

zációnak alakulása fő vonalaiban megegyezik a sugárzásos iniciálással tapasztaltakkal. Ez arra enged következtetni, hogy az N-vinil-karbazol szilárd fázisban gyökös mechanizmus szerint polimerizál.

Kinetics of the solid state polymerization of N-vinylcarbazole. F. Tüdös and E. Boros-Gyevi

The polymerization of N-vinylcarbazole, initiated by γ -radiation, by AIBN was examined. The process was found to be autocatalytic whose rate may be described by the expression

$$\frac{dx}{dt} = KIt x^{1,2} (1-x)^2$$

where $x = \xi/\xi_\infty$, and ξ is the conversion. The degree of polymerization changes according to a maximum curve and depends on the conversion as represented by the following equation:

$$\bar{P}(x) = P_0 x^\beta (1-x)$$

where $\beta = 0,2 \pm 0,1$. Thus the expression for the rate of initiation is:

$$W_1 = \frac{KI}{P_0} x (1-x)$$

The elementary processes of the polymerization are discussed in detail. Initiation and chain growth take place at the interface between the polymer and monomer, while the chain termination process is probably to be interpreted by the „burial” mechanism.

According to experiments made with chemical initiation, the kinetics of polymerization and the change of the degree of polymerization agree in the main lines with those found for radiation-induced initiation. From this result it may be concluded, that N-vinylcarbazole polymerizes by a radical mechanism in the solid state.

Budapest, Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete.

Érkezett: 1966. VI. 10.

A vaskomplexek Mössbauer-izomereltolódásai és a Pauling-féle neutralitási elv

KORECZ LÁSZLÓ és BURGER KÁLMÁN

A Pauling-féle elektroneutralitási elv¹ szerint az anyagok elektronszerkezete olyan, hogy az egyes atomok közel semleges töltésűek. Az atomokon legfeljebb $\pm 1/2$ nettó elektromos töltés van, amely az elektrosztatikus stabilitásnak megfelelő eloszlásban főképpen a leginkább elektropozitív és a leginkább elektronegatív atomon helyezkedik el.

A magkvadrupol-rezonancia vizsgálatok szerint ugyan egyes komplexekben a központi fématom nettó parciális töltése $-0,2$ és $+2,0 e$ értékek között változhat², mégis kétségtelennek tartják a neutralitási szabállyal kifejezett tendenciát³. A kérdés további vizsgálata tehát érdekesnek ígérkezett.

Shirley vetette fel annak a lehetőségét, hogy a Mössbauer-effektust intermetallumokban a neutralitási elv érvényének vizsgálatára alkalmazzák⁴. Kerler⁵ a vasat különböző oxidációs állapotban tartalmazó komplexek közel azonos izomereltolódás-értékeinek értelmezésénél a neutralitási elvre hivatkozik. Vizsgálataink célja annak megállapí-

tása volt, hogy vasvegyületekben a Mössbauer-adatokból mennyiben lehet a neutralitási elv érvényességére következtetni, illetve az eddig kapott Mössbauer-adatok mennyiben vannak összhangban a neutralitási elvvel.

Elméleti alapok

A Mössbauer-spektrum paraméterei közül a kémiai vagy izomer eltolódás az, amely kapcsolatba hozható a vasatom netto parciális töltésével. Mint ismeretes az izomer eltolódás

$$\delta \sim (\langle R_c^2 \rangle - \langle R_a^2 \rangle) [\psi_A^2(0) - \psi_S^2(0)] \quad (1)$$

ahol (R_c^2) és (R_a^2) a mag gerjesztett, illetve alapállapotaiban a magtöltés sugarának négyzetes középértéke, $\psi_A^2(0)$ és $\psi_S^2(0)$ az elektronok sűrűsége a mag helyén az abszorbensben és a forrásban.

A mag helyén zérustól különböző elektron-sűrűsége az s-elektronoknak van, csak néhány százelektromos járulékat szolgáltatnak a relativisztikus $p_{1/2}$ elektronok. A vas esetében tehát a $\psi^2(0)$ lényegében az 1s, 2s, 3s és 4s héjak elektronjai mag helyén vett sűrűségeinek összege lesz:

$$\psi^2(0) \approx 2 \sum_{n=1}^3 \psi_{ns}^2(0) + x \psi_{4s}^2(0) \quad (2)$$

Itt x a 4s-elektronok számát jelenti. A 4s-elektronok által létrehozott sűrűséget különválasztottuk

¹ L. Pauling: J. Chem. Soc., 1948. 1461.

