

A MERKAPTOECETSAV OXIDÁCIÓS MECHANIZMUSÁK

TANULMÁNYOZÁSA S^{35} IZOTOP SEGÍTSÉGÉVEL.

Guczi László

DOKTORI ÉRTEKEZÉSE.

Budapest 1959.



Diss.

B 178



T A R T A L O M.

I. Bevezetés	1
II. A láncreakciók elmélete	3
1. Elnemágazó láncreakció	4
2. Elágazó láncreakció	6
3. Degenerált elágazású láncreakció	8
III. Az autoxidációs folyamatok elmélete	9
IV. Nehézfémkatalízis az oxidációs folyamatokban	12
1. Átviteli katalízis	14
2. Nehézfémkomplexek katalizáló hatása	16
V. Tiolkarbonsavak oxidációjára vonatkozó eddigyi irodalom áttekintése	19
1. Startreakció	20
2. A diszulfid további reakciói	21
3. Nehézfémkatalízis a tiolok oxidációjában	25
VI. Kísérleti metodika	30
1. Kísérleti berendezés	30
2. Az oxigén abszorpció mérése	32
3. A felhasznált anyagok tisztítása és előállítása	33
a. S^{35} -merkaptocetsav előállítása	35
b. S^{35} -ditiodiecetsav előállítása	35
4. A reakciótermékek szétválasztása	36
a. Merkaptocetsav meghatározása	36
b. Ditiodiecetsav meghatározása	37
c. Na_2S meghatározása	38
5. A S^{35} radioaktivitásának mérése	39
6. Hibalehetőségek vizsgálata	41
a. Izotop kicserélődés	41
b. A szerves kötési kén leszakadásából	

származó hiba	41
VII. A merkaptocetsav folyadékfázisú oxidációjára vonatkozó saját vizsgálatok	42
1. Az oxidáció kinetikus görbéjének felvétele	42
2. Hőmérséklet hatása az alapreakcióra	47
3. Na_2S hatása a reakcióra	50
4. Ditiocetsav hatása a MES oxidációjára	52
5. Fe^{3+} ion katalitikus hatása a MES oxidációjára	55
VIII. A kinetikus izotop módszer alkalmazása a MES oxidációs mechanizmusának tanulmányozásában	60
1. A módszer rövid ismertetése	60
2. A szulfid szerepének tisztázása a MES oxidációjában	65
a. Kísérlet leírása	65
b. Kísérlet eredményei	66
IX. A kinetikus izotop módszer alkalmazása megfordítható reakciók fellépése esetén	75
X. Az eredmények értékelése	80
1. Startreakcióra vonatkozó megállapítások	80
2. Na_2S szerepe a MES oxidációjában	81
3. Vaskatalízis a MES oxidációjában	82.
4. A szulfát képződésére vonatkozó vizsgálatok	84
5. A MES oxidációjára levonható végső következtetések	85
XI. Összefoglalás	87

I. B E V E Z E T É S.

Az oxidációs folyamatok elmélete és gyakorlata manapság mindinkább a kutatások homlokterébe kerül. Ezek a folyamatok - akár a kémiail és ipari, akár a biológiai és biokémiai vonatkozásait tesszük vizsgálat tárgyává - még igen tisztázatlanok, és csak néhány esetben sikerült ezek mechanizmusát megoldani. Itt is elsősorban a homogén gázfázisú oxidációkra kell utalni, mivel ezen a területen született talán a legtöbb exakt kísérleti eredmény. Itt elsősorban Szemjonov /1/ nevét említjük meg, aki már több mint 30 éve foglalkozik ilyen típusú reakciókkal. Magyarországon Szabó Zoltán /2/ foglalkozott először gázfázisú reakciók és oxidációk extrém tiszta körülmények között lefolytatott vizsgálatával és ezen a területen számos új eredménnyel gazdagította ezt a tudomány-ágot.

A folyadékfázisú homogén oxidációs reakciók távolról sem mutatnak olyan " egyszerű " képet, mint a gázfázisú oxidációk. Itt ugyanis a jelenlévő oldószermolekula nagymértékben befolyásolja a reakció lefutását, és a keletkezett számos reakciótermék is nagymértékben bonyolulttá teszi ezeket a folyamatokat. Különbség van aszerint, hogy a reakció vizes, poláros vagy apoláros szerves oldószerben játszódik le. Csak ezt az egyszerű változást figyelembe véve, a reakció lefutásában igen nagy különbségek lehetnek és a termékek minősége is változni fog. Ha pedig láncreakciók formájában megy végbe valamilyen folyamat, akkor a lánckeletkezés, láncelágazás és a láncletörés is nagymértékben függ az oldószermolekulától.

A jelen dolgozatban a merkaptocetsav folyadékfázisú oxidációjának vizsgálatát tűztük ki célul. A modelvegylő-

kiválasztását két okra lehet visszavezetni. Az egyik oka az a tény, - mint ezt már régen felismerték - hogy biológiai rendszerekben az -SH csoportot tartalmazó aminosavaknak a sejtlégzésben igen fontos szerep jut. Ezért a merkaptovegyületek oxidációjának kérdése már régóta foglalkoztatja a kutatókat. Tekintve, hogy ennél a folyamatnál elsősorban az -SH csoportnak van szerepe, ezért a legegyszerűbb, ciszteinhez hasonló alifás merkaptocsoportot tartalmazó karbonsavat választottuk modelvegyületként.

A másik oka anyagunk megválasztásának, hogy az újabb kutatások szerint az -SH csoportot tartalmazó vegyületek védő hatást fejtenek ki a radioaktív sugárzásokkal szemben az élő szervezetben. Ez a kérdés napjainkban mindinkább előtérbe kerül, és ez a kísérletsorozat ehhez a problémához egy előtanulmányt jelent. Ugyanis sugárzásokkal történő behatásoknál - különösen oxigén jelenlétében - mindig egy oxidációs folyamat jön létre, mégpedig valószínűleg szabad gyökök részvételével. Mivel az eddigi megállapítások szerint a sugárzás csupán a start reakcióra gyakorol hatást / azáltal, hogy a láncreakcióhoz szükséges szabad gyököket termeli / várható, hogy a sugárzás okozta oxidációs folyamat bizonyos mértékig hasonló lesz az oxigén által létrehozott oxidációhoz. Ezért az általunk vizsgált reakció eredményei alapján lehet bizonyos következtetéseket levonni a sugárzás által iniciált folyamatok mechanizmusára vonatkozóan.

Amint az elmondottakból látható, a kísérleteink célja a merkaptocetsav autoxidációjának a tisztázása. Kísérleteinkben nem törekedhettünk teljességre, mivel ez a folyamat igen bonyolult, mint ez később az irodalmi összefoglalásból is kitűnik.

II. A LÁNCREAKCIÓK ELMÉLETE.

Mint hogy az irodalmi adatokból és a saját méréseinkből - a kinetikus görbe alakját tekintve - a vizsgált oxidációs reakció láncjellege domborodott ki, szükséges néhány szóval a láncreakció elméletét összefoglalni.

Számos reakció megvizsgálása után arra az eredményre jutottak, hogy a folyamatok döntő részét csak bizonyos reakciólánccok feltételezésével lehet magyarázni. A láncreakciók legáltalánosabb formálkinetikai tárgyalását Szemjonov/1/ adta meg. Szerinte több olyan feltétel van, melynek teljesülése egy reakcióban kétségtelen bizonyíték a reakció láncjellegére. Ezeket a feltételeket a következőkben foglaljuk össze.

1./ Az egyik ilyen jellegzetes bizonyíték a kvantumhatásfok, azaz az egy fénykvantum által termelt atomok vagy gyökök száma. Ha ez egynél nagyobb, akkor láncreakcióval állunk szemben.

2./ Az öngyulladás alsó határának jelenléte abban az esetben, ha ilyenkor " hideg láng " képződik, vagypedig, ha olyan kritikus kísérleti körülmények lépnek fel /nyomás, edényátmérő, stb./ amikor a reakció - mely önmagától a $w = e^{\varphi t}$ törvény szerint gyorsul - hirtelen leáll.

3./ Az edényfal gátló hatása, vagyis amikor a reakció lelassul az edényméret megnövelésével, vagy inert gázok hozzáadásával a folyamatot gátolni lehet.

4./ Ha fennáll a nyomszennyezések katalizáló, vagy inhibáló hatása. / Az inhibíció általában meggyőzőbb bizonyíték a reakció láncjellegére, mint a katalízis./

5./ Indukciós periódus jelenléte és általában a reakciónak az $1 - e^{\varphi t}$, ill. az $e^{\varphi t}$ függvény szerinti lefutása.

6./ A reakció B konstansának abnormálisan nagy értéke a monomolekuláris reakció sebességét jellemző egyenletben.
$$/ w = B e^{-\frac{E}{RT}} /. \text{ Amikor a B eléri a } 10^{20} \text{ nagyságrendet, akkor ez rendkívül meggyőző bizonyíték.}$$

7./ Minden eltérés a klasszikus kinetikai törvényektől.
Pl. eltérés az Arrhenius egyenletétől, egyes homogén reakciók függetlensége a kiindulási anyagok koncentrációjától, stb.

8./ Nem közvetlen bizonyíték az az eset, amikor a reakció kinetikus jellegét egyszerűbben magyarázhatjuk láncsémával.

Ezek tehát összefoglalóan a kritériumai egy láncreakció jelenlétének, azonban nem szükséges, hogy egyszerre minden feltétel teljesítve legyen, elegendő ha kettő vagy három, sőt már egy kritérium kielégítése is elegendő bizonyíték. Az általunk vizsgált reakció a négyes és ötös feltételt teljesíti / részleteket lásd később /, így tehát láncreakcióként kezelhető.

A láncreakciókat általában több csoportra szokás felosztani:

- 1./ elnemágazó láncreakció
- 2./ folyamatosan elágazó láncreakció
- 3./ ritkán elágazó láncreakció
- 4./ degenerált elágazású láncreakció

1./ Elnemágazó láncreakció.

Ennek a reakciónak az a jellemzője, hogy a startreakcióban keletkező aktív centrumok, ill. gyökök úgy viszik tovább a reakciót, hogy mindegyik aktív gyök csak egy újabb lánvivőt hoz létre. Ebben az esetben a lánc hosszát nyilván az aktív centrumok keletkezése és letörése fogja megszabni.

Szemjonov ezt az esetet a következőképpen formulázta meg: Jelölje $n_0 dx$ a dx távolságon 1 másodperc alatt keletkező ak-

tív centrumok számát. A láncletörés arányos lesz az egységnyi időben a dx távolságon az adott helyen lévő aktív centrumok számával n/x , azaz $gn dx$ - el, ahol a g egy arányossági tényező, mely az összetételtől és hőmérséklettől függ. A keletkezés és letörés közötti különbség $n_0 - gn/dx$ megadja az időegységben jelenlevő aktív centrumok számát, mely - ha a letörés csak a térben játszódik le - stacionárius esetben nullával lesz egyenlő. Tehát

$$n_0 - gn = 0, \text{ azaz } n = \frac{n_0}{g} \quad /1/$$

Ha az aktív centrumok reakciójához szükséges időt $\Delta\tau$ -val jelöljük, akkor a sebesség w

$$w = \frac{n}{\Delta\tau} = \frac{n_0}{g\Delta\tau} \quad /2/$$

a lánc hossz pedig

$$v = \frac{w}{n_0} = \frac{1}{g\Delta\tau} \quad /3/$$

Minden olyan esetben, amikor a láncletörés csak a térben játszódik le a lánc hossz $v = 1/\beta$, ahol β a letörés valószínűsége. Így ilyen esetben

$$\beta = \Delta\tau \cdot g \quad /4/$$

A láncreakció nem egyszerre éri el a $w = n_0 v$ sebességet, mivel a láncok kialakulásához időre van szükség. Egy közepes lánc kialakulásához szükséges idő $\tau = v \cdot \Delta\tau$. Abban az esetben, amikor egységnyi térfogatban dt idő alatt a képződő aktív centrumok száma $n_0 dt$, míg a láncok letörése $gn dt$, az aktív centrumok számának dt idő alatti változása dn , melyet a következő differenciálegyenlet fejez ki:

$$\frac{dn}{dt} = n_0 - gn$$

Az egyenletet integrálva és figyelembe véve, hogy $t = 0$ - nál $n_0 = 0$, a következő egyenletet kapjuk:

$$n_t = \frac{n_0}{g} / 1 - e^{-gt} /$$

A sebesség a $w = n/\Delta\tau$ és figyelembe véve, hogy $g\Delta\tau = \beta$ és $\tau = v\Delta\tau$ a következő egyenletet kapjuk:

$$w_t = \frac{n_0}{\beta} / 1 - e^{-t/\tau} / \quad /5/$$

2./ Elágazó láncreakciók.

A gyakorlatban legtöbbször nem ilyen egyszerű láncreakciókkal van dolgunk, hanem a folyamatok sokkal bonyolultabb formában játszódnak le. Ezzel az egyszerű elmélettel nem lehet értelmezni pl. az explóziókat, ezért fel kellett tételezni, hogy egy adott láncagnál nem letörés, hanem másodlagos aktív centrumok jönnek létre, melyek újabb láncreakciókat hoznak létre. Így tehát ún. elágazó láncok jönnek létre.

Jelölje δ annak a valószínűségét, hogy a lánc egy adott tagnál elágazik. Ha tehát α jelöli a láncfolytatás valószínűségét, akkor elágazás esetén az elágazás valószínűsége egybeesik a láncfolytatás valószínűségével, tehát

$$\delta = \alpha = 1 - \beta$$

Elnemágazó láncreakcióknál - mint láttuk - a lánc hossz egyenlő a láncletörés reciprok értékével, míg elágazó reakcióknál ez nagyobb lesz, mivel az elágazás csökkenti a letörés valószínűségét. Így írhatjuk:

$$v' = \frac{1}{\beta - \delta} = \frac{v}{1 - v\delta} \quad /6/$$

a reakció sebessége pedig:

$$w = n_0 v' = \frac{v n_0}{1 - v\delta} \quad /7/$$

Teljesen elágazott lánc esetén, tehát amikor a láncfolytatás gyakorlatilag csak az elágazáson keresztül valósul meg, azaz $\delta = \alpha = 1 - \beta$, a lánc hossz :

$$v' = \frac{1}{2\beta - 1} = \frac{v}{1 - v/1 - \beta} \quad /8/$$

a sebesség :

$$w = \frac{1}{2\beta - 1} \quad /8'/$$

Vizsgáljuk meg elágazó esetben a reakció időbeli lefutását. A δ jel helyett, mely egy adott tagnál való elágazás valószínűségét jelenti, be lehet vezetni az f jelet, ahol azonban az f/δ arány azonos lesz a g/β aránnyal. A $g = \beta/\Delta\tau$ és $f = \delta/\Delta\tau$, ahol a $\Delta\tau$ két egymásután következő reakció közötti időt jelenti / a láncvivő élettartama /. Ha n az aktív centrumok koncentrációját jelenti az idő - és térfogat - egységben, akkor fn ugyanilyen körülmények között az elágazási számot. Elnemágazó esetben a stacionárius viszonyok meghatározhatók az $n_0 - gn = 0$ egyenlettel, míg elágazó esetben az $n_0 + f - g/n = 0$ egyenlet érvényes.

A láncok időbeli képződését a

$$\frac{dn}{dt} = n_0 + f - g/n$$

egyenlet határozza meg. Integrálva, a kezdeti feltételeket figyelembe véve, a sebességre a következő kifejezést kapjuk:

$$w = \frac{n}{\Delta\tau} = A e^{\varphi t} \quad /9/$$

$$\text{ahol } A = \frac{n_0}{\delta - \beta} = \frac{n_0}{\varphi \Delta\tau} \quad \text{és } \varphi = \frac{\delta - \beta}{\Delta\tau}$$

Az elreagált anyagmennyiség X

$$X = \int_0^t w dt = \frac{n_0 \Delta\tau}{\delta - \beta} e^{\frac{\delta - \beta}{\Delta\tau} t} = \frac{n_0}{\varphi \Delta\tau} e^{\varphi t} = N e^{\varphi t} \quad /10/$$

ahol φ jelenti az elágazási faktort.

A levezetés alapján látható, hogy mind a w , mind az $X e^{\varphi t}$ hatvány szerint változik. Ez gázreakció esetében a nyomáscsökkenésre, a mi esetünkben pedig az abszorbeált oxigén mennyiségére vonatkozik. Bár Szemjonov által a fentiekben le-

irt levezetés formális, mégis a reakciók nagy többségében a kinetikus görbének az $e^{\varphi t}$ alakja egyik bizonyíték arra vonatkozóan, hogy a szóbanforgó reakció elágazó láncreakció.

3./ Degenerált elágazású láncreakció.

A gyakorlatban nagyon sok esetben a reakció nem egyszerűen a fenti törvények szerint játszódik le, hanem a kinetikus görbe csak egy bizonyos idő elteltével elégíti ki az $e^{\varphi t}$ egyenletet. Ebben az esetben degenerált elágazású láncreakcióval van dolgunk. Ilyen reakciók esetén az elágazást biztosító köztitermék viszonylag stabil, tehát nagy az élettartama a többi lánévivőhöz viszonyítva, úgyhogy az új láncok részben csak akkor indulhatnak, mikor az eredetiek már lezárultak.

Általában ilyen törvényszerűségek mellett játszódik le valamennyi szénhidrogén oxidációja. Itt feltételezés szerint a reakcióban képződött aldehid / metán esetén pl. valószínűleg a formaldehid / az a termék, mely viszonylag a legstabilabb és a láncelágazást biztosítja.

Mint látható a Szemjonov elmélet formálkinetikai alapon értelmezi a láncreakciókat, ennek következtében a helyes mechanizmusra nem lehet csupán ezekből az adatokból következtetni. Éppen ezért, mintegy ennek kiegészítéseként, ma már a formálkinetikai számítások mellett gyakran alkalmazzák természetesen ahol erre lehetőség nyílik - a kvantitatív kémiai analízis módszereit a reakcióban képződött közti- és végtermékeknek koncentráció meghatározására.

III. AZ AUTOXIDÁCIÓS FOLYAMATOK ELMÉLETE.

Ebben a fejezetben röviden összefoglaljuk az oxidációs folyamatok elméletét. Az "autoxidáció" elnevezés ma már értelmét veszítette. Régebben ezzel a kifejezéssel foglaltak össze minden olyan oxidációs folyamatot, mely levegő vagy molekuláris oxigén hatására, legtöbb esetben spontánul ment végbe. Azonban a gázfázisban történő oxidációk is molekuláris oxigén jelenlétében történnek azzal a különbséggel, hogy itt az esetek legnagyobb részében el kell indítani a reakciót / iniciálás, vagy magas hőmérséklet /.

Az oxidációs folyamatoknál a reakció megindulása, azaz a startreakció - mely minden esetben az oxigén és az oxidálható anyag között jön létre - más és más mechanizmus szerint történik attól függően, hogy a reakció folyadék vagy gázfázisban történik. Éppen ezért csupán néhány fontosabb elméletet fogunk ismertetni, és tárgyalásunk elsősorban folyadékfázisú reakciókra vonatkozik.

Az oldatokban végbemenő kémiai folyamatoknál is gyakran találkozunk gyökmechanizmussal lefutó reakciókkal, melyek láncreakciók kialakulásához vezethetnek. Azonban a reakciópartnerekből keletkező gyökök sokkal nagyobb valószínűséggel reagálnak közvetlenül az oldószermolekulákkal, ezért ilyen esetben sokszor az oldószerből képződő jellemző gyökök juthatnak nagyobb szerephez. A semleges gyökökön kívül azonban, különösen vizes oldatokban lejátszódó reakcióknál, gyakran találkozunk elektromos töltésű ionokkal, sőt gyökszerű ionokkal is.

Az első folyadékfázisú reakció, melyről felismerték, hogy láncmechanizmussal folyik le, a szulfit oxidációja volt. Ezt először Bäckström /3-5/ vizsgálta és megállapította, hogy különböző alkoholok inhibíálják a folyamatot, mely az oxidáció

láncjellegét bizonyítja.

A szerves anyagok oxidációjáról már nem lehet elmondani, hogy a szulfit oxidációhoz hasonló mechanizmussal futnak le. Még a mai napig sem zárult le ez a kérdéskomplexum éppen a bonyolult volta miatt. Számos elméletet dolgoztak ki az oxidációs láncreakciók startreakciójára vonatkozóan. Ezek közül csak néhányat ragadunk ki és ezeket fogjuk ismertetni.

