkópiás módszer tette lehetővé a VI–XVIII és a XX–XXVIII komplexekben az izolált vas(III)ionok kimutatását.

A táblázatok adataiból kitűnik, hogy a kétféle vas(III)-koncentráció arányát az alábbi tényezők befolyásolják:

1. a szerves ligandum minősége (karbonil vagy karboxilát oxigén donoratomból hatására megjelenik az izolált vas(III) a többmagvú részecskében; utóbbi oxigének erősebb elektronpár donorok, mint az alkoholos hidroxil oxigénje).

2. a komplex preparálásának módja (a ligandum: vas(III) arány, valamint az oldat pH-jának növekedése az  $I_{ia} : I_{is}$  arány csökkenését eredményezi).

3. a minták víztartalma (a víztartalom növekedésével a vas-vas kölcsönhatás csökken. Azokban a mintákban, ahol e kölcsönhatás erős, a víz sztöchiometrikus mennyiségben van jelen és feltehetően hidrogénhid-kötéssel kapcsolódik vagy szabad alkoholos hidroxilokhoz, vagy koordinált hidroxidionokhoz.)

Láthatjuk, hogy a vas(III) – vas(III) kölcsönhatás az egy vas(III)ionra jutó ligandum mennyiség növekedésével csökken.

A fenti megállapítást támasztja alá diamágnesesen hígított vas(III) komplexeink ESR vizsgálata is. A vas(III)-mannit komplexet etanollal alumínium(III)iont tartalmazó oldatokból kicsapatva a vasat és alumíniumot különböző molarányban tartalmazó mannit-komplexeiket állítottunk elő. Ezek ESR vizsgálatának eredményeit a 3. táblázat mutatja be. Látható, hogy az alumíniumtartalom növekedésével az  $I_{ia} : I_{is}$  arány nagymértékben csökken, ami azt mutatja, hogy az előállítás során a paramágneses vas(III)ionok közé beépültek a diamágneses alumínium(III)ionok.

<sup>13</sup> B. Chiari, O. Piovesana, T. Tarantelli, P. F. Zanazzi: Inorg. Chem., 22. 2781. 1983.

## Összefoglalás

A vas(III)ion 18 cukortípusú ligandummal (aldozok, ketózok, polialkoholok, cukorsavak, di- és triszacharidok) képzett komplexét állítottuk elő. A komplexek összetételét analitikai módszerekkel határoztuk meg. Kimutattuk, hogy a vas(III) a szerves ligandumok deprotonált alkoholos hidroxilcsoportjaihoz kapcsolódik és többmagvú komplexek képződnek. A Mössbauer spektroszkópiás vizsgálatok a vas(III) központi atom nagyszámú elektronszerkezetét tükrözik. Az ESR spektroszkópiás vizsgálatok erős antiferromágneses vas(III) – vas(III) kölcsönhatást mutatnak, ami dimer vagy oligomer komplex szerkezetre utal. A kölcsönhatásban álló és az izolált vas(III)ionok mennyisége függ a ligandum minőségétől valamint az előállítás módjától (a fém : ligandum mólarány, a kiindulási oldat kémhatása, diamágneses hígítás, stb.).

**Iron(III) complexes of sugar-type ligands.** L. Nagy, K. Burger, J. Kürti, M. A. Mostafa, L. Korecz and I. Kiricsi

A series of iron(III) complexes formed with sugar-type ligands (aldoses, ketoses, polyalcohols, sugar acids, di- and trisaccharides) was prepared. The composition of the complexes was determined by standard analytical methods. It was shown that deprotonated alcoholic hydroxy groups participate in the complex formation and polynuclear species are formed. Mössbauer spectra reflected the presence of high spin iron(III) central atoms, EPR spectra showed antiferromagnetic interactions between the iron(III) centres in the complexes indicating dimeric or oligomeric complex structures. The ratio of interacting and isolated iron(III) atoms depend on the nature of the ligand and on the preparation mode of the complexes (metal-to-ligand ratio, pH, diamagnetic dilution, etc.).

Szeged, József Attila Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

Érkezett: 1986. XII. 27.

Közlésre elfogadtuk: 1987. IV. 29.