² N. Nakamura et al.: J. Amer. Chem. Soc., 82. 5783. 1960.; 83. 4526. 1961.; 84. 163. 1962.; Bull. Chem. Soc. Japan, 35. 518. 1962.; Inorg. Chem., 1. 592. 1962.; Proc. 7 ICCS Stockholm 1962. 59. o.

³ Lakatos B.: Bevezetés a komplex vegyületek kristályter- és ligandumter-elméletébe. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1965. 110. o.

⁴ D. A. Shirley: Rev. Mod. Phys., 36. 339. 1964.

⁵ W. Kerler, W. Neuwirth und E. Fluck: Z. Phys., 175. 200. 1963.

a szummától, ezt szokás ugyanis a Fermi—Segré—Goudsmit-formulával megadni⁶

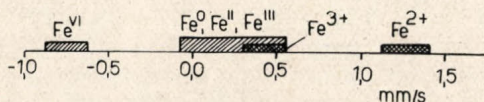
$$\psi_{ns}^2(0) = \frac{Z_i Z_e^2}{\pi a_0^3 n_e^2} \left(1 - \frac{d\sigma}{dn}\right) \quad (3)$$

ahol Z_i a maghoz közeli tartományban az effektív magtöltés, mely a rendszámmal tekinthető azonosnak, Z_e az effektív magtöltés, n_e az elektron effektív főkvantumszáma, σ a kvantumdefektus, n a főkvantumszám.

Bár a képletet az alkálifémekre számították ki, általánosabb érvényű, a tapasztalattal való egyezése más esetekben is jónak mondható. Érvényességét és pontosságát itt nem vizsgáljuk, csak utalunk *Kopfermann*⁷, *Foldy*⁸, *Breit*⁹ és *Shirley*⁴ részletes vizsgálataira. Kiemeljük *Shirley*nek azt a következtetését, hogy noha a $\psi^2(0)$ abszolút értéke a képlet alapján valószínűleg csak 10%-os vagy még kisebb pontossággal számítható ki, a $\Delta\psi^2(0)$ nagy pontossággal határozható meg. Mivel az izomer eltolódás (1) kifejezésében a $\Delta\psi^2(0)$ szerepel, a képlet használatát jogosnak véljük.

Az atom nettó parciális töltésére az effektív magtöltés (Z_e) jellemző. A vasatomok Mössbauer-izomereltolódás-értéke, mint a fentiekből kitűnik, az atom effektív töltésétől csak explicite a $\psi_{3s}^2(0)$ -n keresztül függ. Már pedig vas esetén a $\sum_{n=1}^3 \psi_{ns}^2(0)$ és ebből is elsősorban a $\psi_{3s}^2(0)$ jelentős mértékben függ a $3d$ -elektronok számától és lokalizációjától is, azok árnyékoló hatása miatt¹⁰. Sőt, amíg az s -elektronok számának növelése a $\psi^2(0)$ -t növeli, miközben a vasatom nettó pozitív töltését csökkenti, addig a p , d -elektronok számában történő növekedés — az említett árnyékoló hatás miatt — $\psi^2(0)$ -t csökkenti, ugyanakkor csökkentve az atom pozitív töltését is. A mag helyén vett elektronsűrűség tehát nem arányos az elektronok számával. E bonyolult kapcsolat miatt úgy tűnik, hogy vas esetén a Mössbauer-izomereltolódásokból nehéz lenne a neutralitási elv érvényességére következtetni. E kérdés tisztázására áttekintettük az eddigi Mössbauer-vizsgálatok eredményeit.

Mint már *Kerler*⁵ megállapította, az izomereltolódás-értékek jól csoportosíthatók. A csoportosítás lényeges vonásait az 1. ábrában foglaltuk össze.