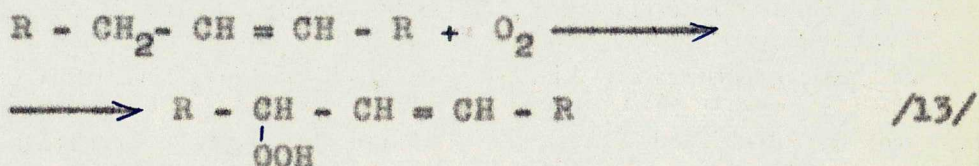
1./ Az első oxidációs elméletet Bach és Engler /6-9/ dolgozták ki. Szerintük az organikus molekulában egy peroxid képződik azáltal, hogy az oxigén ráarakódik a szerves anyag molekuláira. Ez az elmélet elsősorban a telítetlen vegyületekre vonatkozik / olefinek, terpének, telítetlen zsírsavak, aldehidek /. Lényegében oxigénben gazdag labilis RO_2 primer peroxid képződik / ahol R a szerves molekulát jelenti / ,mely a felvett oxigént egy másik molekulának átadja és így végtermékbe megy át. Ezzel értelmezték az indukált katalizist is amennyiben ennek a peroxidnak csak egy katalizátor szerepe van a következő elképzelés szerint:



illetve



Van olyan eset, hogy a startreakcióban hidroperoxid képződik / $ROOH$ /. Rieche /10/ megállapításai szerint a kettőskötést tartalmazó vegyületben a kettőskötéssel szomszédos C atom hidrogénje lazított, ezért az oxigén beékelődése itt történik meg. Ezt bizonyította ciklohexén és tetralin oxidációjánál.



Franke /11/ azonban megállapította, hogy ez a szemlélet nem egészen helyes, mivel pl telítetlen zsírsavaknál O_2 belépéssel egyidejűleg a kettőskötés is eltűnik.

A peroxidképződés elméletét azonban el kell fogadni ezekben a reakcióknál, ha nem is ebben a formában. Bateman, Bolland és Gee /12-21/ megállapításai szerint ugyanis az olefinek oxidációjánál a reakció kezdeti lépése az R és RO_2 szabad gyökök képződése.

2./ Ezen elmélet már átnyulik az ún. dehidrogénezési elméletbe, melyet először Wieland /22/ fogalmazott meg. Szerinte labilis hidrogént tartalmazó szerves anyagok / alkoholok, fenolok, merkaptovegyületek, hidrazovegyületek, aminosavak, stb./ oxidációját nem lehet megmagyarázni a peroxidációs elmélettel, hanem itt az oxigénnek egyértelműen egy akceptor funkciót kell tulajdonítani, melynek alapján a startreakciónál dehidrogénezés történik és H_2O_2 keletkezik. Természetesen a H_2O_2 keletkezése, melyet sikerült kimutatni is / lásd később / nem bizonyító erejű a fenti mechanizmusra, mivel H_2O_2 a hidroperoxidok és persavak szekundér hidrolitikus hasításán keresztül is keletkezhet. Azonban elfogadható már az a nézet, hogy a reakció első lépésében



egyenlet szerint R és HO_2 gyök képződik /23-25/, míg a második lépésben



RO_2 gyök keletkezik. Az első folyamathoz nem feltétlenül szükséges az oxigén, hanem bármely más molekula pl katalizátor molekula is elvégezheti a H leszakítását.

3./ Haber és Willstatter /26/ ,akik először vizsgálták az oldatokban lejátszódó láncreakciókat feltételezték, hogy a reakcióban nemcsak az oxidálandó anyagból keletkezhetnek

szabad gyökök, hanem az oldószermolekuláiból is, pl a vízből OH gyökök, melyek erős oxidáló tulajdonsággal reandelkeznak és ezek is résztvehetnek a folyamatokban. Ennek a mechanizmusnak inkább a nehézfémkatalízisnél van jelentősége, így erről részletesebben a következő fejezetben lesz szó.

Történelmi érdekessége van ma már a Christiansen féle energialáncelméletnek /27,28/. Ennek értelmében nem anyagláncok, hanem energialáncok vesznek részt olymódon, hogy pl a fénybesugárzás hatására bekövetkező energiadus hordozók ütközés révén adják át energiájukat a többi molekulának és így történnek meg az átalakulások. Így próbálták értelmezni, hogy pl a szulfit és a benzaldehid oxidációjánál a kvantumhatás - fok egynél nagyobb. Azonban különösen folyadékfázisban ez az elmélet nem állja meg a helyét, mivel itt sokkal nagyobb a valószínűsége annak, hogy az energia ütközés révén az oldószer molekuláinak a gerjesztésére fordítódik és így a reakció szempontjából letöréshez vezet.

IV. NEHÉZFÉMKATALÍZIS AZ OXIDÁCIÓS FOLYAMATOKBAN.

Érdekes megvizsgálni a nehézfémek katalizáló hatását oxidációs reakciókban, kivéve a merkaptovegyületek oxidációjában szerepet játszó fémkatalízist, mivel azt a következő fejezetben fogjuk tárgyalni.

Az irodalomban általában az oxidálandó anyagokat két nagy csoportba lehet beosztani. Az egyik csoportba tartozók oxigén felvétellel oxidálódnak, míg a másiknál a dehidrogénezési folyamat a döntő. Ennek következtében néhány katalizátornak megvan az a specifitása, hogy csak az egyik, vagy csak a másik folyamatot gyorsítja. Így pl a Co- és a Mn-vegyületek általában az első csoportba tartozó anyagoknak a jó katalizátorai, míg a második csoportnál a Cu vegyületek bizonyulnak igen jó

hatásának. Érdekes módon a vas vegyületei mindkét folyamatra katalizálólólag hatnak. Az I Táblázatban összeállítottuk, hogy az eddig vizsgált különböző vegyülettípusoknál milyen katalizátorokat használtak.

I. Táblázat./29/

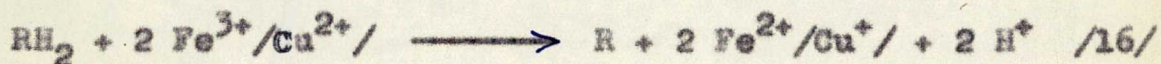
A legfontosabb folyadékfázisú oxidációs folyamatoknál
használt nehézfémkatalizátorok.

Oxidálandó anyag	Katalizátor
Teltett szénhidrogén	Mn-sztearát, KMnO_4
Telítetlen - " -	Co-sók, Fe-sók
Terpének	Co-rezinát, -abietat
Alkoholok	Co-sók, Fe-sók
Acetaldehid	Mn-benzoát, -formiát
Benzaldehid	Mn-benzoát, Co-benzoát, Fe-sók
Ketonok	Mn-acetát, Co-sók
Telítetlen olajok, zsírok	Co-oleát, -sztearát, Pb, Mn-sók
Merktokarbonsavak	Fe-, Cu-sók
Cisztein	Cu-, Fe-sók, haematin
SH-Glutation	Cu-sók
Aszkorbinsav	Cu-sók

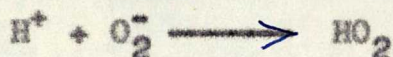
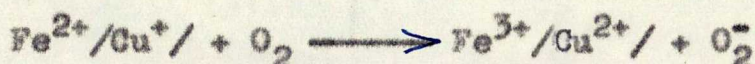
A fémsóknál fellépő specifitás mégis igen feltűnő és ezt valószínűleg mélyebb, ma még nem ismert okokra lehet vissza - vezetni. Különösen a vas és vaskomplexek hatására nincs magyarázat, mivel mindkét csoportban használatos katalizátor. Ezek miatt a katalizátor hatásmechanizmusát sem lehet egységesen tárgyalni.

1. Átviteli katalízis./29/

Még viszonylag a legáttekinthetőbb az elektronátviteli katalízis a polifenolok, merkaptovegyületek, leukofestékek, aszkorbinsav, stb. Cu^{2+} vagy Fe^{3+} ionok által katalizált oxidációjánál. A katalizátor ion magasabb vegyértékű alakját az oxidálandó anyag redukálja, az így képződött alacsonyabb vegyértékű iont az oxigén spontán oxidálja. Így az oxigén nem közvetlenül az oxidálandó anyagot támadja meg, hanem átveszi a fémion elektronját H_2O_2 képződése közben, míg a Cu^{2+} ill. a Fe^{3+} az oxidálandó anyag hidrogénjének leszakítását végzi.



Mint látható a katalizátor csak az első lépésben hat és az R gyök képződését katalizálja, melynek reakciója a már leírtak alapján folytatódik. A /17/ egyenletben leírt folyamatot egyes szerzők HO_2 gyök egyidejű képződése mellett képviselik el /30,31/ :



Az ilyen dehidrogénezési folyamatoknál az elektronátviteli katalízis természetesen a fém kötésállapotától és az oldat pH - tól is. függ. Az acetaldehid és benzaldehid oxidációját a Mn^{3+} és Co^{3+} ionok katalizálják, azonban itt a Mn^{2+} és a Co^{2+} visszaoxidálásáról nem az oxigén, hanem a peroxidok gondoskodnak.

Bár a felírt reakcióegyenletek hipotétikusak, a képződött H_2O_2 jelenlétét sikerült kimutatni /lásd később/. Kimutatták továbbá azt is, hogy sok esetben az oxidációs fo-

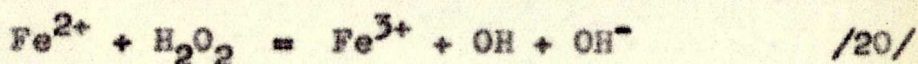
lyamatokban - Fe^{2+} és H_2O_2 jelenlétében - a vas ionok katalizálják a H_2O_2 bomlását OH gyök egyidejű képződése mellett. Ez újabb reakcióláncokat indít, OH és HO_2 keletkezése közben. Ebben az esetben nem az O_2 végzi közvetlenül az oxidációt, hanem az OH gyök, mint a tejsav és piroszdlősav esetében.



ezt követi



így az OH gyök visszaképződésével újra indul a reakció. A startreakciót a következő egyenlet írja le



Igy tehát az R és RO_2 gyökök mellett az OH és HO_2 gyököknek is tulajdonítanak láncvivő szerepet. Haber és Willstatter viszont azt is feltételezi, hogy a vizes oldatban lefutó oxidációsreakció katalizálásánál az oldószermolekulák is résztvesznek a folyamatban.



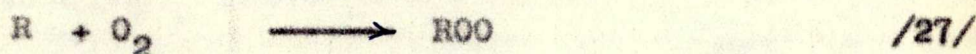
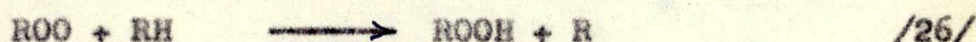
Nem vizes közegben más úton folyik le a reakció, mivel H_2O_2 nem képződik és ennek következtében az OH gyök sem szerepel a folyamatban. Bár a nehézfém a katalizáló hatását most is a startreakcióban fejtí ki, azonban nemcsak az oxidálandó anyag dehidrogénezésén keresztül, hanem ugyanezt a folyamatot az alkilhidroperoxidnál is elősegíti. /32,33/



míg a katalizátor visszaképződése az ROOH segítségével egy RO gyök képződésével szimultán történik.



Az elmondottakból látszik, hogy olyan esetben, amikor a folyadékfázisú oxidációnál szabad fémionok vannak jelen, a katalizáló hatást minden esetben elektronátadással igyekeznek magyarázni. Ennek értelmében, különösen a dehidrogénezéssel kezdődő folyamatoknál a fém katalizátor ezt a reakciót segíti elő és ezzel a reakcióláncok kialakulásához szükséges lánovivő gyökök képződését katalizálja. Olyan esetben pedig, amikor a reakció oxigénrárakódással kezdődik, a képződött hidroperoxiddal reagálva peroxid gyökök kialakulását segíti elő és ezáltal nyújt katalizáló hatást. Ugyanis



A katalizátor molekula regenerálódását a /24/ egyenlet írja le és az RO gyök újra R gyököket termel egy RH molekulával reagálva.

A leírt néhány példa nem foglalja össze teljesen az összes elképzelhető mechanizmust, ezek csak a leggyakrabban előforduló esetekre nyújtanak példákat.

2. Nehézfémkomplexek katalizáló hatása.

Az előző fejezetben említett elektronátviteli katalizissal szemben ismeretes a nehézfémkomplexek katalizáló hatása bizonyos oxidációs folyamatokban. Ennek hatásmechanizmusa távolról sem olyan világos és egyértelmű, mint a fémion katalizáció, ezért az irodalomban értelmezésük nagy ellentétekre adott okot. Többek között szerepet játszik az a tény is, hogy egyes nehézfém sóknak különböző komplexei nem egyértelmű hatást váltanak ki ugyanannak az anyagnak az oxidációjánál.

Számos kísérlet alapján megállapították, hogy a nehézfém katalizisnál a fém kötésállapota döntő jelentőségű lehet. Ha a fém egy stabil komplexbe lép katalitikus hatásossága is megváltozik. Kétségtelen, hogy a komplexben lévő fém redoxpotenciálja többé - kevésbé megváltozik és a katalitikus hatásban történő változást is bizonyos esetekben erre lehet visszavezetni.

A fruktoz vagy más szénhidrátok katalitikus oxidációját melyet a vas erősen katalizál, inhibálni lehet foszfát, vagy pirofoszfát hozzáadásával, míg réz esetén a foszfátnak semmiféle hatása nincs. A cisztein oxidációjánál a pirofoszfát a vaskatalizist megszünteti, azonban a réz katalitikus aktivitását növeli. A dioximaleinsav - vas komplex Wieland szerint a hangyasav, telítetlen zsírsavak oxidációjának jó katalizátora, azonban a dioximaleinsav a Co ion katalitikus aktivitását, melyet ugyanezeknél a vegyületeknél fejt ki, teljesen megszünteti.

A felsorolt példákból is jól látható, hogy a nehézfém - komplexek nem egyértelműen fejtik ki hatásukat, hanem katalitikus ill. inhibíciós hatással rendelkeznek a fémion ill. a komplexképző ágens természetétől függően. Annyi bizonyos, hogy a fém nem mint szabad, hanem mint preformált ion - melynek hatása már magában foglalja a komplexképző anyag tulajdonságát is - fejt ki hatását.

Először Warburg /34-36/ adott egy átfogó képet a komplexkatalizisról. Elmélete szerint a fémkomplex vegyértékváltozáson keresztül nem vesz részt a folyamatban, csupán az oxigén aktiválását végzi.

Több szerző /37,38/ a komplexkatalizist is vegyérték - változással magyarázta, azonban feltételezésük szerint ez a vegyértékváltozás a komplexben egy lazított folyamat, tehát

sokkal könnyebben történik, mint szabad fémionnál és ez okozza a katalitikus hatás megnövekedését.

Wieland értelmezte a Fe^{2+} ionok által katalizált oxidációt. Szerinte a fémion és az oxidálandó anyag között mindig egy intermedier komplexvegyület jön létre és ezáltal katalizálja az anyag dehidrogénezését. Azonban ez az elmélet sem állja meg a helyét teljesen, mivel csak olyan folyamatokat lehet magyarázni, melyeknél a startreakció valóban dehidrogénezés és első lépésben kimutathatóan a komplex képződik.

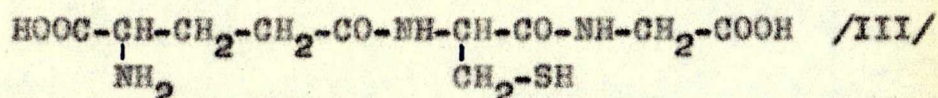
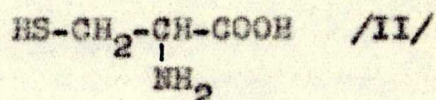
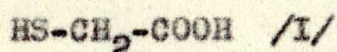
Új elméletet dolgozott ki Beck/39/ a Co^{2+} - glicilglicin komplex katalizáló hatását vizsgálva oxidációs folyamatokban. A kísérleti eredmények magyarázására feltételezte, mint azt már más kutatók is észleltek, hogy ez a komplex oxigénhordozó tulajdonsággal rendelkezik, és a katalizáló hatását azáltal fejti ki / pl az általuk vizsgált aszkorbinsav oxidációs folyamatban /, hogy az oxigén molekula kötését felfaltja és így alkalmasabbá teszi a reakcióra.

Összefoglalva az eddigieket a nehézfémkomplexbkatalízisnél számos tényező szabja meg a katalízis ill. inhibíció mértékét és a hatásmechanizmust. Ez elsősorban a fém és komplexképző ágens természetétől függ, és minden esetben gondos vizsgálatnak kell eldönteni, hogy a katalizálandó folyamat milyen természetű.

V. TIOLKARBONSZAVAK⁺ OXIDÁCIÓJÁRA VONATKOZÓ EDDIGI

IRODALOM ÁTTEKINTÉSE.

Már régóta ismert, hogy a merkaptovegyületek alkálikus közegben ditio vegyületté oxidálódnak. Különösen kb. 30 évvel ezelőtt foglalkoztak kimerítően ezzel az oxidációval, mivel a glutation felfedezése, valamint a tiolkarbonsavak légzési folyamatokban való nagy szerepének felismerése is erre az időre esik. Tekintve, hogy a merkaptocetsavban/I/, ciszteinkinban/II/ és a glutationban/III/ az oxidáció szempontjából csak az -SH csoport az "aktív", ezért ezeknek a vegyületeknek az oxidációját együtt tárgyaljuk, és kiemeljük a számunkra elsősorban érdekes merkaptocetsav oxidációs tulajdonságait.



A jobb áttekinthetőség kedvéért ennek a bonyolult oxidációnak egyes lépéseit külön - külön kell tárgyalni. Azonkívül ki kell emelni a nehézfémkatalizálásra vonatkozó speciális irodalmi megállapításokat is. Az irodalomban ugyanis főképpen a Fe^{3+} és a Cu^{2+} ionok által katalizált reakciót vizsgálták ennek nagy fontossága miatt. Az irodalmi összefoglalást tehát a következő lépésekben tárgyaljuk

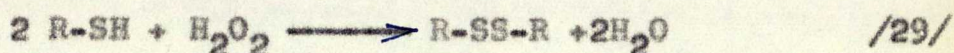
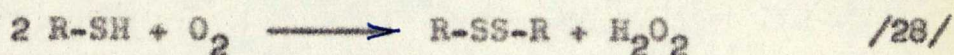
- 1./ A startreakcióra vonatkozó megállapítások.
- 2./ A reakcióban keletkező diszulfid további reakciója.
- 3./ Nehézfémkatalízis a tiolok oxidációjában

+ A továbbiakban a merkaptó-, szulfhidril-, tiol-, elnevezés az -SH csoportot tartalmazó vegyületekre, a diszulfid-, ditio-, elnevezés pedig az -SS- kötést tartalmazó vegyületekre vonatkozik.

1. A startreakció.

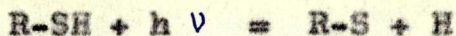
Mint már említettük a merkaptó csoport oxidációja le -
vegő által ditionvegyületté régóta ismert /40,41/, azonban az
átalakulás mechanizmusát csak feltételezések alapján állították fel. Általában az a feltevés, hogy az -SH csoport dehidrogénezésével kezdődik a folyamat, és a leszakadó hidrogén az oxigénnel H_2O_2 -ot képez. Ez az elmélet azon a kísérleti tényen nyugszik, hogy Engler és Broniatowski/42/ titánkénsavval H_2O_2 -ot mutatott ki a tiofenolok oxidációjánál.

Az oxidációt Schöberl és munkatársai /43-47/, valamint Pirie /48/ úgy képzeltek el, hogy a reakcióban keletkező H_2O_2 igen gyorsan elbomlik két molekula tiol oxidálása közben.



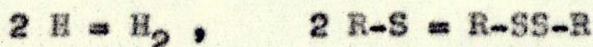
Merkaptoecetsav és cisztein oxidációjában Holtz és Triem /49,50/, valamint Schales /51/ a kemolumineszcencia jelenségét felhasználva kimutatták a H_2O_2 -ot. / a titánkén-savas módszer jelen körülmények között nem megbízható/. Azonban még ez a módszer sem bizonyító erejű a H_2O_2 -ra nézve, mivel az organikus peroxidok és persavak is adják a kemolumineszcenciát. Egyes kísérleti adatok szerint /50/ képződnek peroxidok, azonban ezek nem meggyőzőek.

Érdekes továbbá megemlíteni Weiss és Fischgold /52/ munkáját, melyben higanygőz lámpával különböző organikus és anorganikus -SH csoportot tartalmazó vegyületeket sugároztak be és ezáltal azoknak oxidációját idézték elő. Mindenesetben kis mennyiségű hidrogéngáz keletkezett a megfelelő diszulfid egyidejű keletkezése mellett. A reakciót a merkaptó vegyületek homolitikus hasításán keresztül képzelik el.



/30/

míg az így keletkezett gyökök egymással egyesülnek



A kvantumhatásfok H_2 -re vonatkozóan egynél kisebb, amit azzal magyaráznak, hogy az $R-S$ és H rekombináció, valamint az $R-SS-R$ H atomokkal történő redukciója nagy valószínűséggel történik.

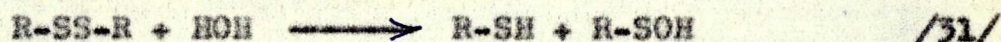
Az elmondottak alapján a startreakció minden esetben egy dehidrogénezési folyamat. Ezt megerősíti az a tény is, hogy sok szerző az oxidációt anaerob körülmények között metilén - kékkel végezte és a folyamat ebben az esetben is lejátszódott leukometilénkék egyidejű képződése mellett. Ez a kísérleti tény is a dehidrogénezési folyamatot bizonyítja, tehát a merkaptó csoport oxidációja diszulfiddá minden esetben hidrogén akceptor jelenlétében megy végbe. A diszulfiddá történő egyesülés mechanizmusa azonban a dehidrogénező anyagtól függően más és más. Oxigén jelenlétében mód van arra, hogy a két $R-S$ gyök kombinációja folytán $R-SS-R$ molekula képződjék, azonban ehhez a vegyülethez több lépésben, peroxid molekulák kialakulása közben is el lehet jutni.