## A hidrogéntúlfeszültség vizsgálata galliumelektródon sósav—metanol—víz elegyekben

SZABÓ KÁLMÁN és MIKA JÓZSEF

ELTE Fizikai Kémiai és Radiológiai Tanszék, 1088 Budapest, Puskin u. 11–13.

Számos ion elektrokémiai redukcióját vizsgálták különböző összetételű szerves oldószer – víz elegyekben<sup>1–8</sup>. A hidrogéntúlfeszültség ( $\eta$ ) a szerves komponens és az elektródfém anyagi minőségétől, az áramsűrűség-tartománytól függően eltérő módon változik az elegy összetételével. Metanol – víz – sósav elegyben rézkatódon az  $\eta$  értéke  $5 \cdot 10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup> áramsűrűségnél a metanoltartalom növekedésével csökken, ezzel szemben  $10^{-3}$  A/cm<sup>2</sup> áramsűrűségnél a túlfeszültség a metanoltartalom növekedésével kezdetben csökken minimumot majd maximumot mutat<sup>1</sup>. Ónelektrodon sósav – etanol – víz elegyben (közepes áramsűrűségnél) az  $\eta$  értéke a rézelektrod esetében kapott minimum-

-maximum görbéhez hasonlóan változik az elegy etanoltartalmának a növekedésével<sup>1</sup>. Higanyelektródon sósav – metanol – víz elegyben végzett vizsgálatok szerint az  $\eta$  változása az elegy metanoltartalmával – az előzőekhez viszonyítva – egyszerűbb képet mutat<sup>2</sup>, a vizsgált áramsűrűség-tartományokban a túlfeszültség monoton csökken a metanol móltörtjének ( $x_{\text{met}}$ ) növekedésével, a csökkenés mértéke kis ( $x_{\text{met}} = 0,0 - 0,2$ ) és nagy ( $x_{\text{met}} = 0,8 - 1,0$ ) metanoltartalmú elegyekben nagyobb, mint közepes (0,2–0,8) összetételeknél<sup>2</sup>.

A Tafel egyenlet átlépési faktora ( $\beta$ )  $x_{\text{met}} \approx 0,3$  összetételig növekszik a metanoltartalom növekedésével majd konstans értéket mutat, változik az elegy összetételével a csereáramsűrűség ( $j_0$ ) értéke is, éspedig a metanoltartalom változásával minimumot mutat<sup>2</sup>.

Korábbi vizsgálataink szerint<sup>3</sup> a hidrogéntúlfeszültség értéke sósav – metanol – víz elegyben közepes ( $4 \cdot 10^{-4}$  A/cm<sup>2</sup>) áramsűrűségnél csökken az  $x_{\text{met}}$  növekedésével, majd növekszik és  $x_{\text{met}} \approx 0,7$  összetétel-nél maximumot mutat, a  $\beta$  értéke ebben az esetben is változik az elegy összetételével.

Egyéb ionok: Zn<sup>2+</sup> 4, 5; Cd<sup>2+</sup>, V<sup>3+</sup>, HPbO<sub>2</sub><sup>-6</sup>; Pb<sup>2+</sup> 7 és Cr(III)-komplexek<sup>8</sup> elektrokémiai redukcióját különböző szerves oldószer – víz elegyekben higany- és amalgám-elektrodokon vizsgálták.

Az idézett<sup>2, 4–8</sup> vizsgálatok eredményeit Afanasz-

<sup>1</sup> J. O'M. Bockris, S. Ignatovitz: Trans. Faraday Soc., 44, 519. 1948.

<sup>2</sup> J. O'M. Bockris, R. Parsons: Trans. Faraday Soc., 45, 916. 1949.

<sup>3</sup> Szabó K., Vas M.: Magy. Kém. Folyóirat, 77, 40. 1971.

<sup>4</sup> W. Jaenicke, P. H. Schweitzer: Z. Phys. Chem. N. F., 52, 104. 1967.

<sup>5</sup> B. Behr, J. Stroka, J. Taraszewska: J. Electroanal. Chem., 58, 71. 1975.

<sup>6</sup> J. Lipkowski, Z. Galus: J. Electroanal. Chem., 58, 51. 1975.

<sup>7</sup> B. H. Afanaszjev: Elektrokimiya, 17, 32. 1981.

<sup>8</sup> B. H. Afanaszjev: Deponirovano v VINITI, 12, 08, 83, No. 4435 – 83 Dep.