1. ábra

Vasvegyületcsoportok izomereltolódás-értékei (Az ábra az izomer eltolódásokat a $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3 H_2O$ izomereltolódásához viszonyítva)

Látható, hogy míg a Fe^{2+} -, Fe^{3+} -ionok és $Fe(VI)$ vegyületek izomereltolódás-értékei egy-

⁶ E. Fermi und E. Segré: Z. Phys., 82. 729. 1933.

⁷ H. Kopfermann: Kernmomente. Akademische Verlagsgesellschaft, M. B. H. Frankfurt am Main, 1956.

⁸ L. L. Foldy: Phys. Rev., 111. 1093. 1958.

⁹ G. Breit: Rev. Mod. Phys., 30. 507. 1958.

¹⁰ R. E. Watson and A. J. Freeman: Phys. Rev., 120. 1125. 1960.

mástól jól elkülönülve egy-egy szűk tartományon belül helyezkednek el, addig a fémesen kötött vas, a $Fe(0)$ -, $Fe(II)$ - és $Fe(III)$ komplexek izomereltolódás-értékei egyetlen kb. 0,7 mm/s széles tartományba kerülnek.

Eredmények és értékelésük

Az irodalomban közölt Mössbauer-adatok azt is mutatják, hogy a komplexek esetében a ligandumba beépített szubsztituensek hatására az izomer eltolódás alig változott^{11, 12, 13}. A kísérleti eredmények alapján *Herber* a szerves vasvegyületek izomer eltolódását és kvadrupolfelhasadását additív molekuláris paraméternek tekintette, azt állítva, hogy két vagy több olyan vegyületben, amelynek a molekulaszervezete ugyan különböző, de a vasatomok közvetlen környezete megegyezik, az izomer eltolódás értéke azonos¹⁴. A szalicilaldoxim és 5-metil-, 5-klór- és 5-nitro-származéka vas(II)komplexeinek általunk végzett Mössbauer-vizsgálata¹⁵ is a *Herber*-szabály érvényességét mutatta. A dimetil-glioxim vas(II)- és vas(III)-komplexeinek vizsgálata pedig arra utalt, hogy a központi atom oxidációja sem okoz lényeges változást az izomer eltolódás értékében, ha a komplex szimmetriája nem változik. E jelenségek értelmezésére a vizsgálatok még nem voltak elegendők. További munkánk során is háromféle módszerrel kívántunk hatni az elektronsűrűsége a mag helyén: 1. a szubsztituenshatás révén; erre ösztönzött a *Herber*-szabálytól eltérő néhány irodalmi adat^{16, 17}; 2. a vas(II)atom vas(III)-ra történő kicserélésével; 3. az előbbi két hatás együttes alkalmazásával. Eredményeinket az 1. táblázatban foglaltuk össze. Néhány jellemző spektrumot a 2. ábrán mutatunk be. A tetraéderes szimmetriájú tionallidkomplex kivételével valamennyi vizsgált vegyület közel sík négyzetes elrendezésű.

A komplexek a 2. táblázatban összefoglalt mágneses momentumaiból kitűnik, hogy a szalicilaldoxim és furil-dioxim komplexek nagy spinszámúak, míg a dimetil-glioxim komplexei kis spinszámúak.

Az 1. táblázat Mössbauer-adataiból megállapítható, hogy a szalicilaldoxim-komplexekben sem a szubsztituenshatás, sem a központi atom oxidációja, sem e két módszer együttes alkalmazása nem változtatta meg az izomereltolódás-értékeket. Bár a kvadrupolfelhasadás a vas(III)-komplexekben a szubsztituensek hatására megváltozott, az izomer eltolódás értéke változatlan

¹¹ L. M. Epstein: J. Chem. Phys., 40. 435. 1964.

¹² A. V. Lesikar: J. Chem. Phys., 40. 2746. 1964.

¹³ R. L. Collins and R. Pettit: J. Amer. Chem. Soc., 85. 2332. 1963.

¹⁴ R. H. Herber and R. G. Hayter: J. Amer. Chem. Soc., 86. 301. 1964.

¹⁵ K. Burger, L. Korecz et al.: J. Inorg. Nucl. Chem., 28. 1673. 1966.