Látható tehát, hogy még a startreakció mechanizmusa sem egészen világos, azonban annyit mégis meg lehet állapítani, hogy a kevés számú erre vonatkozó vizsgálat alapján az első lépés a diszulfid képződése.

2. A diszulfid további reakciói.

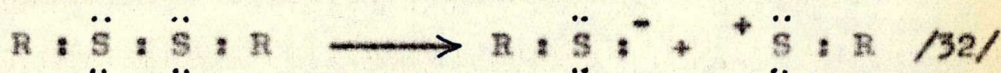
A startreakcióban képződött diszulfid azonban nem egy stabil végtermék, hanem ez a vegyület különböző körülményektől függően / szerkezet, hőmérséklet, pH / olyan további átalakulásokat szenved, melyek a reakciót tovább viszik.

A diszulfid további reakcióival Schöberl /53-58/ foglalkozott. Már régóta ismeretes volt, ezek a vegyületek savas vagy lúgos közegben hidrolizálnak a következő egyenlet szerint :



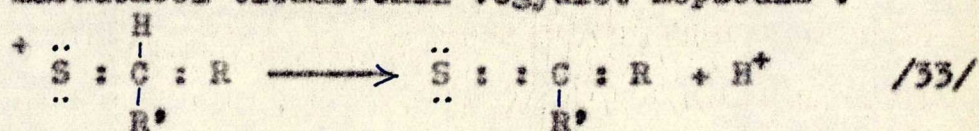
a megfelelő merkaptovegyületre és sulfénsavra. Ez az első lépés, melyben a merkaptó vegyületet ki lehet mutatni, azonban a sulfénsav az igen nagyfokú instabilitása miatt nem határozható meg. Egyedül az antrakinonsulfénsavat sikerült ki mutatni és a szulfénsavak származékait. /59-61/. A /31/ reakció igen érzékeny a pH-val szemben és pH 9 már igen kedvező ennek az átalakulásnak. Mint ugyancsak Schöberl munkáiból kiderült, ez az átalakulás többféle módon folytatódhat, mely az R gyöktől nagymértékben függ. / lásd később /

A hidrolízis mechanizmusára Wagner /62/ munkája derített fényt. Primer folyamatként feltételezi a diszulfid diszproporcionálódását.



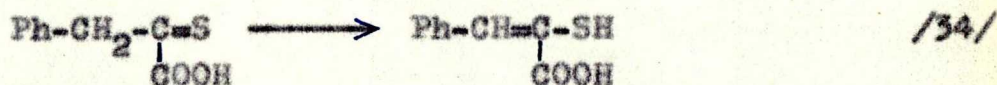
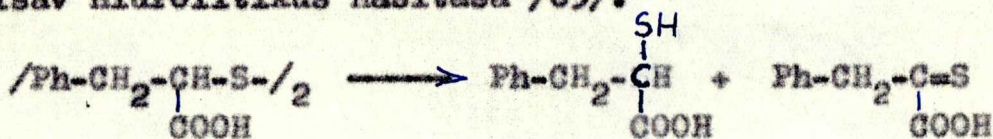
Az így létrejött hasadási termékek a szerkezeti viszonyoktól függően stabilizálódnak. A negatív töltésű részből általában tiol, ha valamilyen nehézfém van jelen, merkaptid képződik. A tiol vegyület azonban igen labilis és a szerkezettől függően sokszor H_2S lehasadása mellett bomlik. A pozitív töltésű rész stabilizálódására több lehetőség van.

1./ Ha a pozitív töltésű hasadási termék α helyzetű szénatomja hidrogént tartalmaz, akkor ezt proton formájában le adja és a maradékból tiorbonil vegyület képződik :



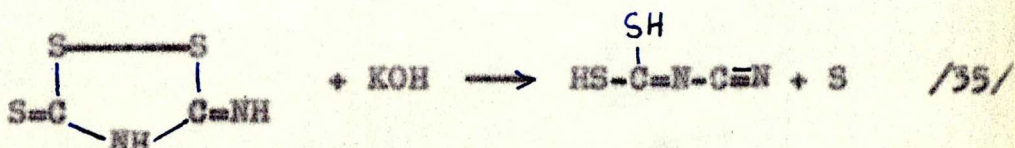
Ez a vegyület hidrolízis útján H_2S leszakadása mellett a

a megfelelő karbonil vegyületté alakul át. Így a H_2S képződésére két lehetőség adódik. Erre példa a difenilditiodilak - tilsav hidrolitikus hasítása /63/.

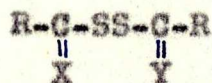


Az utóbbi vegyületből azután leszakadhat a kénhidrogén.

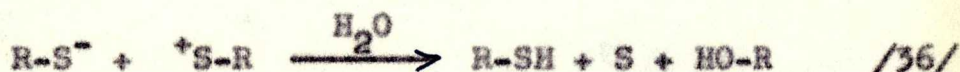
2./ A pozitív hasadási termék stabilizálódhat elemi kén kiválása útján is.



3./ Fromm /64/ figyelte meg, hogy a következő típusu vegyületnél



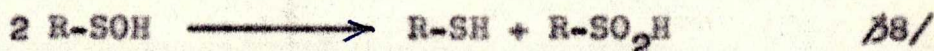
az alkáli hasítás tiol vegyülethez, elemi kénhez és oxivegyülethez vezethet



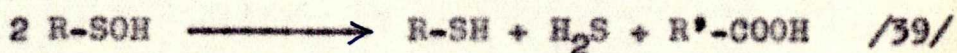
Ha a C-S kötés annyira stabil, hogy emiatt az elemi kén leszakadása nehézségbe ütközik, akkor tiol vegyület és szulfén-sav képződik.



A szulfén-sav instabilitása miatt ebben a formában nem létezik /vagy csak ritkán/, így diszproporcionálódáson keresztül tiol és szulfinsav képződik.



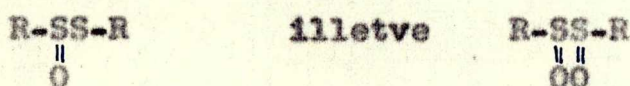
Azonban más úton is elképzelhető ez az átalakulás



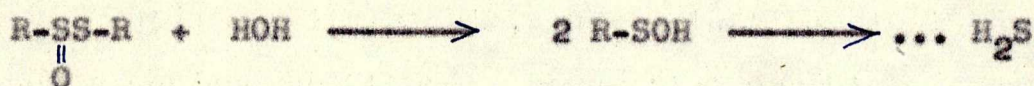
Amint látható, a diszulfidnak igen sokirányu a bomlása,

ennek következtében elsősorban a diszulfid szerkezetétől függően a tiolok mellett H_2S , elemi kén, szulfinsav, oxi-, oxovegyületek, karbonsavak, stb. képződhetnek. A merkaptocetsav oxidációja esetén a keletkezett ditiodiecetsavból valószínűleg szulfénsav képződik, melyből azután kénhidrogén szakad le. Ha a merkaptocetsavat H_2O_2 -al oxidáljuk, akkor a ditiodiecetsav kvantitativ szulfosavvá $/HOOC-CH_2-SO_3H/$ alakul./65/

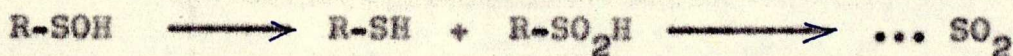
Érdekes módon, ha a merkaptovegyületeket szerves oxidálószerrel / pl perecetsav, perbenzoesav, stb./ oxidálják valami - lyen nem vizes organikus oldószerben, akkor a diszulfid nem a fent leirt módon alakul tovább, hanem az -SS- csoportra oxigénmolekulák rakódnak rá:



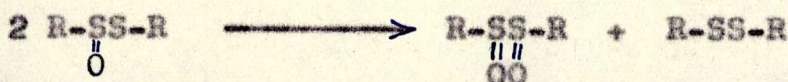
Ilyenirányu vizsgálatokat Tonnies és Lavine /66/ és Schöberl és Graefje /67/ végeztek. Megállapításaik szerint ezek a vegyületek is tovább alakulnak diszproporcionálódáson keresztül oly módon, hogy az -SS- kötés felszakad és merkaptovegyület, H_2S , SO_2 keletkezik



illetve



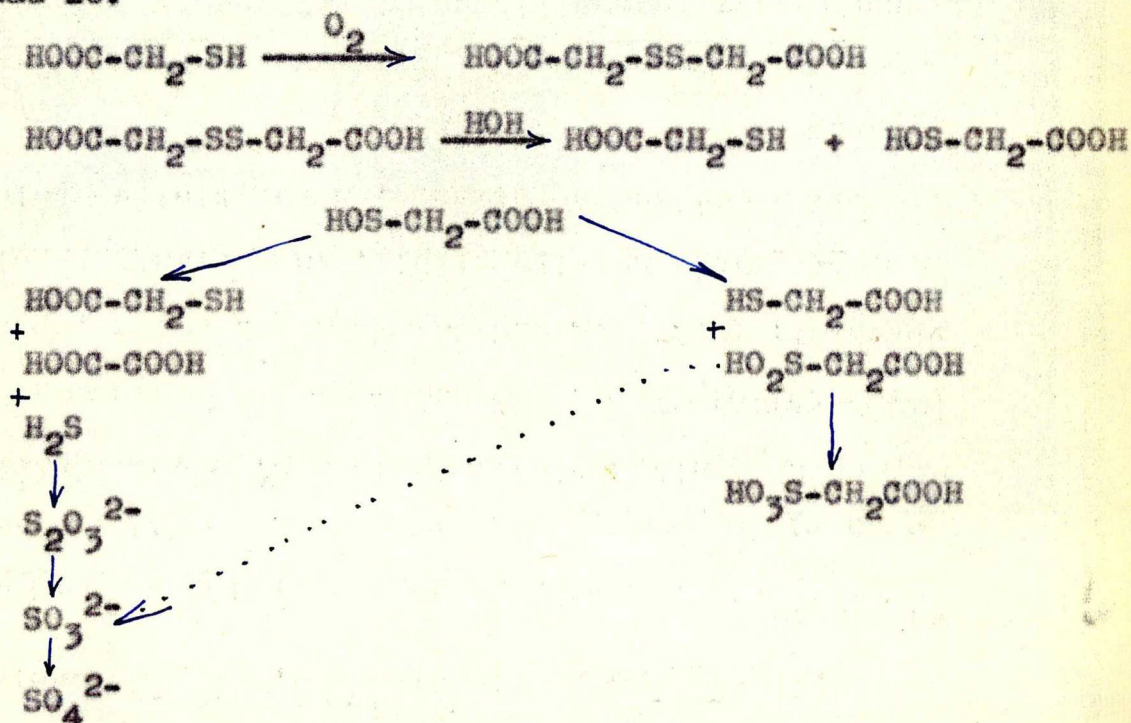
A diszproporcionálódás a -SS- kötés felszakadása nélkül is megtörténhet



Összefoglalva tehát a startreakcióra és a diszulfidra az eddigi irodalmi adatokból levonható következtetéseket, a merkaptocetsav oxidációs mechanizmusát oxigén jelenlétében

a következőképpen képzelhetjük el.

Első lépés minden esetben a merkaptocetsav oxidációja ditiodiecetsavvá. Ez az utóbbi vegyület azután hidrolitikusan széthasad, és egyrészt visszaképződik a merkaptocetsav, másrészt valószínűleg szulfénsav keletkezik. Ebből azután H_2S szakad le.



A reakció, mint ez a felírt egyenletekből is látszik, meglehetősen bonyolult ezért a matematikai leírása nem lehetséges. Az eddigi kísérletekből azonban azt a következtetést lehet levonni, hogy a szervetlen vegyületek / S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, stb. / oxidációjára fordítódik a legnagyobb oxigénmennyiség, melyet a jelen dolgozat eredményei is alátámasztanak. Azonban nem valószínű, hogy az oxidáció csak a reakciósémában jelzett irányokban fut le, hanem a feltételezett reakciómechanizmuson kívül is létezhetnek még más reakciólépések.

3. Nehézfémkatalízis a tiolok oxidációjában.

A nehézfémek katalizáló hatását a tiolok és tiolcarbon-savak oxidációjában már régóta ismerik /68-74/, azonban a hatásmódjukat még ma sem lehet tisztázottnak mondani. Az eddig

kialakult elméleteket és hatásmechanizmusokat röviden a következőkben foglaljuk össze és itt csak a speciális vonatkozásokat tárgyaljuk.

A IV/2 fejezetben már beszéltünk Warburg elméletéről, mely először Harrison /75/ éppen a cisztein és glutation oxidációjának vizsgálata kapcsán alátámasztott. Harrison azt találta, hogy az oxidálandó anyagok tisztításával nagymértékben csökken az oxidáció sebessége. Kismennyiségű vas esetén az oxigénfelvételi görbe közel lineáris, ami arra enged következtetni, hogy az oxigénfelvétel itt elsősorban nem a merkaptovegyület koncentrációjától függ / ez a reakció folyamán egyre csökken /, hanem az "aktivált oxigén molekulától", mely viszont a jelenlévő vasmennyiség függvénye, ez pedig a reakcióban állandó. Ezt az eredményt látszott alátámasztani a cianid által inhibált reakció is.

Később azonban éppen Harrison cáfolta meg ezt az elméletet azzal, hogy hasonló feltételek mellett nem oxigénnel, hanem anaerob közegben metilénkék jelenlétében végezte a kísérletet /76/. A vas ezt a folyamatot is katalizálja, sőt a cianid által okozott inhibíció is fennáll. Ez arra enged következtetni, hogy a nehézfém szerepe nem az oxigén molekula aktiválása ebben a folyamatban, hanem valószínűleg elektronátviteli katalizisról van szó.

Az irodalomban eddig sokat vitatkoztak arról, hogy vajon a tiolkarbonsavak fémszennyezés nélkül oxidálódnak-e vagy sem. Különösen a vizsgálatok kezdetén azt hitték, hogy az oxidáció "tisztá" körülmények között fut le. Sakuma /77/ azonban bebizonyította / a vegyületek igen gondos tisztítása után /, hogy a katalizis nélkülinek vélt reakciók, mind katalizáltak voltak. Véleménye szerint nehézfémek jelenléte nélkül az oxidáció egyáltalán nem indul meg, azonban már fémnyomok ha-

tására élénk oxigénfogyás következik be. A nyomkatalizist már Elliott /78/ is tapasztalta a merkaptocetsavnál és ciszteinnél végzett vizsgálataiban. A merkaptocetsavnál 22 γ vas 3,5 mg anyagnál, a ciszteinnél néhány százszázred mg vas már jelentős katalizist okoz, sőt az utóbbinál megállapította, hogy a vas $3,6 \cdot 10^{-7}$ mol/l koncentrációban tízszeresére növeli az oxidáció sebességét. A kísérletek alapján kimutatta, hogy arányosság van egy bizonyos határig a vas koncentrációja és a katalízis mértéke között.

A réz a másik igen jó katalizátora ennek az oxidációs folyamatnak. Cisztein esetében Elvehjem /79,80/ szerint tizenhatszorosan felülmúlja a vas katalizáló hatását. Schöberl és Wiesner /81/ vizsgálatai szerint a merkaptocetsavnál is ugyanez a helyzet, és réz jelenlétében az oxidáció a ditiodi-ecetsav képződése után nagymértékben tovább megy. Hasonló eredményre vezettek Wieland és Franke /82/ vizsgálatai is. Rosenthal és Voegtlin /83/ Cu^{2+} -tetraminszulfát jelenlétében oxidálta a ciszteint és megállapította, hogy a reakció CO_2 , NH_3 és H_2SO_4 keletkezésével jár és az oxigénfogyás jóval nagyobb, mint a diszulfiddá történő átalakulás oxigénszükséglete. A glutation oxidációját a réz igen jól katalizálja /84-86/ és még 0,0001 mg réznek 15 mg glutationra is igen nagy hatása van.

Számos vizsgálat alapján a nehézfémek hatásmechanizmusát elektronátvitel útján képzelik el. A fém nem az oxigén aktiválását, hanem a merkaptocsoport dehidrogénezését katalizálja, / IV/1 fejezet 16,17 egyenlet/, és ezáltal az $-\text{SH} \longrightarrow \longrightarrow -\text{SS}-$ átalakulást segíti elő. A H_2O_2 , vagy peroxidok képződését nehézfém jelenlétében is sikerült kimutatni. Wieland és Schöberl vizsgálatai arra mutatnak, hogy a H_2O_2 nehézfém jelenlétében és alkalmas pH mellett a merkaptovegyület oxi -

dációját szintén elvégezheti, és ezzel párhuzamosan a ferro - ferri átmenetet is véghezviheti. Így tehát a startreakció sebességét az -SH csoport dehidrogénezésének / azaz a fém redukciójának / és az alacsonyabb vegyértékű fém oxigén ill. H_2O_2 által történő feloxidálásának sebességkülönbsége adja meg. A merkaptocetsavnál Lyons /87/ szerint a Fe^{3+} ionok redukciója pillanatszerűen megy végbe és így a $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ átalakulás a sebességmeghatározó.

Feltétlenül számításba kell venni azta tényt is, hogy a merkaptovegyületek / pl a merkaptocetsav, cisztein, stb/ nehézfémekkel színes komplexeket képeznek /68,69,87/. / a merkaptocetsav ill. származékainak e tulajdonságát egyébként felhasználják nyomnyi mennyiségű vas és réz kolorimetriás meghatározására /88./ Ez a komplex minden esetben képződik, ha csak egy stabilabb komplexet képző ágens nincs jelen. A legjobban ismert ezek közül a merkaptocetsav- Fe^{3+} és a cisztein- Fe^{3+} komplexei, melyek szerkezetét és katalizáló hatását a legtöbbet tárgyalták /37,38,89-97/. A továbbiakban csak a merkaptocetsav- Fe^{3+} komplexre vonatkozó irodalmat foglaljuk össze, mivel számunkra csak ez érdekes.

A komplex és ezáltal a katalízis nemcsak Fe^{3+} ionok jelenlétében jön létre, hanem akkor is ha Fe^{2+} ionokat adunk a merkaptocetsav alkálikus oldatához. Egyes szerzők vizsgálatai szerint az utóbbi esetben először egy kék színű ferro-komplex képződik pillanatszerűen és ez oxigénnel telített oldatban azonnal vörös színű ferri komplexbe megy át.

A katalizist a vaskomplex jelenlétében a következően képezik el. Akár Fe^{2+} , akár Fe^{3+} van jelen a merkaptocetsav alkálikus oldatában, oxigén jelenlétében azonnal képződik a Fe^{3+} merkaptocetsav komplex. A komplexben a vas redukálódik ferróvá, míg a merkaptocetsav ditiodiecetsavvá oxidálódik. Az egyik

elképzelés szerint ilyen esetben szabad ferro ionok képződnek, melyek merkaptocetsavval azonnal reagálnak és oxigén hatására ferri-komplexé alakulnak. A másik elképzelés szerint a ferro ion komplexben marad és így oxidálódik.

Ellentétben Lyons elképzelésével itt a merkaptocetsav dehidrogénezése a lassabb részfolyamat, míg a ferro oxidációja pillanatszerűen történik. Ezt a következő kísérlettel bizonyították. A Fe^{3+} -merkaptocetsav komplex vörös színe lassan eltűnik, ha a komplex oldatából eltávolítjuk az oxigént. Azonban, ha az oldatot ismét összerázzuk levegővel, vagy oxigénnel, akkor a vörös szín pillanatszerűen előtűnik, azaz az oxigén hiányában keletkezett ferro-komplex azonnal ferri-komplexé oxidálódik.

A fellépő katalízis kapcsán már sokat foglalkoztak a komplex szerkezetével is. Analitikai vizsgálatok arra engednek következtetni, hogy a Fe^{3+} -merkaptocetsav komplex szerkezete $\text{Fe}/\text{OH}/\text{-S-CH}_2\text{-COO}/_2^{2-}$. Ez a forma egyensúlyban van a dimer alakkal:



és a diszulfid képződését ezen a dimer alakon keresztül képzelik el.

Mindezek olyan feltevések, melyekre alapot az eddig megfigyelt számtalan kísérleti adat szolgáltatott. Meg kell ezeken kívül emlékezni még más komplexek igen hatásos katalizáló erejéről is. Ilyen a heamin, nikotin, piridin vas komplexei, melyek hatása még a vas-tiol vegyületek hatását is felülmulja. Ezeknek mechanizmusára még csak találgatások vannak. Valószínű, hogy a katalizáló fém redoxpotenciál változása következik be / ebben az esetben valószínű a megnövekedése / és ennek folytán a katalizáló hatás megnő.

VI. KISÉRLETI METODIKA.

1. Kisérleti berendezés.

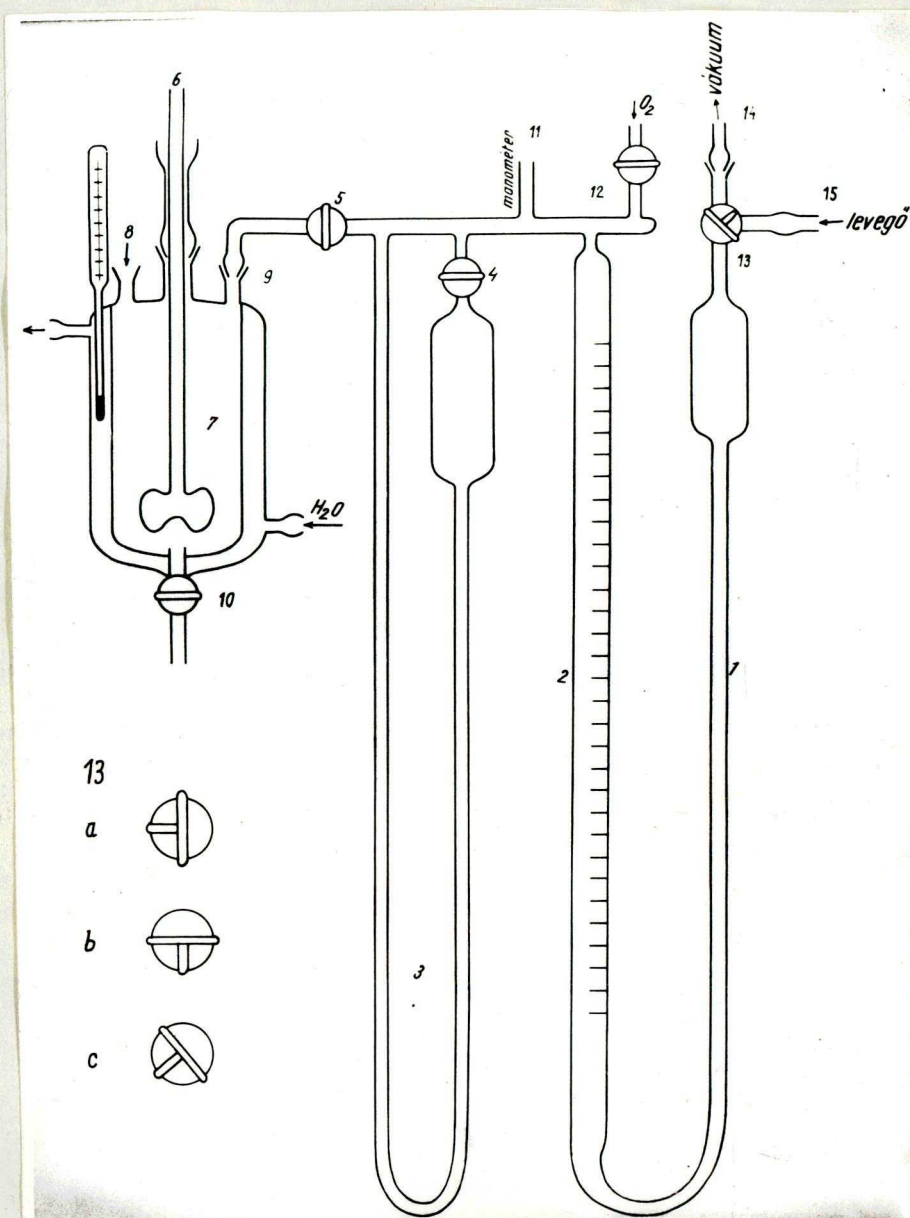
A kinetikai méréseknél a merkaptocetsav folyadékfázisú oxidációjához szükséges oxigén mennyiségét mértük. Eddig az ilyen jellegű biokémiai vizsgálatoknál a Warburg készüléket használták, azonban ez céljainkra nem volt megfelelő./ a kis anyagmennyiségek miatt kicsi az oxigénfogyás és az oxidáció folyamán keletkező termékek koncentrációja is kicsi /. Mivel a vizsgálatainkban nemcsak a kinetikai méréseket végeztük el, hanem célunk volt a reakció köztitermékeinek az elválasztása is, egy más típusú készüléket kellett tervezni.

A kinetikai mérésekre szolgáló készülék két főrészből áll / 1. ábra/.

1./ a reakcióedény és

2./ az oxigén abszorpciót mérő bürettarendszer.

1./ A reakcióedény /7/ kettősfalu rozoterm üvegkészülék. A külső köpenyben - mely a kb 200 ml térfogatú belső reakcióteret teljesen körülveszi - cirkulál a termosztát vize és így biztosítja a belső tér megfelelő hőmérsékletét. A reakcióedényből felül három csiszolattal, alul egy csappal ellátott kivezető nyílás van. A /6/ egy 15-ös normál csiszolat, melyen keresztül 1400 percenkénti fordulatszámú propelleres KPG keverő nyúlik be a folyadék keverésére. Ilyen fordulatszám mellett már nem jelentkezik az oxigén diffúziójából származó hiba, mint ezt Mulcahy és Watt /98/ vizsgálatai is bizonyítják. A KPG keverőben elzárófolyadékként desztillált vizet használtunk. A /8/ nyílás egy 7-es normál csiszolat, melyen keresztül a reakcióhoz szükséges anyagokat vittük be. Ehhez csatlakozott egy szintén csiszolattal ellátott 0,02 ml pontosságú 5 ml-es büretta a merkaptocetsav beadagolására. A /9/ ugyancsak 7-es



1. ábra. Az oxigén abszorpció mérésére szolgáló készülék.

normál csiszolat, mely a bürettarendszerhez kapcsolódik és ezen keresztül jut az oxigén a reakcióedénybe. A /10/ mintavevő csap. A reakció fényérzékenysége miatt az egész reakcióedényt fekete papírosba csomagoltuk.

2./ A bürettarendszer két főrészből áll :

a./ differenciál manométer

b./ gázbüretta

A differenciál manométer /3/ U-alaku kapilláris csőből

készült és ezt brom-naftalinnal töltöttük meg.

A gázbüretta /2/ higannyal töltött 10 ml-es 0,02 ml beosztású büretta volt. Itt lehetett mérni az oxigénfogyást közvetlenül ml-ben. Az /1/ szárhoz egy háromfuratu csap csatlakozott, melynek segítségével a higanynivót változtatni lehetett. A /12/ csapon keresztül az oxigén bevezetése történt.

2. Az oxigén abszorpció mérése.

Minden kísérlet előtt a reakcióedényt kétszer 150 ml desztillált vízzel 1-1 órán keresztül keverés közben mostuk. Ilyen tisztítás mellett az oxidáció reprodukálhatónak bizonyult.

Miután a termosztát elérte a kívánt hőmérsékletet, a /8/ csiszolaton keresztül beöntöttük az előre elkészített reakcióelegyet / a pufferoldatot, a merkaptocetsav neutralizációjához szükséges NaOH oldatot és a komplexon IV ill. vas oldatot/, és az egész rendszert fél óráig oxigénnel öblítettük. Ez alatt a /4/, /5/ és /12/ csap nyitva, míg a /13/ csap /c/ állásban volt. Ugyancsak ekkor történt meg a /2/ büretta átöblítése és megtöltése is oly módon, hogy először a /13/ csapot /a/ állásba fordítottuk, miáltal a /2/ szárban a higanynivó lefelé mozdult el és /b/ állásban újra egyszintbe lehetett hozni. A rendszer átöblítése után a /4/ és /12/ csapot elzártuk a /8/ csiszolattal együtt és vártunk 5 percet, míg az oxigén átvette a belső tér hőmérsékletét. A fellépő nyomásnövekedést a merkaptocetsav hozzáengedése előtt a külső légnyomásra kiegyenlítettük.

Ezután a merkaptocetsavat beengedtük a reakcióedénybe és elkezdtük az oxigénfogyás mérését. A reakció kezdetén a differenciálmanométer két szárában lévő folyadék egyszintben volt, és amint megkezdődött az oxigénfogyás a baloldali szárban - zárt rendszerrel lévén szó - a folyadéknivó felfelé mozdult el.

Bizonyos idő elteltével a /13/ csapot /b/ állásba forgattuk, ezáltal az /1/ szárba levegő jutott és a /2/ szárban a higany-nívó felfelé, a /3/ differenciáلمانométer baloldali szárában a folyadéknívó lefelé mozdult el. Abban a pillanatban, amikor a folyadéknívó ismét egyszintbe került, tehát a rendszerben egy atmoszféra nyomás volt, a /13/ csapot /c/ állásba fordítottuk és a /2/ szárban leolvastuk a fogyott ml-eket.

Előfordult az az eset is, hogy a reakció közben a gázbűrettát újra kellett tölteni. Ilyenkor egy leolvasás végén az /5/ csapot lezártuk és a /13/ csap /a/ állása mellett a /2/ szárban a higany lefelé, a /3/ baloldali szárában a folyadék felfelé mozdult el. Az oxigént a /12/ csapon keresztül engedték be mindaddig, míg a differenciáلمانométerben a folyadék ismét egyszintbe került. Ekkor a /12/ elzárása és az /5/ csap kinyitása után a reakció követését folytatni lehetett.

3. A felhasznált anyagok tisztítása és előállítása.

A kísérletekhez pro analisi anyagokat használtunk. A bórsav p.a. " Sørensen ", a FeSO_4 p.a. " Merk " készítmény volt. Az oldatokat kétszer desztillált vízzel készítettük el.

Az oxidációs folyamatokhoz felhasznált oxigént acél bombából vettük, és a szennyezések miatt telített NaOH -viz- CO_2 gázmosórendszeren történő átbuborékolatással tisztítottuk.

A merkaptocetsavat - bár p.a. készítmény volt - ugyan-csak tisztítani kellett. Tisztítása kétszeri fracionált vákuum desztillációval történt nitrogén áramban./ ez utóbbi azért volt szükséges, hogy a desztilláció hőmérsékletén bekövetkező esetleges oxidációt meggátoljuk/. A kísérletekhez a 11 Hg mm-en $104 - 106^\circ \text{C}$ között desztilláló ^{anyagot} használtuk fel. A ledesztillált anyagot nitrogén atmoszférában tartottuk el.

Olyan reakcióknál, ahol szükség volt a megfelelő fajla-

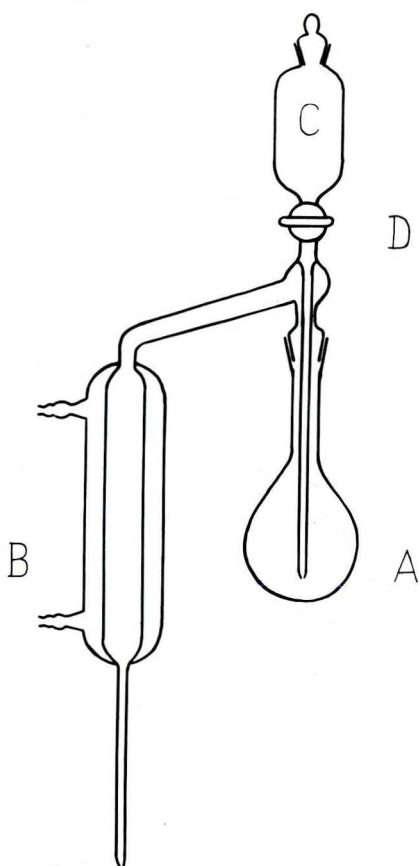
gos aktivitásu Na_2S^{35} oldatra, ezt frissen kellett elkészíteni. Az Országos Atomenergia Bizottságtól kapott S^{35} izotóp - pal jelzett szulfid csak igen kismennyiségű hordozót tartalmazott, ezért ezt inaktív Na_2S -al higitani kellett a megfelelő mennyiségre. Bár a higitás p.a. anyaggal történt, mégis célszerűnek látszott a tiszta, jelzett szulfid oldatot desztillációval elkészíteni. Ezt elsősorban az tette szükségessé, hogy a kapott izotóp 7 %-ban $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -ot tartalmazott. A 2. ábrán lát-

A tisztítás a következő módon történt :
ható készüléket használtuk a desztillációra. Az A edényben - mely bórsav oldatot tartalmazott - történt a C feltétből csep- penként beengedett tisztítandó Na_2S^{35} oldatból a kénhidrogén felszabadítása. Az átdesztillált kénhidrogént számított mennyiségű 0 C° -os NaOH oldatban fogtuk fel. A desztilláció megkezdése előtt a rendszert levegőtől meg kellett szabadítani. Ezt a műveletet úgy végeztük, hogy az A lombikban a bórsav ol-

datot 3-4 percig forraltuk és csak azután engedték be a tisztítandó szulfid oldatot.

A desztilláció végén a nyert tiszta Na_2S^{35} alikvot oldatában BaSO_4 alakban határoztuk meg a szulfid tartalmat.

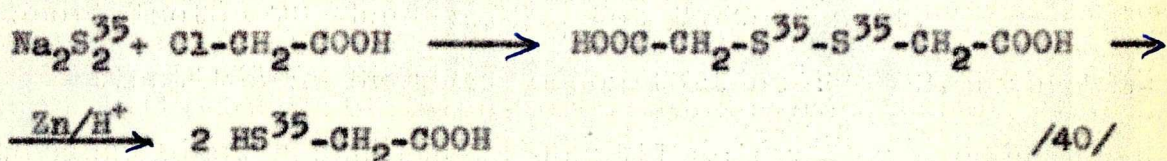
2. ábra. Szulfid tisztításra és meghatározásra szolgáló készülék.



Az oxidációban szükségünk volt S^{35} - merkaptocetsavra és S^{35} - ditiodiecetsavra. Ezeknek a vegyületeknek az előállítása az irodalomban még nincs közölve, így a következőkben leírjuk.

a. S^{35} - merkaptocetsav előállítása.

Ezt a vegyületet Friedländer és Chwala módszere alapján állítottuk elő /99/.



28 g $\text{Na}_2\text{S}_2^{35} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ -ot, mely 7 mg 10 mC aktivitású $\text{Na}_2\text{S}_2^{35}$ -ot tartalmaz, egy porcelán tálban megolvasztottunk és ebben 3 g kénport oldottunk fel. Lehűlés után az így elkészített $\text{Na}_2\text{S}_2^{35}$ oldathoz NaOH-al pH = 7 - re semlegesített monoklor-ecetsav vizes oldatát apró részletekben hozzáadtuk. A reakció erős hőfejlődéssel jár és néhány perc alatt véget ér. Ezután sósavval pH=1 - re megsavanyítottuk és Zn porral keverés közben 2 óra hosszat redukáltuk. Az így nyert merkaptocetsavat 5 x 100 ml éterrel kiextraháltuk, szárítottuk CaCl_2 -on és az éter eltávolítása után frakcionáltan vákuumban le-desztilláltuk. Fp : 11 Hg mm-en 104-106 °C.

b. S^{35} - ditiodiecetsav előállítása.

Bár a /40/ egyenletben leírt reakció első lépéseként ditiodiecetsav keletkezik, így tisztán előállítani nem lehetett, mivel ^{ez} a szennyezések miatt egy szirupos, nem kristályosodó anyag. Ezért Schöberl /81/ és Harrison /100/ módszerének kombinációjával merkaptocetsavból a következő uton állítottuk elő.

7 g kétszer desztillált merkaptocetsavat 50 ml vízben feloldottunk és az oldatot NaOH-al semlegesítettük. Hozzáadtunk

nyomnyi mennyiségű FeSO_4 -ot, mely nemcsak katalizálja a reakciót, hanem a reakció végét is jelzi / a bordó színű merkaptoecetsav - vas komplex elszíntelenedése /. Ezután a merkaptoecetsavat 10 %-os H_2O_2 oldattal ditiodiecetsavvá oxidáltuk hűtés közben. A reakció végén az oldatot átsavanyítottuk, 5x100 ml éterrel extraháltuk, CaCl_2 -on megszáritottuk, az étert ledestilláltuk és a maradék fehérszínű anyagot vákuumban megszáritottuk. Az így nyert ditiodiecetsavat etilacetát-benzol 1:9 arányú keverékből op állandósáig átkristályosítottuk. Op : 107°C .

4. A reakciótermékek szétválasztása.

Mint már az irodalmi összefoglalásból látható volt, a merkaptoecetsav oxidációjának az első fő köztitermék a ditiodiecetsav, melynél valószínűleg a láncelágazás történik. A későbbiekben ismertetett kinetikus izotop módszer egyik alapfeltétele, hogy az egyes reakciótermékeket gravimetriásan el lehessen különíteni egymástól a koncentrációjának és aktivitásának meghatározása céljából.

Sajnos a reakció összes termékeire nem lehetett találni ilyen elválasztási eljárást, ezért kiválasztottunk néhányat melynél ez a csapadékos elkülönítés alkalmazható volt. Ezek közül is a merkaptoecetsavra és a ditiodiecetsavra új eljárást dolgoztunk ki, míg a Na_2S és a szulfát meghatározását régebbi módszer szerint végeztük el.

a. Merkaptoecetsav meghatározása.

Az irodalomból ismeretes /101/, hogy a merkapto csoport sok nehéz fémmel merkaptid típusú vegyületet képez, mely vízben nehezen ill. egyáltalán nem oldódó vegyület. Hosszas kísérletezés után ezek közül a Cd-merkaptid bizonyult a gravimetriás meghatározás céljára megfelelőnek. / az Ag- és Hg-mer -

kaptidból a fém igen könnyen kiredukálódik, a változóvegyértékű fémek /pl a Cu^{2+} / azért nem alkalmasak, mert ezek a merkaptid leválása előtt a merkaptocetsav egyrészét ditiodiecetsavvá oxidálják/.

A merkaptocetsav meghatározása a következő : A vizsgálandó oldat alikvot részét 30 ml-re desztillált vízzel feltöltjük és 1 n sósavval $\text{pH} = 4 - 4,5$ - re metilvörös indikátor mellett beállítjuk. 10 ml 0,5 n Cd-acetát oldatot adunk hozzá, melynek hatására azonnal leválik a fehér színű Cd-merkaptid csapadék. Néhány perces várakozás után a csapadékot 104-es szűrőre visszük, 3 x 10 ml desztillált vízzel, utána 10 ml alkohollal mossuk, 10 percet szívatjuk és 110°C -on 2 órát szárítjuk. Utána exikatorban állni hagyjuk és a súlyát lemérjük. A csapadék összetétele : $\text{Cd}_2/\text{S-CH}_2\text{-COO}/_2$. A meghatározás pontosságát a következő adatokból láthatjuk.

Cd-merkaptid alakban talált : 0,3943 g

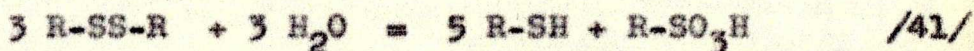
A bemérés alapján számított : 0,3915 g

különbség : 0,0028 g

Ez megfelel 0,7 % hibának.

b. Ditiodiecetsav meghatározása.

A ditiodiecetsav különböző fémek hatására merkaptocetsavra és sulfosavra alakul át /102-106/. Így pl Ag és Hg esetén a következő egyenletet találták:



a keletkezett merkaptocetsav a jelenlévő fémrel azonnal merkaptid vegyületet képez. Az Ag és Hg a fentemlitett okok miatt ennél a meghatározásnál sem alkalmazható. Így ezt a meghatározást is Cd-acetáttal végeztük el.

Az eljárás a következő : a ditiodiecetsavat tartalmazó oldat alikvot részét 30 ml-re desztillált vízzel feltöltöttük

egy 100 ml-es csiszolt dugós Erlenmeyer lombikban 1 n sósav-
val $\text{pH} = 4 - 4,5$ - re megsavanyítottuk. 1 percig nitrogént á-
ramoltattunk a lombikba /levegőn történő átalakulásnál néhány
esetben szulfid leválást tapasztaltak/, ezután hozzáadtunk 10
ml 0,5 n Cd-acetátot és 1,5 óráig 95°C -on állni hagytuk / az
átalakulás nem pillanatszerű/. Lehűlés után a merkaptocetsav
meghatározásánál leírtak alapján jártunk el. A talált merkap-
toecetsavból a ditioldiecetsav mennyiségét a /41/ egyenlet a -
lapján számítottuk ki.

Talált ditioldiecetsav mennyisége : 0,1015 g

Bemért ditioldiecetsav mennyisége : 0,1000 g

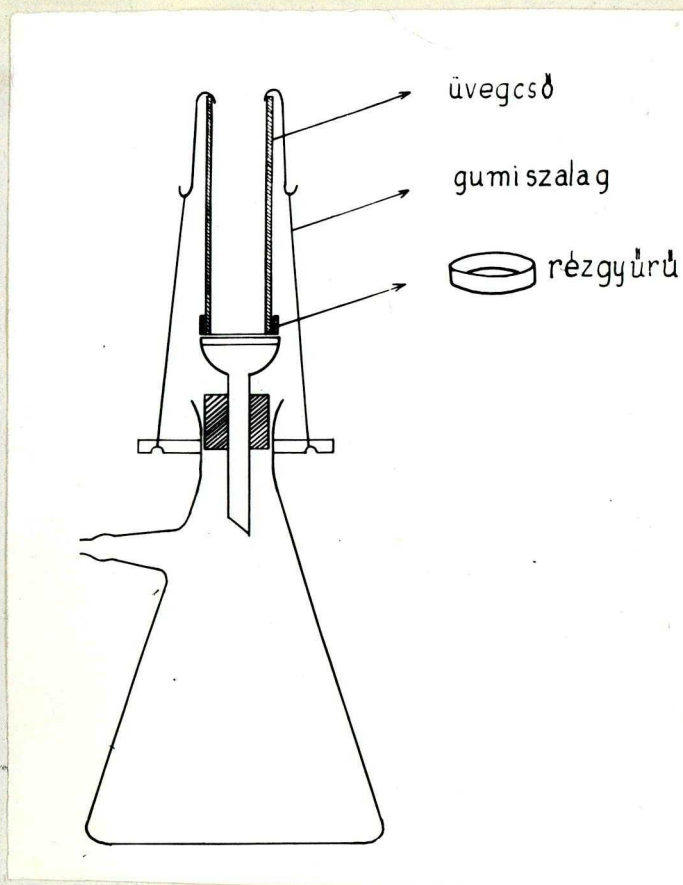
különbség : 0,0015 g

a meghatározás hibája : 1,48 %.

c. Na_2S meghatározása.