¹⁶ A. V. Ablov, B. J. Golydanszkij et al.: Dokl. Ak. Nauk SzSzsZR, 151. 1352. 1963.

¹⁷ G. Lang and W. Marschall: Proc. Phys. Soc., 87. 1. 1966.

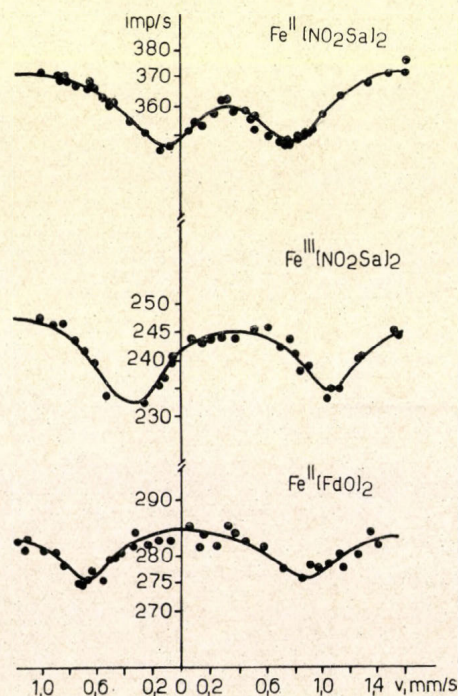
1. táblázat

A mért vaskomplexek izomereltolódás- és kvadrupólfelhasadás-értékei 75 K°-on
Átlagos hiba ±0,05 mm/s

Vegyület	Izomer eltolódás, mm/s	Kvadrupólfelhasadás, mm/s
Fe(II)(NO ₂ Sa) ₂	0,30	0,86
Fe(II)(ClSa) ₂	0,32	0,82
Fe(II)(Sa) ₂	0,35	0,85
Fe(II)(CH ₃ Sa) ₂	0,32	0,83
Fe(II)(Dmg) ₂	0,24	—
	0,18	0,75
Fe(II)(Fdo) ₂	0,09	1,55
Fe(II)(Td) ₂	0,22	0,70
Fe(III)(NO ₂ Sa) ₂	0,32	1,46
Fe(III)(ClSa) ₂	0,29	0,91
Fe(III)(Sa) ₂	0,32	0,86
Fe(III)(CH ₃ Sa) ₂	0,27	1,00
Fe(III)(Dmg) ₂	0,28	0,70
K ₄ [Fe(CN) ₆] · 3 H ₂ O	-0,12	—

ahol Sa = szalicil-aldoxim
Dmg = dimetil-glioxim
Fdo = α-furil-dioxim
Td = tionalid

a szubsztituensek (NO₂, Cl, CH₃) 5-helyzetben vannak.



2. ábra

A vas(II)- és vas(III)-5-nitro-szalicil-aldoxim és a vas(III)-furil-dioxim komplexek Mössbauer-spektruma (75 K°)

maradt. A vas(II)-dimetil-glioximban a metilcsoportoknak furilcsoportokkal való helyettesítése viszont mind az izomer eltolódás, mind a kvadrupólfelhasadás értékét megváltoztatta. Ez utóbbi esetben a molekula mágneses tulajdonságai is megváltoztak, a kis spinszámú komplex nagy spinszámúra változott. Így a furil-dioxim-komplex esetében a Herber-szabálytól eltérő esettel van dolgunk.

2. táblázat

A vizsgált komplexek mágneses momentumai

Komplex	Bohr-magneton	A párosítatlan elektronok száma
Fe(II)(NO ₂ Sa)	4,7	4
Fe(II)(ClSa) ₂	5,0	4
Fe(II)(Sa) ₂	4,9	4
Fe(II)(CH ₃ Sa) ₂	4,8	4
Fe(III)(NO ₂ Sa) ₂	5,7	5
Fe(III)(ClSa) ₂	6,0	5
Fe(III)(Sa) ₂	5,8	5
Fe(III)(CH ₃ Sa) ₂	5,8	5
Fe(II)(Dmg) ₂	0	0
Fe(III)(Dmg) ₂	2,1	1
Fe(II)(Fdo) ₂	5,2	4
Fe(II)(Td) ₂	4,7	4

A jelölések azonosak az 1. táblázat jelöléseivel.