A szulfid elválasztására és mind mennyiségi, mind radio-
aktivitás meghatározására a Schulek - Körös /107/ féle megha-
tározás bizonyult a legmegfelelőbbnek. Ez a módszer éppen o -
lyan esetekben alkalmazható sikerrel, ahol a szulfid mellett
más szervesetlen kénvegyületek / tioszulfát, szulfít, stb./ is
vannak jelen. A meghatározást a 2. ábrában látható készülékben
végeztük. Szedőlombikban NaOH helyet telített lugos Br_2 -os
viz volt, így az átdestillált kénhidrogén azonnal szulfáttá
oxidálódott. Természetesen a tisztításra és meghatározásra
használt készülék nem volt azonos.

A fentiek alapján a szulfidot minden esetben szulfát a -
lakban határoztuk meg Winkler módszerével. A BaSO_4 csapadék
leszűrését nem 104-es üvegszűrőn végeztük, mivel így a csapa-
dék radioaktivitása nem határozható meg a rossz geometriai vi-
szonyok miatt. Így tehát olyan speciális szűrőberendezést kel-
lett szerkeszteni, mely nemcsak a csapadék súlyának a mérését,



3. ábra. BaSO_4 szűrésére alkalmas berendezés.

szu üvegcsövet helyeztünk el. Ezzel a berendezéssel lehetővé vált nem túl nagy csapadékmennyiségek esetén teljesen egyenletes rétegvastagságú csapadékokat előállítani.

5. A S^{35} radioaktivitásának mérése.

Az aktivitás mérést 3 mg/cm^2 ablakvastagságú csillámvégablakos Geiger-Müller számlálócsővel mértük, mely egy 100-as alóosztású scalerhez csatlakozott. A mérés BaSO_4 alakban történt és a csapadékokat minden esetben a 3. ábrán látható rézgyűrűben vittük a cső alá. A mért aktivitás értékeket a 4. ábrán látható önabszorpciós görbe alapján /109/ nulla rétegvastagságra extrapoláltuk és erre az értékre adtuk meg a fajlagos aktivitást.

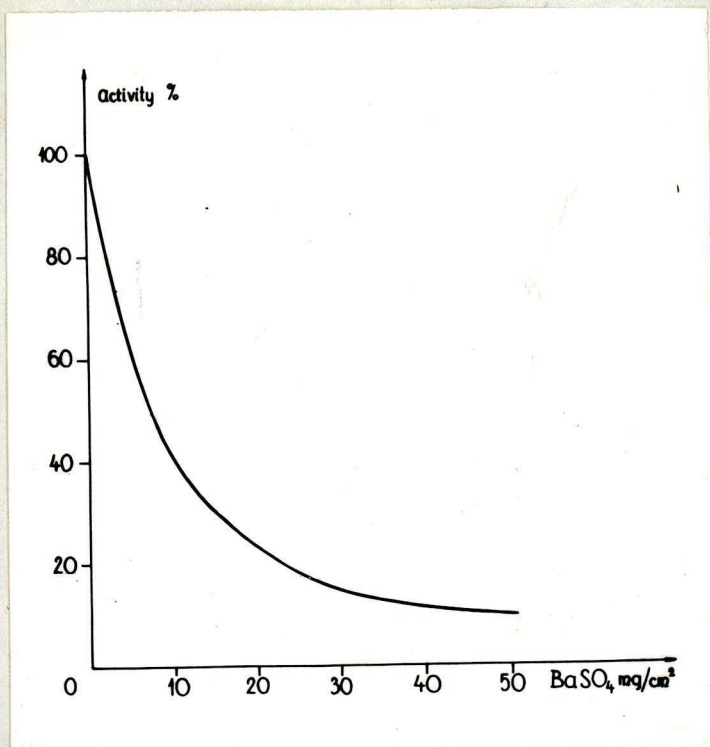
A szerves vegyületekben lévő radioaktív kén aktivitását Cd-merkaptid csapadék alakjában mérni nem lehetett, mivel

ezáltal a szulfid koncentrációjának a meghatározását teszi lehetővé, hanem az aktivitás méréshez is megfelelő geometriájú és egyenletes rétegvastagságú csapadékokat biztosít.

Ilyen berendezés a 3. ábrán látható /108/. A szűrő alap egy zsugorított G2-es jénai szűrő. Erre helyeztük a rézkarikát, melyre előzőleg PVC ragasztóval Whatman 1 szűrőpapírt ragasztottunk. A rézkarikában kb 12 cm hossz-

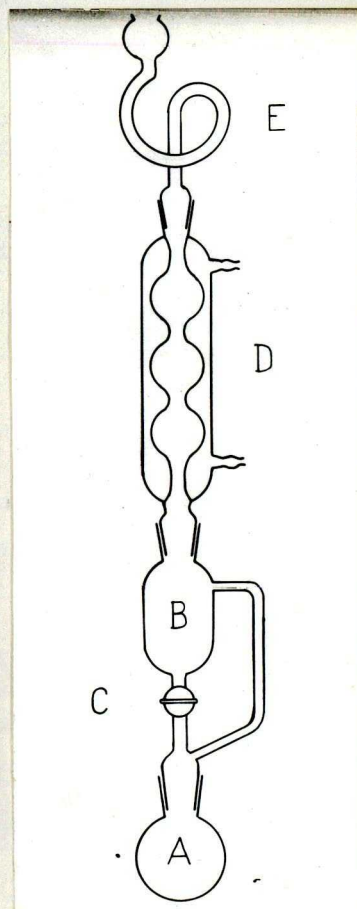
egyrészt a csapadék konzisztenciája és a szárítás utáni geometriája /összerepedezés/ nagy hibalehetőségeket okozott volna, másrészt az így kapott fajlagos aktivitás érték nem lett volna összehasonlítható a szervesen vegyületekben lévő kén fajlagos aktivitás értékével. Ezért a szerves kötésben lévő S^{35} aktivitását is $BaSO_4$ alakban mértük.

A szerves anyagokat először roncsoló készülékben el kellett roncsolni /5.ábra//110/. Az A lombikba került a roncsolandó anyag, a B feltétbe pedig a roncsolókeveréket mértük be /40 ml $HClO_4$ $f_s=1,69$, 60 ml HNO_3 $f_s=1,40$ összetételű keverékből 5 ml /. A készülék összeszerelése után a C csapon keresztül óvatosan a lombikba engedték a roncsoló folyadékot és óvatosan melegíteni kezdtük. A C csap elzárása után a HNO_3 -at a B feltétbe desztilláltuk. Ezt a műveletet többször megismételve a szerves kötésű kén kvantitatíve szulfáttá oxidálódott. A szulfátot Winkler szerint $BaSO_4$ alakban lecsaptuk és a fentiekben leírt módon mértük az aktivitását.



4.ábra $BaS^{35}O_4$ önabszorpció görbéje.

5.ábra Roncsolókészülék.



6. Hibalehetőségek vizsgálata.

Végül néhány szóval tárgyalni kell azokat a hibalehetőségeket, melyek a kísérleteinkben előfordulhatnak. Ezek főleg a radioaktivitás méréseire vonatkoznak.

a. Izotop kicserélődés.

Mint a későbbiekben látható lesz, a kinetikus izotop módszer alkalmazhatóságának igen fontos feltétele, hogy a jelzett formában bevitt köztitermék és más reakciótermékek között ne legyen izotop kicserélődés. Itt elsősorban a szulfid-merkaptocetsav, szulfid-tioszulfát és a szulfid-szulfát közötti izotóp kicserélődés jöhet számításba. Ezeket a kísérleteket az irodalom alapján megválaszolhatjuk.

Körös és Schulek /111/ vizsgálatai alapján a szulfid kén és a tioszulfát kén között nincs izotópos kicserélődés. Voge /112/ és King /113/ szerint szulfid és szulfát között sincs kicserélődés. Végül Tuck /114/, aki S^{35} -el jelzett szulfidion és merkaptocetsav ill. cisztein között vizsgálta az említett folyamatot / $100^{\circ}C$ -on 6 óra hosszat /, leírta, hogy az fenti vegyületek között nem talált izotóp kicserélődést.

b. A szerves kötésű kén leszakadásából származó hiba.

Feltételezhető volt továbbá, hogy a szulfid meghatározás alatt az instabil ditiodiecetsav molekulából inaktív szulfid hasad le és ez csökkenti az eredetileg jelenlévő szulfid fajlagos aktivitását. Ennek eldöntésére elvégeztük a szulfid meghatározást olyan oldatból, mely inaktív szulfidot és merkaptocetsavat, valamint S^{35} -ditiodiecetsavat tartalmazott. Ha a desztillációhoz szükséges melegítés alatt a ditiodiecetsavból lehasadna szulfid, akkor az átdestillált kénhidrogénben kellene radioaktivitást találnunk. A kísérletet elvégezve negatív eredményt kaptunk, így tehát biztosak lehetünk abban, hogy a későbbi kísérletekben a szulfid aktivitása helyes érték.

VII. A MERKAPTOECETSÁV FOLYADEKFÁZISU OXIDÁCIÓJÁRA VONAT-
KOZÓ SAJÁT VIZSGÁLATOK.

Kísérleteinkben modelvegýületként a merkaptocetsavat / továbbiakban a MES jelölést, a ditiodiecetsavra a DTDES jelölést fogjuk használni/, mint a legegyszerűbb alifás merkaptokarbonsavat alkalmaztuk. Azért választottuk ezt a vegýületet, mert tisztítása, jelzett alakban való előállítása elég egyszerű és rendelkezik mindazokkal az oxidációs sajátságokkal, melyek a többi alifás merkaptokarbonsavakat jellemzik.

1. Az oxidáció kinetikus görbájének felvétele.

Első lépésként a reakció számunkra legmegfelelőbbben mérhető tartományát kellett kikeresni. Vizes oldatban az oxidáció sebessége a MES koncentrációjától, a hőmérséklettől és az oldat pH-tól függ. Az oxigén koncentrációja is befolyásolja a folyamatot, mint ezt Karasch és munkatársai kimutatták /115/. Levegővel és oxigénnel végezve a MES oxidációját azonos körülmények között azt találták, hogy levegő esetében kisebb az oxidálódott MES mennyisége, mint oxigén esetén. Kísérleteinkben 760 Hg mm nyomáson tiszta oxigénnel dolgoztunk és feltételeztük, hogy az oxigén koncentrációja az oldatban a reakció folyamán nem változott.

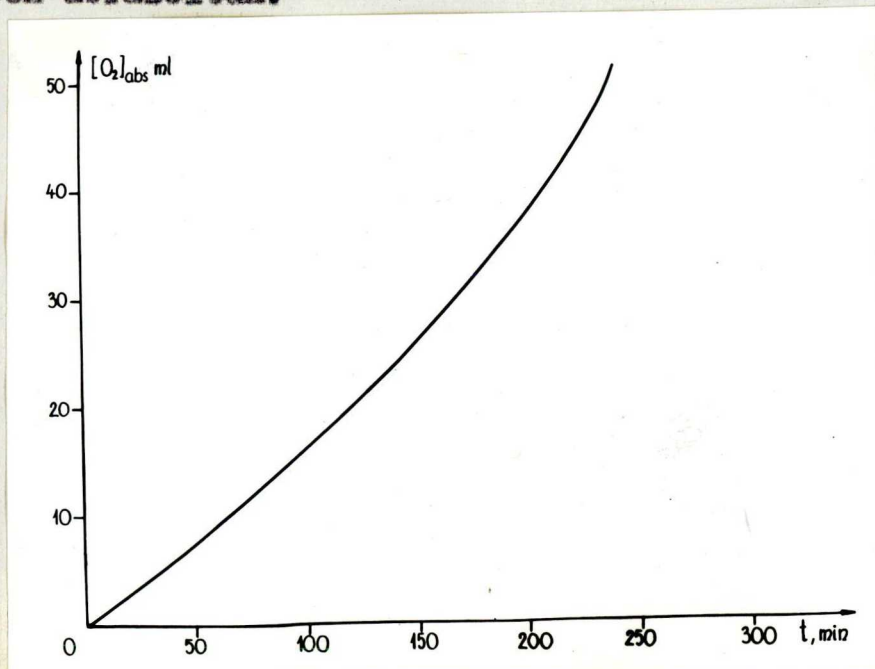
A MES koncentrációjának megválasztásánál két szempont vezetett. Az egyik az volt, hogy az oxigén fogyása a reakció során jól mérhető legyen, a másik - mely ennek bizonyos fokig következménye -, hogy a keletkező köztitermékek koncentrációja elegendő nagy legyen, ami első közelítésben a kiindulási anyag koncentrációjának függvénye. Az irodalomban általában használt koncentrációknál, melyekkel az első kísérleteket végeztük, az oxigénfogyás rendkívül kicsi. / Ezeket a kísérle -

teket nem tüntettük fel /. A használt MES koncentráció az irodalomban általában használt koncentráció ötszöröse volt.

A reakció a pH - nak is függvénye, mint ezt Elliott /78/, Elvehjem /79/, Dixon és Tunnicliffe /116/ kísérleteiben már megállapították. Az említett szerzők a MES -on kívül ciszteinnél és glutationnál is meghatározták a reakció sebességének pH függését. Érdekes módon a ciszteinnél és glutationnál ez a függvény maximum görbe szerint változik / a maximum helye $\text{pH} = 7,4-7,6$ - nál van /, míg ezzel ellentétben a MES-nál egy egy folytonosan emelkedő görbét kaptak, melynek különösen $\text{pH} > 9$ -nél van egy erősen emelkedő szakasza. Kimutatták továbbá, hogy nemcsak a pH-nak, hanem a puffer anionnak is nagy szerepe van, különösen katalízis esetén.

A hőmérséklet hatását eddig még nem vizsgálták meg. Általában minden szerző 37°C -on vizsgálta az oxidációt. Vizsgálatainkból kiderült, hogy a reakció erősen hőmérsékletfüggő ezért a nagyobb köztitermék koncentráció elérése érdekében az összes reakciót 50°C -on végeztük.

A legelső kísérletet a 6. ábra mutatja / azordinátán az abszorbeálódott oxigén ml-ben, az abszcisszán az időt percekben ábrázoltuk.



6. ábra

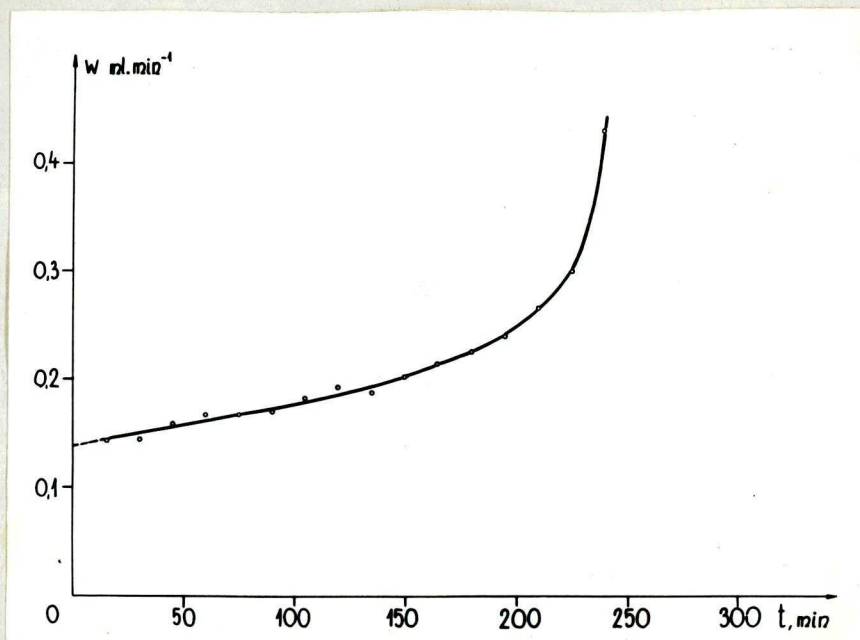
MES oxidációjának kinetikus görbéje.

$T = 50^\circ\text{C}$

$\text{pH} = 7,4$ /foszfát puffer /

$[\text{MES}] = 0,187 \text{ mol/l}$

A 7. ábra az oxigénfelvétel sebességét mutatja az idő függvényében.

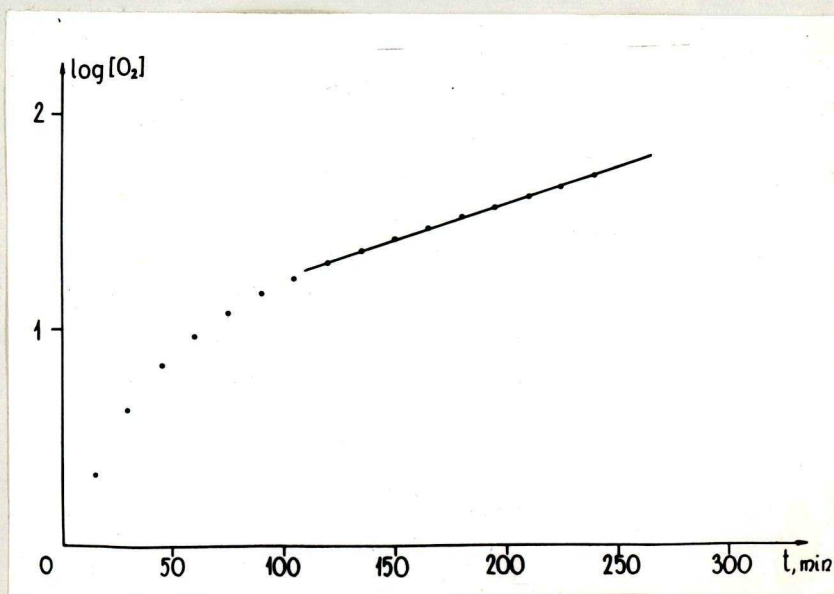


7. ábra. $w_{\text{oxigén abs.}} = f/t/$

Szemjonov elmélete értelmében elágazó láncreakció esetében az abszorbeált oxigén mennyisége stacionárius esetben

$$[O_2]_{\text{abs}} = e^{\varphi t} \quad /42/$$

ahol φ az elágazási faktor. Ha tehát ábrázoljuk $\log [O_2]$ értékeit az idő függvényében, akkor a kapott egyenes iránytangense φ -vel lesz egyenlő. / 8. ábra /. φ értéke $1,29 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$. A három ábrából jól látható, hogy a MES oxidációja az elága -



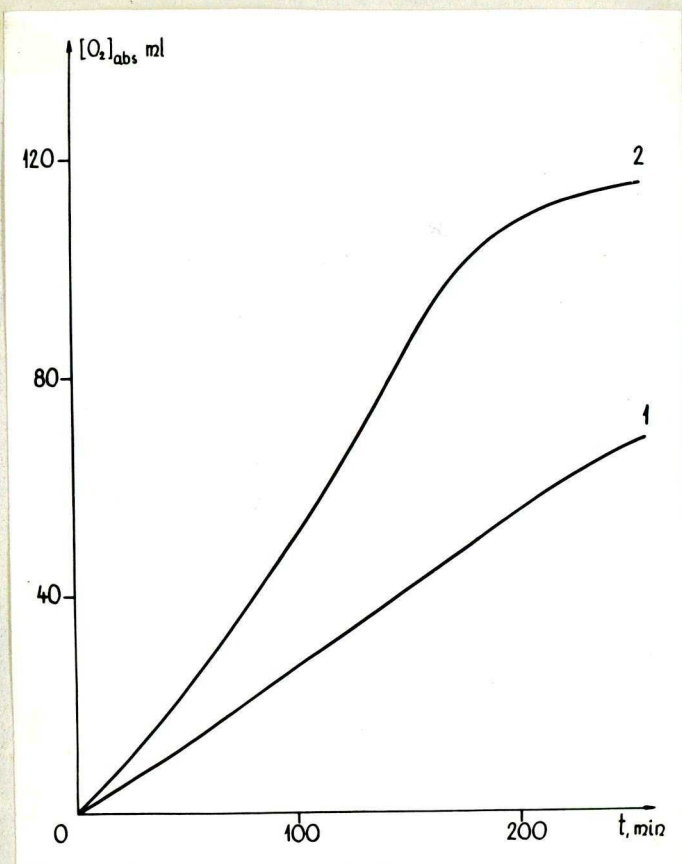
8. ábra. $\log [O_2] = f/t/$ függvény.

gázó láncreakció jellegét mutatja.

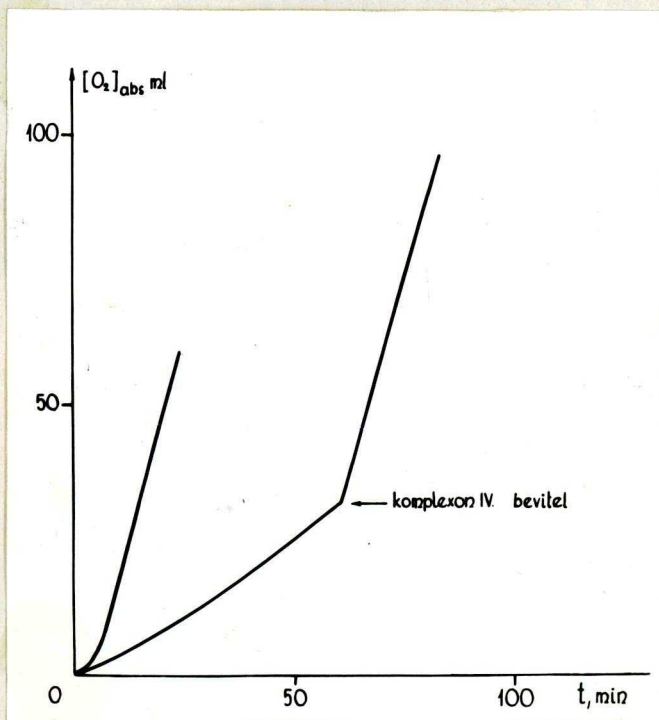
Az irodalomnak megfelelően borát puffer esetén $\text{pH} = 8$ - nál az oxigénfogyás növekedett / 9.ábra. 1.görbe /. Ennél a reakciónál észleltük először, hogy a reakcióelegy nem szintelen, mint azt várni kellene, hanem halvány rózsaszínű. Ez azt mutatja, hogy a p.a. vegyszerek és a kétszerdesztillált víz ellenére az oldatba nyomnyi mennyiségű vas került.

A " tiszta " / vas katalízis nélküli / reakciót felvenni így nem lehetett, mivel a használt vegyszerek - nyomkatali - zisről lévén szó - további tisztítása sem vezetett volna célhoz. Ezért arra gondoltunk, hogy a vasat stabil komplexbe kellene vinni és ezáltal kiküszöbölni a katalizáló hatását. Erre alkalmasnak bizonyult a komplexon IV / 1,2-diamino-ciklohexán tetraecetsav /, mely $\text{pH} = 6-12$ intervallumban erős komplexkötésben tartja a vasat. Megismételtük tehát az előbbi kísérletet / $T = 50^\circ\text{C}$, $\text{pH}=8$, $[\text{MES}] = 0,187 \text{ mol/l}$ / azzal a különbséggel, hogy komplexon IV -et vittünk a reakcióelegybe $0,001 \text{ mol/l}$ koncentrációban. Az oldat ennek hatására elszíntelenedett, tehát a vasat valóban komplexkötésbe vitte. A kinetikus görbét a 9.ábra 2.görbéje mutatja.

Érdekes, hogy komplexon IV jelenlétében az oxigénfogyás megnövekedett, holott éppen az ellenkezőjét várnánk / nincs Fe^{3+} ion az oldatban megszűnik a katalízis /. Ez vezetett arra a gondolatra, hogy a komplexon IV - Fe^{3+} komplex erősebb katalizáló hatást fejt ki, mint a MES - Fe^{3+} komplex. Ennek bizonyítására a következő kísérletet végeztük el : A fenti körülmények között adott vasmennyiség jelenlétében elindítottuk a reakciót és mértük az oxigénfogyást. Az oldat mélyvörös színe mutatta, hogy jelen volt a MES- Fe^{3+} komplex. Bizonyos idő elteltével $0,001 \text{ mol/l}$ koncentrációban hozzáadtuk a komplexon IV -t. A hozzáadás után a mélyvörös szín pillanatszerűen el-



9.ábra. MES oxidációjának kinetikus görbéje. $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=8$ /borát puffer/ $[\text{MES}] = 0,187\text{ mol/l}$. 1.görbe : komplexon nélkül, 2.görbe: komplexon jelenlétében.

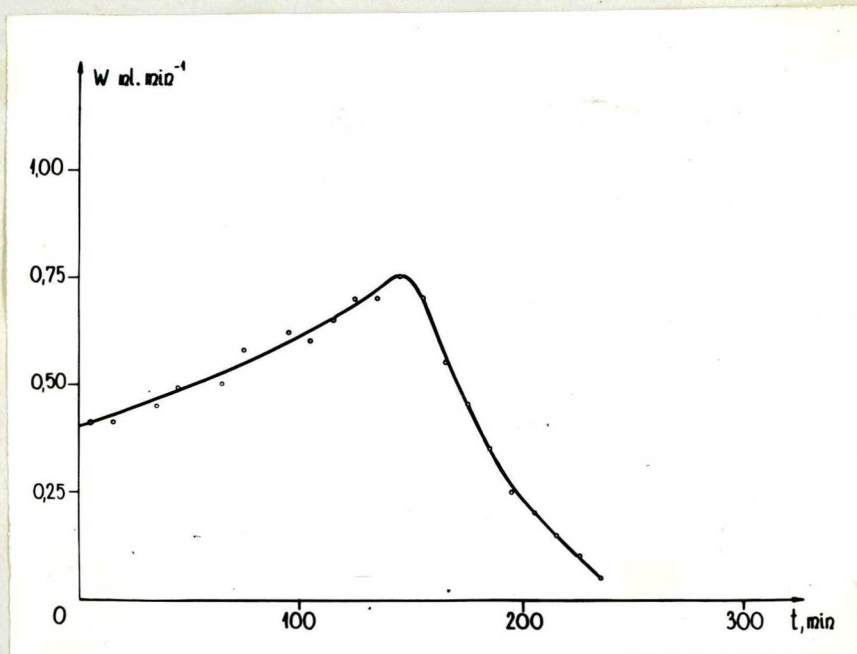


10.ábra.

tűnt, azonban az oxigénfogyás nagymértékben megnőtt./10.ábra/. A kísérletet megismételtük azzal a különbséggel, hogy a komplexon IV-et az oxidáció kezdetén vittük be. Mindkét esetben az oxigén abszorpció görbéje párhuzamosan fut, függetlenül attól, hogy a komplexon IV-et a reakció elején, vagy bizonyos idő elteltével vittük az oldatba.

A kísérletek eredményeként tehát megállapítható, hogy a komplexon IV - Fe^{3+} komplex jobban katalizálja a reakciót, mint a MES- Fe^{3+} komplex, ezért a "tisztá" reakciónál az oxigénfelvétel megnövekedése az oldatban szennyezésként jelenlévő ferri ionnak a komplexon IV -el alkotott komplex katalizáló tulajdonságának tudható be. Azonban alapreakciónak mégis ezt a görbét vettük, mert csak ebben az esetben kaptunk jól reprodukálható kinetikus görbét.

Az alapreakció sebességi görbáját a 11. ábra mutatja. Látható, hogy ellentétben a foszfát pufferben felvett sebességi



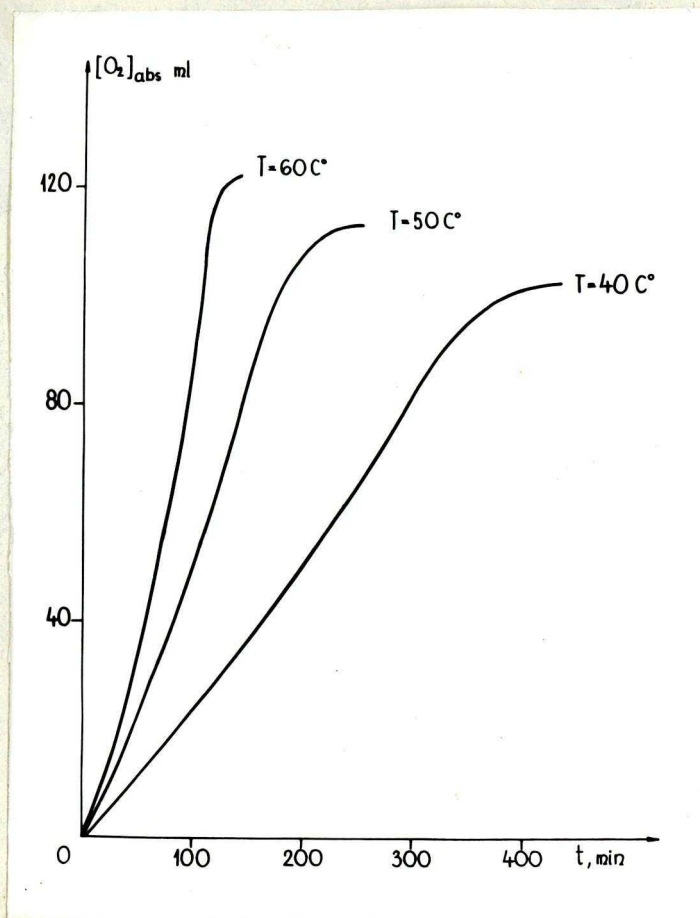
11. ábra. $w = f / t /$ görbe

görbével, ez harangalaku. Kiszámítottuk a φ értékét is. $\varphi = 1,83 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$. / a továbbiakban a φ kiszámításához szükséges $\log / \text{O}_2 / = f / t /$ függvényt nem tüntetjük fel. /

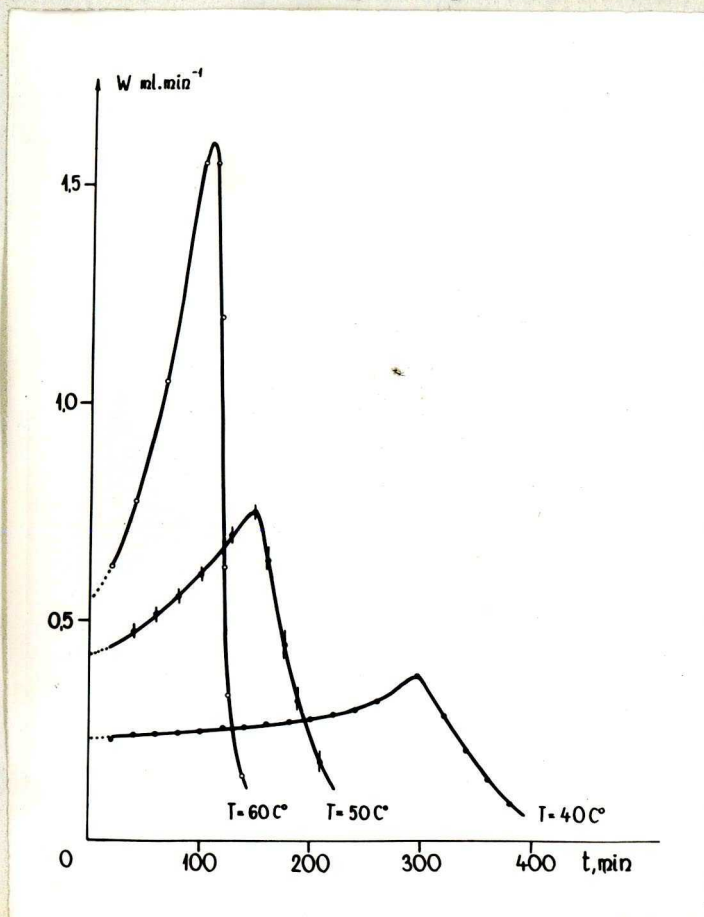
2. Hőmérséklet hatása az alapreakcióra.

Megvizsgáltuk a hőmérséklet hatását az alapreakcióra, mivel ilyen mérésekkel az irodalomban még nem foglalkoztak. Borát pufferben $\text{pH} = 8$ -nál, $[\text{MES}] = 0,187 \text{ mol/l}$, $[\text{komplexon IV}] = 0,001 \text{ mol/l}$ feltételek mellett $T = 40, 50, 60^\circ \text{C}$ -nál felvettük a MES oxidációjának kinetikus görbáját. /12. ábra/. Amegfelelő

sebességi görbék a 13. ábra mutatja.



12. ábra. A MBS oxidációjának kinetikus görbéje különböző hőmérsékleten.



13. ábra. $w = f(t)$ görbe különböző hőmérsékleten.

A φ értékeit a 2. táblázat mutatja.

II. Táblázat.

T °C	$\varphi \text{ sec}^{-1}$
40	$0,77 \cdot 10^{-4}$
50	$1,83 \cdot 10^{-4}$
60	$3,91 \cdot 10^{-4}$

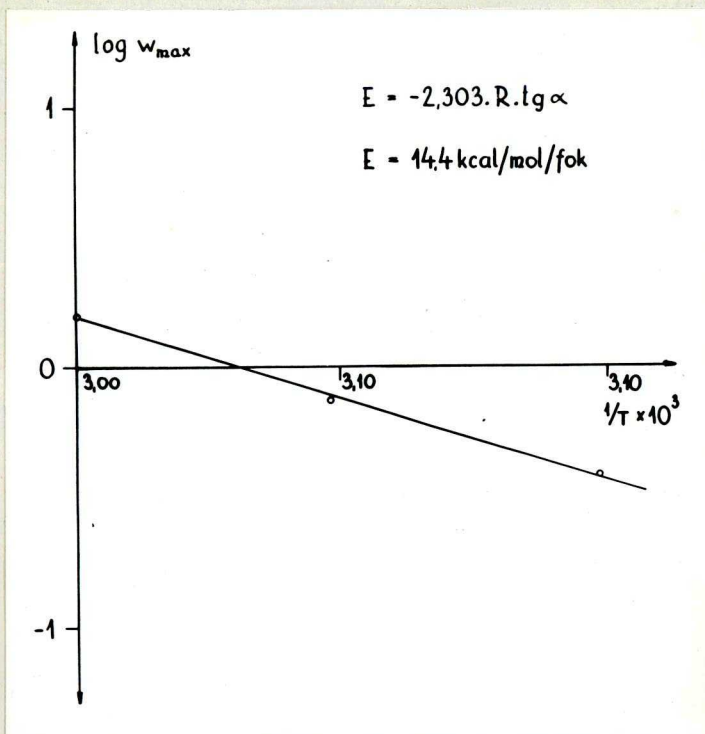
Az aktiválási energia értékét a

$$w = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$$

/43/

képlet alapján számítottuk ki. A $\log w_{\max}$ értékeit ábrázoltuk $1/T$ - vel szemben /14. ábra/, és az egyenes iránytangenséből kiszámítottuk az aktiválási energia értékét.

$$E = 14,4 \text{ kcal/mol/fok}$$



14. ábra. $\log w_{\max}$ ábrázolva $1/T$ -vel szemben.

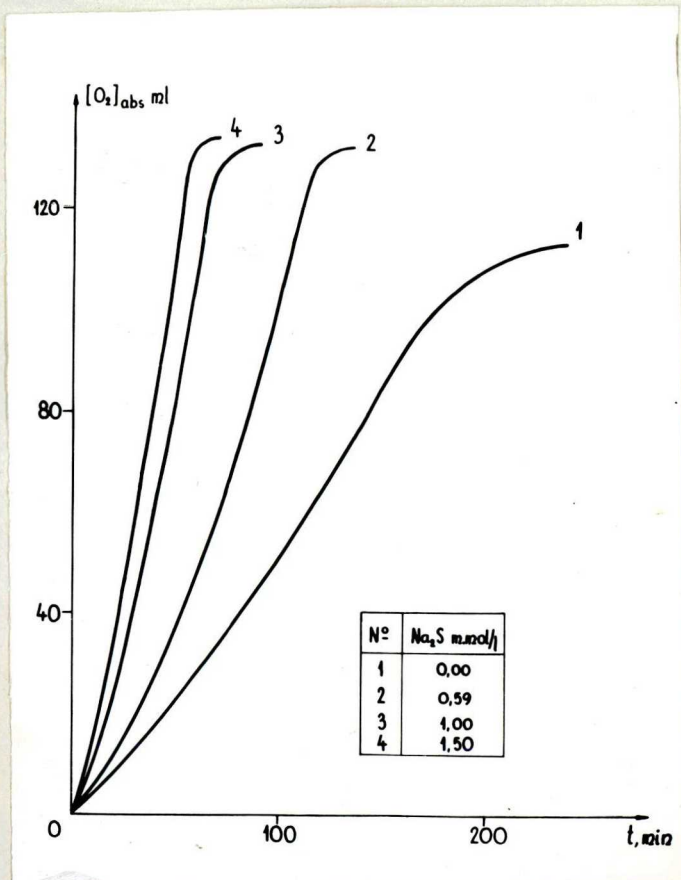
Mint az ábrából látható a $\log w_{\max} = f/1/T$ / függvény egyenest ad, tehát Szemjonov elmélete értelmében a hőmérséklet egyformán hat a lánckeletkezésre és a láncletörésre.



3. Na_2S hatása a reakcióra.

A szulfid keletkezését a MES oxidációjában már sok szerző vizsgálta, azonban exakt kinetikai méréseket nem végeztek ezen a területen. Kísérleteinkben célul tűztük ki, hogy megvizsgáljuk a szulfid hatását az oxidációra. A szulfid tipikus köztitermék a reakciónak, mivel az oxidáció során keletkezik és ilyen körülmények között azonnal tovább is oxidálódik.

Na_2S -ot vittünk be különböző koncentrációban a reakcióelegybe és arra az eredményre jutottunk, hogy a szulfid nagymértékben katalizálja a MES oxidációját/15.ábra/, tehát itt tipikus köztitermék katalizissal állunk szemben. Az ábrából látható, hogy a katalízis igen nagymértékű, bár a szulfid igen kis koncentrációban van jelen / $[\text{MES}]/[\text{Na}_2\text{S}] = 200$ /.



15.ábra. Na_2S hatása a MES oxidációjára.
 $T=50^\circ\text{C}$, $\text{pH}=8$, $[\text{MES}] = 0,187 \text{ mol/l}$,
 $[\text{komplexon IV}] = 0,001 \text{ mol/l}$.

A értékeit a III. táblázatban adtuk meg összefoglalóan.

III. Táblázat.

$[\text{Na}_2\text{S}]$ m.mol/l	φ sec ⁻¹
0,59	$3,38 \cdot 10^{-4}$
0,00	$4,30 \cdot 10^{-4}$
1,5	$4,90 \cdot 10^{-4}$

Feltételeztük az eddigi irodalom és a saját kísérleteink alapján, hogy a szulfid csak a φ -re hat, tehát lehet alkalmazni a Szemjonov féle módosított egyenletet /117/

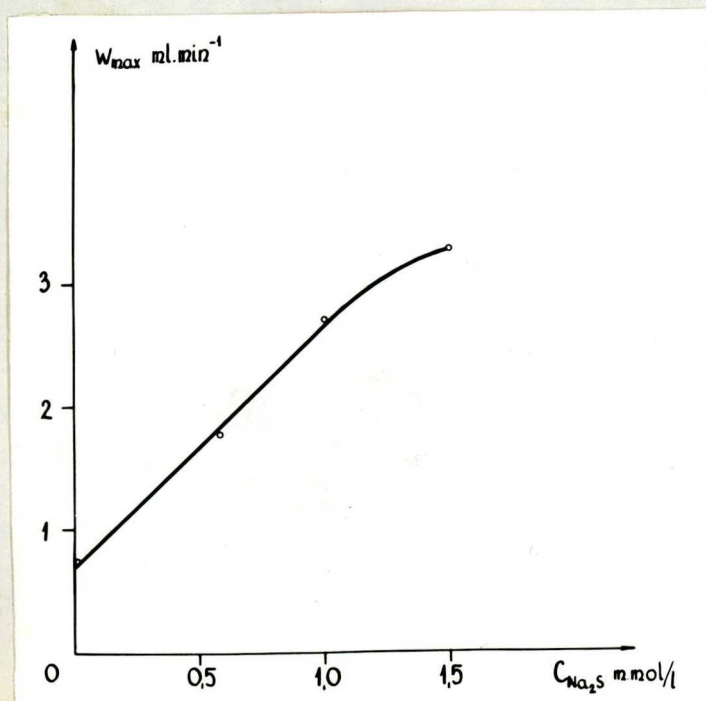
$$\frac{d/O_2}{dt} = n_0 \nu + \varphi + a \cdot [\text{Na}_2\text{S}] / \frac{d/O_2}{dt} \quad /44/$$

Az egyenletet integrálva $t=0$ -tól $t=t_{\max}$ -ig, behelyettesítéseket elvégezve és egyszerűsítve $t_{\max}$ -ra első közelítésben a következő egyenletet kapjuk:

$$t_{\max} = \frac{t_{0,\max}}{1 + b[\text{Na}_2\text{S}]} \quad /45/$$

$t_{\max}$ helyére behelyettesítve $w_{\max}$ -ot

$$w_{\max} = w_{0,\max} / 1 + b[\text{Na}_2\text{S}] \quad /46/$$



$w_{\max}$ változását a Na_2S koncentrációjának függvényében a 16.ábra mutatja.

16.ábra $w_{\max} = f/[\text{Na}_2\text{S}]$ függvény.

Alkalmaztuk a /46/ egyenletet és a számítás eredményeit a IV. Táblázatban foglaltuk össze.