A szalicil-aldoxim komplexek esetében az izomereltolódás-adatok alapján, sőt a szalicil-aldoxim és a klórszármazéka esetében még a kvadrupólfelhasadás figyelembevételével sem tudjuk megkülönböztetni, hogy vas(II)- vagy vas(III)-vegyületről van-e szó. E kísérleti tények értelmezése az alábbi módon lehetséges. Ha bármely két vegyületet kiválasztunk, akkor a (2) és (3) képletek szerint

$$\Delta\psi^2(0) = \psi^2(0)^{(1)} - \psi^2(0)^{(2)} \approx 2 \sum_{n=1}^3 [\psi_{ns}^2(0)^{(1)} - \psi_{ns}^2(0)^{(2)}] + \frac{Z_i}{\pi a_0^3} \left\{ x^{(1)} \left[\frac{Z_e^2}{n^3} \left(1 - \frac{d\sigma}{dn} \right) \right]^{(1)} - x^{(2)} \left[\frac{Z_e^2}{n^3} \left(1 - \frac{d\sigma}{dn} \right) \right]^{(2)} \right\} \quad (4)$$

Itt az (1), illetve (2) felső indexek jelölik a kiválasztott két vegyületet. Jelöljük egyszerűség kedvéért az összeg első tagját I-gyel, a másodikat II-vel, azaz $\Delta\psi^2(0) = I + II$. Akkor $\Delta\psi^2(0) = 0$ a következő módokon valósulhat meg:

a) I = II = 0. A II vagy úgy zérus, hogy sem az x , sem a Z_e nem változik, vagy úgy, hogy II-ben az x és Z_e változása kompenzálja egymást. Közel az utóbbi eset állhat elő pl. akkor, ha Z_e a $4p$ -elektronoknál beállt változás miatt változik, mivel ez a hatás I-ben csak töredékben mutatkozik. Ha x és Z_e is változatlan marad, akkor az azt jelenti, hogy az atom töltése nem változik, s ha történetesen ez a töltés $\pm 1/2 e$ -nél kisebb, akkor a neutralitási tendencia érvényesül. A második esetben azonban, az x és Z_e -ben beállt egymást kompenzáló változások az atom töltésének egyirányú változását okozzák: pl. ha x nő, azaz a $4s$ -elektronok száma nő, Z_e -nek csökkenni kell, ami úgy történhet, hogy a $4p$ -elektronok száma nő, tehát az atom nettó töltése csökken.

Megjegyezzük, hogy x és Z_e állandósága még nem egyértelmű az elektronkonfiguráció változatlanóságával.

b) I = -II. Miután I-et elsősorban a $3d$ -elektronok számában történt változás határozza meg, azok árnyékoló hatása révén, továbbá általában várható, hogy a $3d$ -elektronok számában történt változás Z_e -n keresztül a II-ben az I-gyel egyirányú parciális járulékot szolgáltat, itt ismét

az x változása révén jöhet létre kompenzáció. Akkor pedig, mint az imént láttuk, az atom töltése megváltozik, vagy nő, vagy csökken.

Azt a tényt, hogy a szubsztituens hatás az izomer eltolódás értékében nem jelentkezik, a különböző szerzők lényegében azonos módon, a koordinatív σ - és a donor π -kötés együttes hatásával magyarázták^{5,17,13,15}. Ezek a magyarázatok a b) esetet teszik valószínűvé, de nem zárják ki, hogy x és Z_e is állandó legyen. Ugyanis a σ -kötés erősségében beálló változás mind az s , mind bizonyos p - és d -elektronokat vagy azokat külön-külön érintheti.

Megfontolásainknál mindig csak Z_e -t vettük figyelembe, n_e -t nem. Ennek oka az, hogy habár n_e függ a Z_e -től, ez a függés kicsiny, az $n_e =$ állandó közelítést használhattuk.