IV. Táblázat.

$[\text{Na}_2\text{S}] \text{ m.mol/l}$	$w_{o,\text{max}}$	b	w_{max} talált	w_{max} számított
0,59	0,76	2,31	1,80	1,81
1,00	0,76	2,54	2,72	2,55
1,50	0,76	<u>2,22</u>	3,28	3,40
		k.é. 2,36		

Mint látható, a talált és számított w_{max} értékek elég jól egyeznek, tehát elfogadható az a feltevés, hogy a szulfid nem a startreakciót / a merkaptocetsav ditiodiecetsavvá történő oxidációját/, hanem valamelyik más reakciót katalizálja.

4. Ditiodiecetsav hatása a MES oxidációjára.

Először Dixon és Tunnicliffe /116/ foglalkoztak diszulfidoknak a merkaptovegyületek oxidációjára gyakorolt hatásával. Megállapították, hogy a cisztein, SH-glutation és merkaptocetsav aerob és anaerob feltételek mellett végrehajtott oxidációját a ditiodiecetsav katalizálja. Kísérleteikből azonban nem derül ki, hogy a merkaptovegyület és a diszulfid koncentrációja közötti arány mennyi volt.

Sokkal alaposabb vizsgálatokat végzett Harrison /100/. Megállapította, hogy a katalízis valószínűleg nem a nyomokban jelenlévő vas hatásának tulajdonítható, hanem magának a ditiodiecetsavnak / a -S-S- kötést Br_2 -os vízzel felhasítva, megszűnik a katalizáló hatás/. Kísérleteiben az oxidálandó anyag kétszeresének megfelelő ditiodiecetsavat használt. Ez a mennyiségi arány azonban nem olyan, mint általában a szubsztrátum és a katalizátor között szokott lenni.

Később Gerwe /118/ kísérletileg megcáfolta Harrison állítását mivel kimutatta, hogy pl cisztein esetén a cisztinnek semmi hatása nincs az oxidációra és a katalizis kizárólag a cisztin vastartalmának volt tulajdonítható. Az oxigénfelvétel görbéje, melyet vasmentes reakció esetén talált, nem S alakú, / tehát ahogyan nő a diszulfid koncentrációja, úgy növekszik az oxigénfelvétel is /, hanem közel lineáris.

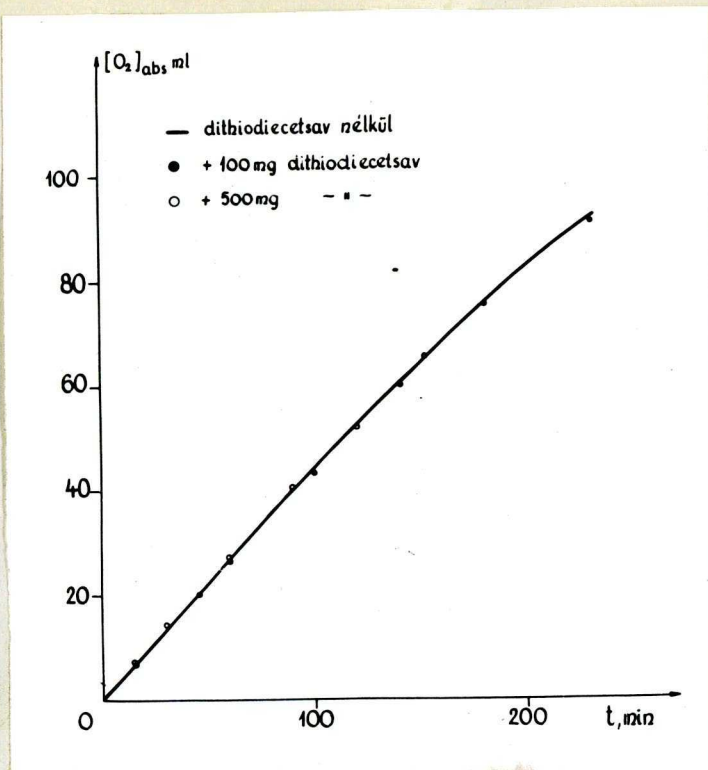
Karasch /115/ és munkatársai is megvizsgálták a ditiodiszulfid katalizáló hatását vas és réz ionok jelenlétében. Ebben az esetben valóban találtak katalizist, bár a MES:DTDES arány 2:1, 4:1, 10:1 volt. A puffer aniont változtatva ezt a katalizist mindig megtalálták.

Kísérleteinkben megvizsgáltuk a DTDES hatását a MES oxidációjára komplexon IV jelenlétében, pH=8-nál borát pufferben, $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on. Sajnos ilyen körülmények között a reakció nem volt reprodukálható

Ezért nem borát pufferben, hanem NaOH jelenlétében végeztük a kísérleteket. A MES és a NaOH közötti mólarány 1:2 volt, tehát a MES karboxilcsoportján lévő H^+ ion semlegesítéséhez szükséges NaOH - on kívül még egy mól NaOH volt jelen az oldatban.

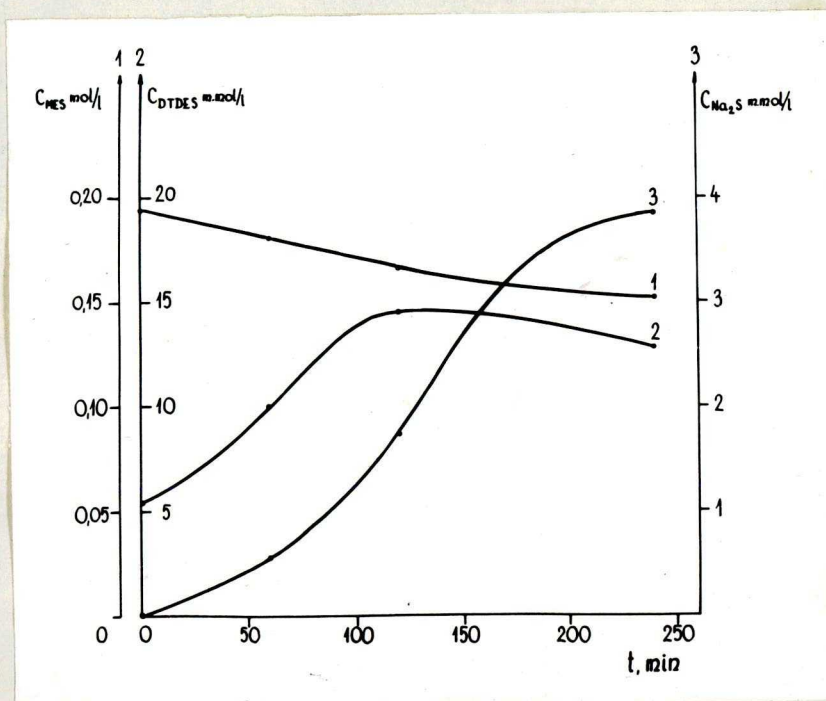
Kísérleteink célja az volt, hogy tisztázzuk a diszulfid katalizist Fe^{3+} ion távollétében, és ha fennáll ez a katalizis, akkor S^{35} - ditiodiecetsav bevitelével megvizsgáljuk a katalizis mechanizmusát.

Felvettük a MES oxidációjának kinetikus görbéjét NaOH jelenlétében $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on, 0,187 mol/l MES koncentrációnál, komplexon IV = 0,001 mol/l. Megvizsgáltuk 15, 100, 500 mg Ditiodiecetsav katalizáló hatását a fenti reakcióra. /17. ábra/. Az ábrából jól látható, hogy a ditiodiecetsavnak semmi hatása nincs az oxidálandó MES oxigénfelvételére.



17.ábra. MES oxidáció kinetikus görbéje NaOH jelenlétében.

Megvizsgáltuk a fenti körülmények között a MES, DTDES és Na_2S koncentrációjának alakulását az idő függvényében. Az egyes anyagok meghatározását már ismertettük a VI/4 fejezetben. A kísérlet eredményeit a 18.ábra mutatja.



18.ábra. MES/1.görbe/, DTDES /2.görbe/, Na_2S /3.görbe/ koncentrációváltozása az időben.

A kísérleti adatokból az alábbi következtetéseket lehet levonni. A MES koncentrációja az idő függvényében állandóan csökken, kezdetben lineárisan / kb 2 órán keresztül/, később azonban már eltér a lineáristól és a koncentráció csökkenésének mértéke kisebb lesz. Mint látható az oxidálódott MES mennyisége kb 40 m.mol/l.

A DTDES koncentrációja nem nulláról indul, mivel a kezdeti időpillanatban már adott mennyiséget bevittünk. A görbe lefutása megfelel egy tipikus köztitermék koncentráció-idő görbének, mely maximumon halad át. A DTDES koncentrációja attól a ponttól kezd csökkenni, ahol a MES görbéje eltér a lineáristól.

A Na_2S koncentrációja kezdetben teljesen párhuzamosan halad a DTDES koncentráció görbével. S alakjából arra lehet következtetni, hogy képződése autokatalitikus jellegű, a párhuzamosság pedig azt jelenti, hogy valószínűleg a DTDES-on keresztül képződik. Látható, hogy a DTDES koncentráció csökkenésével a Na_2S koncentrációja telítési érték felé tart.

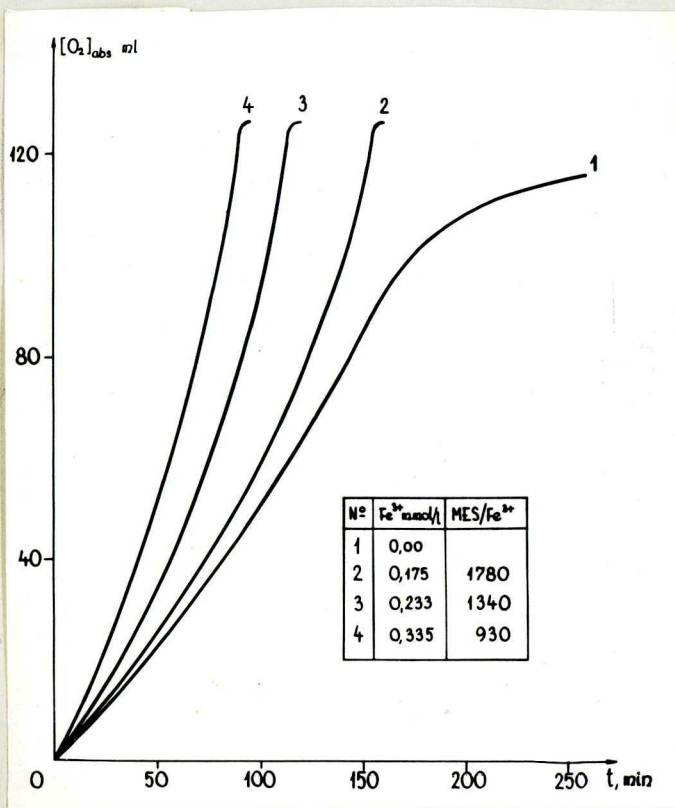
5. Fe^{3+} ion katalitikus hatása a MES oxidációjára.

Az irodalmi összefoglalásban már részletesen tárgyaltuk a nehézfémek, így a vas katalitikus hatását a MES folyadék-fázisu oxidációjára. Számos különböző elmélettel értelmezték a Fe^{3+} ionok hatását, azonban abban közös álláspontot foglaltak el, hogy a katalitikus hatás a startreakcióra vonatkozik.

Vizsgálatainkban nem az volt az elsődleges célunk, hogy ezeket az elméleteket újabb vizsgálatoknak vessük alá, hanem megállapítani azt, hogy a Fe^{3+} ionnak van-e katalitikus hatása a reakcióban képződő szulfidra, vagy kizárólag csak a startreakcióra hat. Feltételezhető ugyanis, hogy nemcsak a DTDES képződését katalizálja, hanem a szulfid további oxidációjánál

is szerepet játszik és ennek következtében gyorsítja a reakciót.

Különböző mennyiségű vas hatását a 19. ábra mutatja. Mint látható, már kis mennyiségű vas is nagymértékben gyorsítja az oxidációt. Összehasonlító görbe gyanánt a komplexon IV jelen-

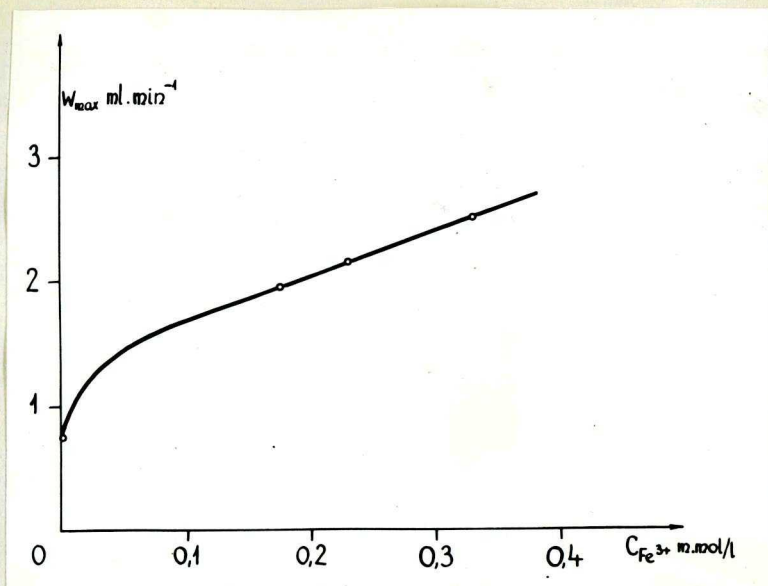


19. ábra. Fe^{3+} ion katalitikus hatása a [MES] oxidációjára. $T=50^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$ /borát puffer/, $\text{MES} = 0,187 \text{ mol/l}$.

létében felvett oxidációs görbe szolgál. A vas hozzáadás után azonnal képződik a vörös színű MES-Fe^{3+} komplex, és a reakció végén, néhány perccel az oxigénfelvétel megszűnése előtt, az oldat színtelenné válik. A reakció végén MES-at az oldatban nem találtunk, tehát a szín megszűnése a MES teljes oxidációjára vezethető vissza. Néhány órai állás után barna színű ferrihidroxid csapadék vált ki az oldatból.

A sebességmaximumok értékeinek a vas koncentrációjától való függését a 20. ábrában tüntettük fel. Mint látható a függvény az általunk vizsgált vas koncentrációig lineáris a kezdeti szakasz kivételével.

A φ értékeit vas katalízis esetében az V. Táblázatban adjuk meg.



20. ábra. $w_{max} = f [Fe^{3+}]$ függvény.

V. Táblázat.

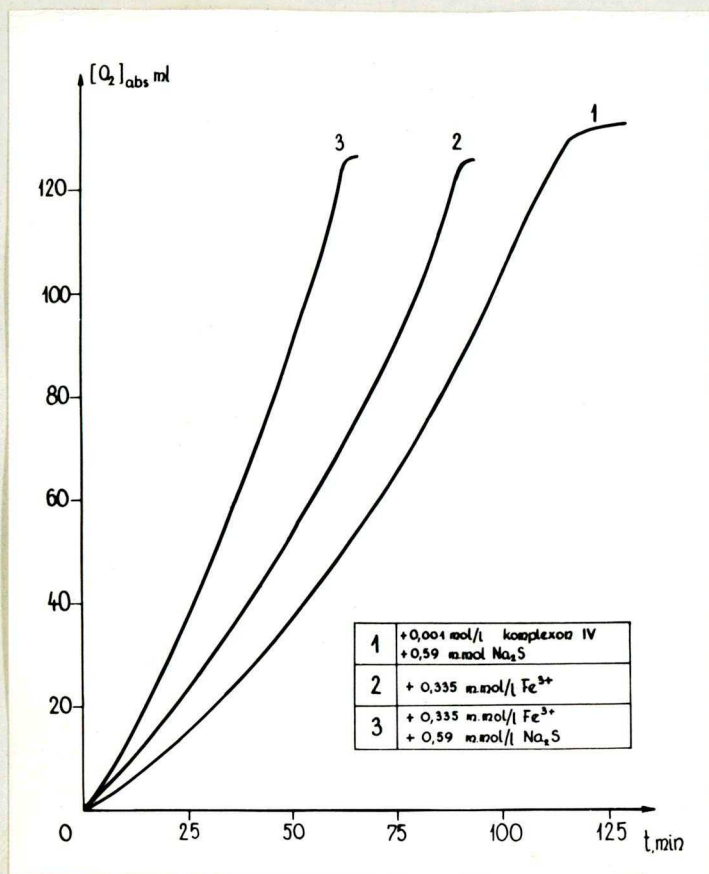
$[Fe^{3+}]$ m.mol/l	ϕ sec ⁻¹
0,00	$1,83 \cdot 10^{-4}$
0,17	$3,08 \cdot 10^{-4}$
0,23	$3,30 \cdot 10^{-4}$
0,33	$3,64 \cdot 10^{-4}$

A táblázat adataiból látható, hogy a ϕ értéke nem változik olyan nagymértékben a koncentrációval, mint Na_2S esetében.

Végül kísérletet végeztünk olyan körülmények között, hogy az oldatban nemcsak Fe^{3+} ionok voltak, hanem szulfid is. Ennek a kísérletnek a szükségességét az támasztja alá, hogy a kinetikus izotóp módszert alkalmaztuk a vas által katalizált reakcióra, ezért tudnunk kellett, hogy a vas és a szulfid együttesen milyen hatást gyakorol a MES oxidációjára. A kísérlet eredményeit a 21. ábra mutatja.

A VI. Táblázatban összehasonlítottuk a ϕ értékeit az alapreakciónál, külön a vas, külön a szulfid esetén és végül, ha

mind a vas, mind a szulfid jelen van.



21. ábra. MES oxidációjának kinetikus görbéje Na₂S és Fe³⁺ jelenlétében. T = 50 C°, pH = 8
[MES] = 0,187 mol/l.

VI. Táblázat.

Reakció	$\varphi \text{ sec}^{-1}$
T=50° C, pH=8, [MES] = 0,187 mol/l [komplexon IV] = 0,001 mol/l	1,83.10 ⁻⁴
T=50 C°, pH=8, [MES] = 0,187 mol/l [komplexon IV] = 0,001 mol/l [Na ₂ S] = 0,59 m.mol/l	3,38.10 ⁻⁴
T=50 C°, pH=8, [MES] = 0,187 mol/l [Fe ³⁺] = 0,33 m.mol/l	3,64.10 ⁻⁴
T=50 C°, pH=8, [MES] = 0,187 mol/l [Fe ³⁺] = 0,33 m.mol/l [Na ₂ S] = 0,59 m.mol/l	5,45.10 ⁻⁴

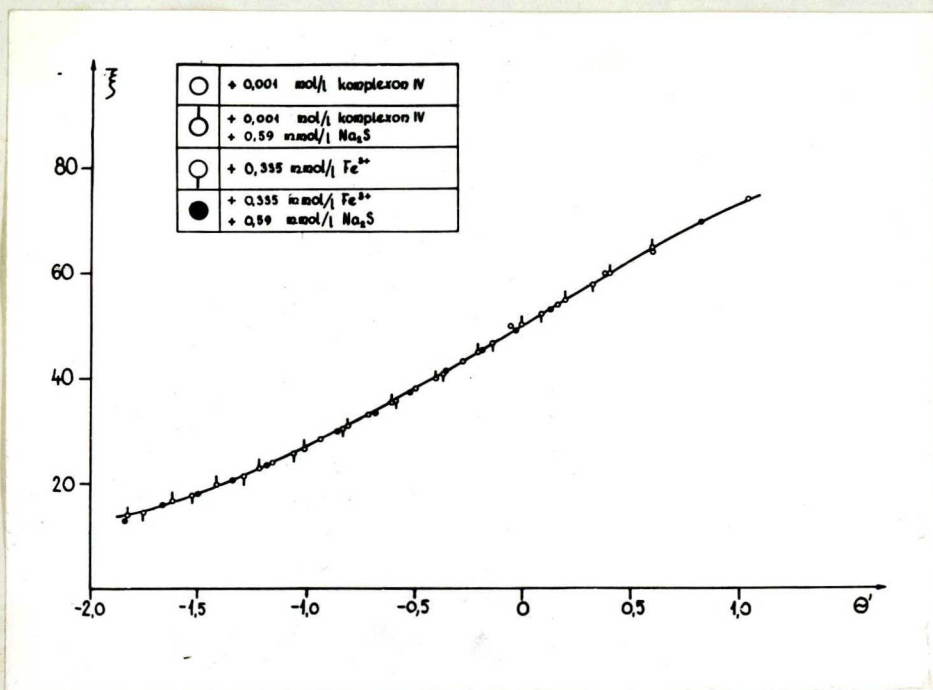
A VI. Táblázatban felsorolt négy különböző típusu reakcióra alkalmaztuk a Szemjonov /1/ féle görbe transzformációt. Ennek értelmében a t / időkoordináta/, $t_{\max}$ / a maximális sebességhez tartozó idő / és a φ ismeretében új koordinátákat lehet bevezetni, melynél az ordináta

$$\xi = \frac{100}{1 + e^{-\varphi \Theta}} \quad /47/$$

ahol $\Theta = t - t_{\max}$, és az abszcissza

$$\Theta' = \varphi \Theta \quad /48/$$

A függvénytranszformáció eredményét a 22. ábrában tüntettük fel.



22. ábra.