Következtetések

Az a tény, hogy a komplexek izomereltolódásértékei a fémes vaséhoz közel eső szűkebb tartományban vannak (1. ábra), azt a benyomást kelti, hogy a neutralitási tendencia érvényesül. Az izomer eltolódás azonossága azonban, mint az előzőkből látható, nem jelent okvetlenül azonos nettó töltést. Hiszen a vasban a $3d$ -elektronok számának csökkentése is növeli az s -elektronsűrűséget a mag helyén nemcsak a $4s$ -elektronok számának növelése. Pedig e két változás az atom töltése szempontjából éppen ellenkező hatású. A négyes, hatos koordinációjú komplexeknél, a koordináció következtében az üres $3d$, $4s$, $4p$ esetleg $4d$ pályákra is kerülnek elektronok. A komplexekben a neutralitási tendenciát igazolja, hogy az izomer eltolódásaik mégis a fémes vaséhoz esnek közel. Az ionos vas(II)vegyületek nagy izomereltolódásértékei, az előzőekben tárgyaltak alapján, valószínűtlenné teszik, hogy e vegyületekre [pl. $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$] a Pauling-féle elektroneutralitási posztulátum érvényes lenne. Hasonlóképpen nem ér-

vényesülhet a neutralitási tendencia a vas(VI)vegyületekben sem, mint azt e vegyületek nagyon kis izomereltolódás-értékei mutatják.

Kísérleti rész

A Mössbauer-spektrumok felvételét előző közleményünkben ismertetett módon végeztük el¹⁵.

A komplexek mágneses szuszceptibilitását, a Magyar Tudományos Akadémia Központi Fizikai Kutató Intézetében épített Gouy-mérlegen mértük meg. Köszönettel tartozunk *Tarnóczy Tivadarnak* értékes segítségéért.

A komplexeket előző közleményeinkben leírt módon állítottuk elő^{18,19} és infravörös spektrumokkal azonosítottuk. A komplexek összetételét mikroanalitikai módszerekkel is ellenőriztük.

Összefoglalás

A szerzők saját és irodalmi adatok alapján rámutatnak, hogyan vizsgálható a Mössbauer-módszerrel a Pauling-féle elektroneutralitási elv érvényességi köre. Megállapítják, hogy a Pauling-féle posztulátum a vaskomplexekre érvényes, de az ionos vas(II)vegyületekre és a vas(VI)vegyületekre nem.

The isomeric shift in the Mössbauer spectra of iron complexes and the neutrality postulate of Pauling. L. Korecz and K. Burger

The Mössbauer effect has been used by the authors for the study of the electroneutrality principle postulated by Pauling. It is shown that this principle is valid in the case of iron complexes, but it does not hold for ionic iron(II) compounds and iron(VI) compounds.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Atomfizikai Tanszéke és Szervetlen- és Analitikai-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1966. VI. 13.

¹⁸ K. Burger, I. Ruff and F. Ruff: J. Inorg. Nucl. Chem., 27. 179. 1965.

¹⁹ K. Burger, F. Ruff, I. Ruff and I. Egyed: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 46. 1. 1965.

Polietilénlikoléter alapú nedvesítőszer koncentrációjának polarográfiás meghatározása lépcső-kettéválasztással, III.*

Oxietilezett alkil-fenol-származék vizsgálata

PÉTER FERENC és OZVALD ISTVÁN

Felületaktív, azaz nemionos anyagok meghatározására különböző — általában kémiai reakción alapuló — módszerek ismeretesek. Ezek meg lehetőségek körülményesek és hosszabb időt (esetenként több órát) igényelnek. Mivel a különböző iparokban egyre nagyobb mértékben használnak felületaktív anyagokat, szükségessé vált olyan módszer kidolgozása, melynek segítségével az ilyen nemionos segédanyagokat tartalmazó olda-

tok koncentrációjának változása egyszerű módon, gyorsan követhető, és ily módon az optimális technológia kialakításához elengedhetetlenül szükséges koncentrációváltozási vizsgálatok elvégezhetőkké válnak.

Már korábban^{1,2} egy zsíralkohol poliglikoléter

¹ Péter F. és Ozvald I.: Magyar Kém. Folyóirat, 71. 490. 1965.

² Péter F. és Ozvald I.: Kolorisztikai Értesítő, 8. 124. 1966.

* II. közlemény: Kolorisztikai Ért., 8. 124. 1966.