Jól látható az ábrából, hogy a négy különböző reakciónál elvégezve a függvénytranszformációt, a kapott pontok teljesen egy görbére esnek. Ebből azt a formális következtetést lehet levonni, hogy sem a Fe^{3+} ion, sem a szulfid nem változtatja meg az oxidáció mechanizmusát, hanem valószínűleg valamelyik részfolyamatot katalizálja.

VIII. A KINETIKUS IZOTOP MÓDSZER ALKALMAZÁSA A MES OXIDÁ -

CIÓS MECHANIZMUSÁNAK TANULMÁNYOZÁSÁBAN.

A MES oxidációjának mechanizmusára, a szulfid és a vas katalizisére vonatkozó eredmények, melyeket az előző fejezetben ismertettünk, a formális kinetikai számításokból adódnak. A mechanizmus mélyebbremenő vizsgálata érdekében alkalmaztuk Nejman és munkatársai által kidolgozott kinetikus izotóp módszert.

Komplex kémiai és biokémiai folyamatoknál nagy problémát jelent a prekursor kérdése, azaz a reakció valamely köztitermékének mi a közvetlen megelőző terméke. Bár ilyen jellegű vizsgálatok eddig is folytak, azonban ezek statikus jellege miatt nem lehetett eldönteni, hogy a kérdéses köztitermék csak egy vagy több megelőző termékből keletkezik-e. A módszer másik előnye, hogy külön lehet ezzel választani egy közti termék képződésének és további átalakulásának kinetikai paramétereit. Ezekhez nem szükséges mást ismerni, mint a közti termék koncentrációjának és fajlagos aktivitásának időbeli változását. A módszer alkalmazhatóságának feltétele, hogy a köztitermék analitikailag elválasztható legyen a reakció többi termékétől, és izotop kicserélődés ne történjék a rendszerben.

1. A módszer rövid ismertetése.

Nejman /119/ elmélete szerint, ha A és B egy komplex ké -



miai reakció köztitermékei, és ha különböző időpontokban meghatározzuk a B köztitermék koncentrációját, akkor a felhalmozódás sebessége erre a termékre nézve meghatározható:

$$\frac{dB}{dt} = k_1[A] - k_2[B]$$

ahol $w_1 = k_1[A]$ a B termék képződésének, $w_2 = k_2[B]$ a további átalakulásának a sebessége.

Ebből az egyenletből azonban w_1 és w_2 értéke külön-külön nem határozható meg. Azonban, ha a reakcióban izotoppal jelzett A^* és B^* is résztvesz, akkor - feltételezve, hogy nincs izotop effektus - erre is alkalmazható a /49/ egyenlet.

$$\frac{d[B^*]}{dt} = k_1[A^*] - k_2[B^*] \quad /50/$$

Az A és B termékek fajlagos aktivitása a következő egyenletekkel adható meg:

$$\beta = \frac{[B^*]}{[B]} \quad /51/$$

és

$$\alpha = \frac{[A^*]}{[A]} \quad /52/$$

Ezeket a kifejezéseket behelyettesítve az /50/ egyenletbe $d[B^*]/dt$ re a következő egyenletet nyerjük:

$$\begin{aligned} \frac{d[B^*]}{dt} &= k_1\alpha[A] - k_2\beta[B] = \\ &= \alpha w_1 - \beta w_2 \end{aligned} \quad /53/$$

A /49/, /51/ és /53/ egyenletek alapján a B termék fajlagos aktivitásának időbeli változására a következő egyenletet kapjuk:

$$\frac{d\beta}{dt} = \frac{\alpha - \beta}{[B]} w_1 \quad /54/$$

Feltételezve azt a speciális esetet, amikor a B-t közvetlenül megelőző termék nem jelzett, akkor $\alpha = 0$, és így

$$\frac{d\beta}{dt} = - \frac{\beta}{[B]} w_1 \quad /55/$$

Ha tehát kísérletileg meghatározzuk a $\beta = f(t)$ és $[B] = f'(t)$ függvényeket, akkor ezekből az adatokból meghatározható a w_1 és w_2 értéke. Az /55/ egyenletből átrendezéssel

$$w_1 = - [B] \frac{d \ln \beta}{dt} \quad /56/$$

a képződés sebessége meghatározható. Ezt behelyettesítve a /49/ egyenletbe közvetlenül adódik w_2

$$w_2 = - [B] \frac{d \ln \beta}{dt} - \frac{dB}{dt} \quad /57/$$

Meghatározható számítással a képződött B termék mennyisége is az /56/ egyenlet alapján :

$$X = \int_{t_1}^{t_2} w_1 dt = - \int_{\beta_1}^{\beta_2} [B] d \ln \beta \quad /58/$$

A módszer alapján lehetőség nyílik arra is, hogy a B tovább alakulásának a rendűségét meghatározzuk . Ugyanis

$$w_2 = - [B] \frac{d \ln \beta}{dt} - \frac{dB}{dt} = k_2 [B]^n$$

ebből átrendezéssel:

$$- \frac{d \ln I}{dt} = k [B]^{n-1} \quad /59/$$

ahol I az összaktivitás / a fajlagos aktivitás és a koncentráció szorzata $I = \beta [B] /$

Tehát, ha a $\ln I$ értékeit ábrázoljuk az idővel szemben és a kapott görbe eltér az egyenestől, akkor analitikus vagy grafikus módszerekkel n értéke meghatározható. Ha a $\ln I = f(t)$ függvény egyenest ad, akkor $n=1$.

A fentiekben ismertetett módszerrel lehetővé válik annak eldöntése, hogy egy köztiterméknek az előtte lévő termék egyedüli prekursora - e, vagy sem.

Ugyanis, ha a $\dots \longrightarrow A \longrightarrow B \longrightarrow \dots$ sémával leírt reakcióba izotoppal jelzett A terméket viszünk, akkor ennek fajlagos aktivitása a

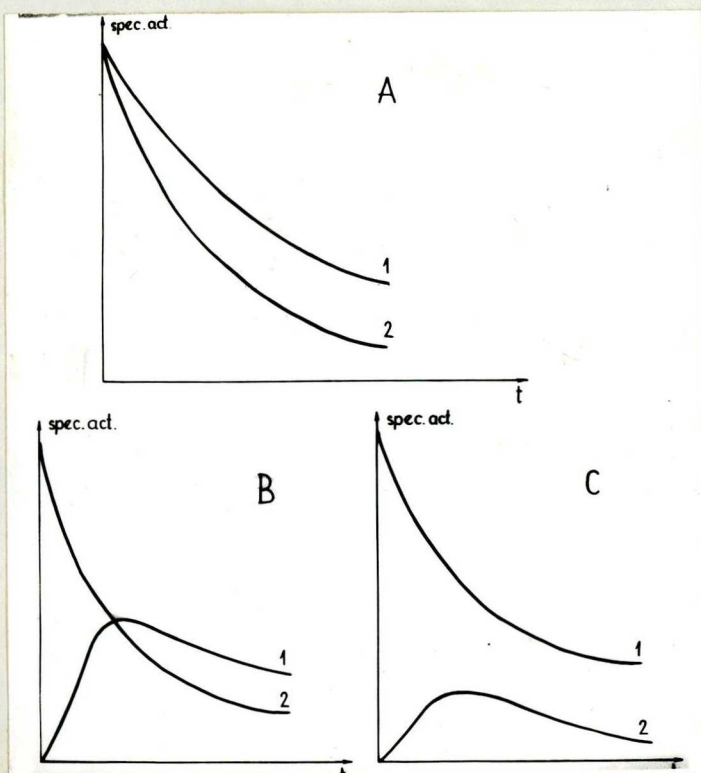
$$\frac{d\alpha}{dt} = - \frac{\alpha w_0}{[A]} \quad /60/$$

egyenlet szerint csökken, ahol w_0 az A képződésének sebessége.

A B fajlagos aktivitása β a /54/ egyenlet szerint változik

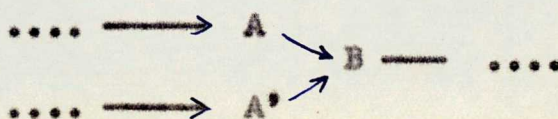
$$\frac{d\beta}{dt} = \frac{(\alpha - \beta)w_1}{[B]}$$

A /60/ egyenlet alapján látható, hogy az α csökken az idővel. Nyilvánvaló, hogy az A -ból keletkező B termék β fajlagos aktivitása is csökkenni fog, tehát $d\beta/dt < 0$. Az /54/ egyenlet alapján tehát $d\beta/dt$ csak akkor lehet kisebb egynél, ha $\alpha = q/t < \beta = f/t$. A nulla időpontban $\alpha_0 = \beta_0$. Ezeket a viszonyokat a 22.A ábra tünteti fel. Az 1. görbe a $\beta = f/t$, míg a 2. görbe a $\alpha = q/t$. Ha tehát kísérletileg felvesszük az α és β időbeli lefutását, és ez megfelel a 22.A ábrának, akkor biztosak lehetünk, hogy a B - nek közvetlen megelőző terméke az A termék.



22. ábra.

Megváltoznak a viszonyok, ha a B termék nemcsak a jelzett A termékből, hanem más inaktív A' köztitermékből is párhuzamosan képződik.



Az α ebben az esetben is a /60/ egyenlet szerint csökken. A β viszont alatta fog futni az α -nak, mivel a B termék egy időben A' inaktív köztitermékből is képződik. Ezeket a viszonyokat a 22.A ábrában tüntettük fel. /1.görbe az $\alpha = \varphi/t$ /, a 2.görbe a $\beta = f/t$ függvényt ábrázolja./

A köztitermékek konszekutivitását a következőképpen lehet eldönteni. A reakció kezdetén vigyünk a reakcióelegybe izotoppal jelzett A terméket és kismennyiségű inaktív B terméket. Az A termék fajlagos aktivitása a nulla időpontban $\alpha = \alpha_0$, míg a B terméké a reakció kezdetén $\beta = 0$. Az α a reakció végéig a /60/ egyenlet szerint csökken, míg β az /54/ egyenlet szerint változik. A reakció elején β növekszik, így kezdetben $d\beta/dt > 0$. Amikor $\alpha = \beta$, akkor $d\beta/dt = 0$. Ettől az időponttól kezdve $d\beta/dt < 0$, így a továbbiakban β csökkenni fog. Ebben az esetben az $\alpha = \varphi/t$ és a $\beta = f/t$ görbe lefutását a 22.B ábra mutatja /1.görbe $\beta = f/t$ /, 2.görbe $\alpha = \varphi/t$ /.

Ezek alapján megállapítható tehát, hogy abban az esetben, ha A a B köztitermék egyetlen megelőző terméke, akkor a két termék fajlagos aktivitásának a $\beta = f/t$ függvény maximumában kell metszeni egymást.

Abban az esetben, ha B nemcsak a jelzett A termékből, hanem más köztitermékből is képződik, akkor a két fajlagos aktivitás görbe nem metszi egymást. /22.C.ábra/.

Az eddig elmondottak a kinetikus izotop módszer széleskörű alkalmazhatóságát mutatják a bonyolult kémiai reakciók egyes elemi lépéseinek a tisztázásánál. A reakciómechanizmus felderítése érdekében sokszor nagyon fontos az egyes közti - termékek konszekutivitásának az eldöntése, melyre a módszer alkalmazásával mód nyílik. Kiszámítható továbbá ezáltal az egyes elemi reakciók sebessége, rendülsége, sőt sok esetben a sebességi állandó értéke is.

2. A szulfid szerepének tisztázása a MES oxidációjában.

Ebben a kísérletsorozatban a MES oxidáció egyik fontos köztitermékének, a szulfidnak a szerepét vizsgáltuk meg az előző fejezetben ismertetett kinetikus izotop módszer segítségével. A vizsgálatok segítségével sikerült kvantitatív adatokat kapnunk a szulfid képződésére és további oxidációjára vonatkozóan.

Ugyancsak a kinetikus izotop módszert alkalmaztuk a Fe^{3+} katalitikus hatásának tisztázására, különös tekintettel a szulfid képződésére és további oxidációjára. Ilyen katalízis vizsgálatokra ezt a módszert még nem alkalmazták.

a. Kísérlet leírása.

A reakció elején 0,59 m.mol/l koncentrációban, adott fajlagos aktivitásu Na_2S^{35} -ot vittünk a reakcióelegybe. Az oxigénfelvétel kinetikus görbáját ebben az esetben a 15. ábra 2. görbéje mutatja. A kísérletben a nulla ponton kívül még négy pontban meghatároztuk a Na_2S^{35} koncentrációját és fajlagos aktivitását. Minden pont meghatározását külön reakcióban végeztük, és a reakciósorozatot kétszer megismételtük. A Na_2S^{35} oldatot mindig frissen készítettük el.

A nullapontban a szulfid fajlagos aktivitásának meghatározását két úton végeztük el.

1./ A frissen desztillált szulfid oldat 1 ml-ét szulfáttá oxidáltuk és azt BaSO_4 alakban lecsaptuk. Szűrés után mértük a súlyát és az aktivitását. A két adat ismeretében kiszámítottuk a fajlagos aktivitását, külön a súlyából pedig azt a Na_2S^{35} oldattérfogatot, mely tartalmazza a reakcióhoz szükséges szulfid mennyiséget.

2./ Az így kiszámított szulfid mennyiséget a reakcióelegybe vittük, azonnal mintát vettünk és ebből a VI.4.c. pontban leírt módszerrel meghatároztuk a szulfid mennyiségét és a fajlagos aktivitását./ itt jegyezzük meg, hogy az átdesztillált

szulfid szulfáttá történő oxidálása után, 10 mg szulfátnak megfelelő inaktív kénsavat vittünk az oldatba és ezzel koprecipitáltuk a kismennyiségű jelzett szulfátot./.

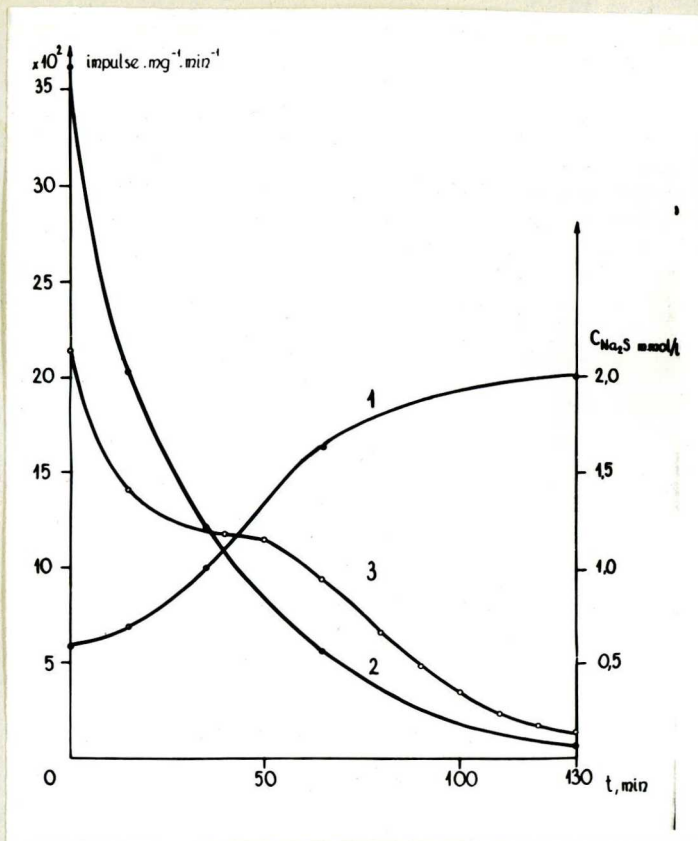
A kétféle módon mért nullapont fajlagos aktivitás értékek a kísérleti hibahatárokon belül egyeztek. Ez is alátámasztja azt a megállapítást, hogy a kénhidrogén desztilláció alatt a reakcióelegyben változás nem történik, és a többi pontokban ily módon meghatározott szulfid fajlagos aktivitás a valóságnak megfelelő érték.

A MES oxidációjának kinetikus görbáját $0,33 \text{ m.mol/l Fe}^{3+}$ és $0,59 \text{ m.mol/l Na}_2\text{S}^{35}$ jelenlétében a 21. ábra 3. görbéje adja meg. A vas katalízis esetében a szulfidra vonatkozó meghatározásokat a fentiekben leírtak szerint végeztük.

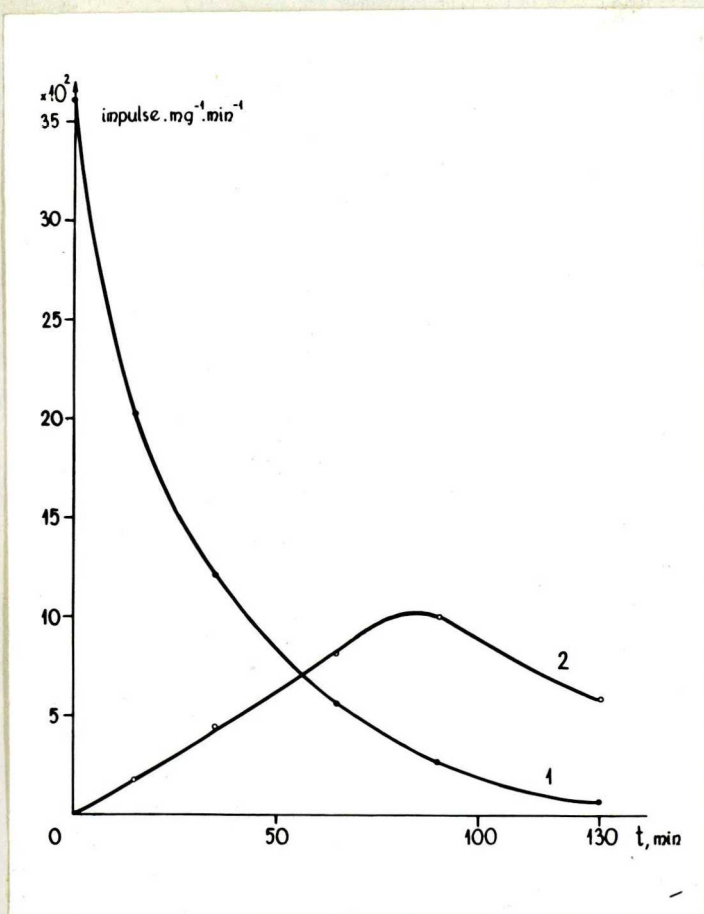
b. Kísérlet eredményei.

A kísérlet eredményét nem katalizált esetben a 23. ábra adja meg. Az 1. görbe a Na_2S koncentrációját m.mol/l , a 2. görbe a fajlagos aktivitását $\text{impulzus.BaSO}_4 \text{ mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, a 3. görbe az összaktivitást, $I = \alpha c$, impulzus egységekben az idő függvényében adja meg. / Megjegyezzük, hogy az összaktivitás számértéke nem helyes, mivel $\text{m.mol.l}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}$ szorzófaktorral még szoroznunk kellene. Azonban a további számításoknál csak a görbe lefutása érdekes számunkra, ezért a szorzást nem végeztük el. / A kezdetben a reakcióelegybe vitt Na_2S miatt a szulfid koncentráció görbéje természetesen nem nulláról indul.

24. ábrában nem katalizált esetben a szulfid és a szulfát fajlagos aktivitásainak időbeli lefutását ábrázoljuk. Jól látható, hogy míg a szulfid fajlagos aktivitása /1. görbe/ közel exponenciálisan változik, addig a szulfát fajlagos aktivitásának görbéje /2. görbe/ maximumon áthaladó függvényt ad. A két görbe nem a maximumban metszi egymást, hanem a szulfát fajlagos aktivitás görbéjének maximuma előtt.

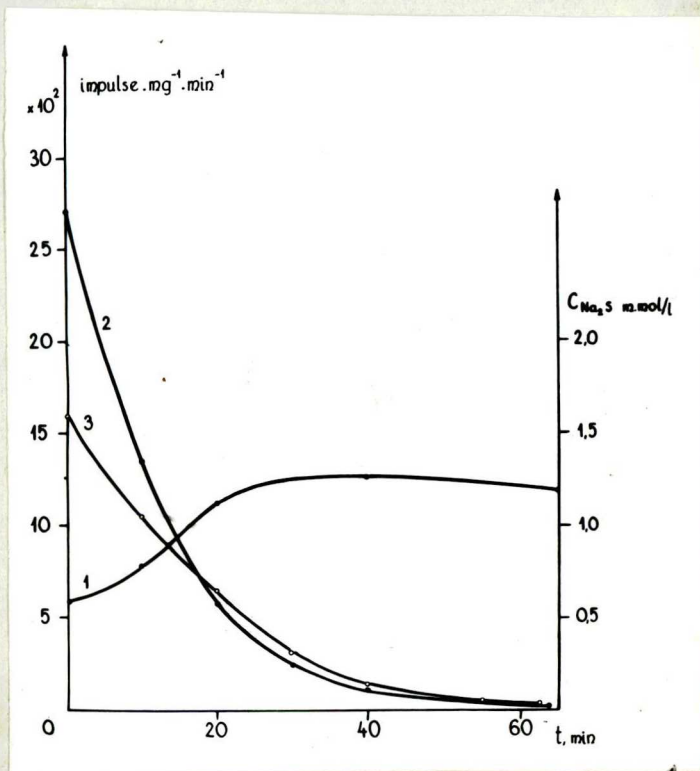


23. abra.

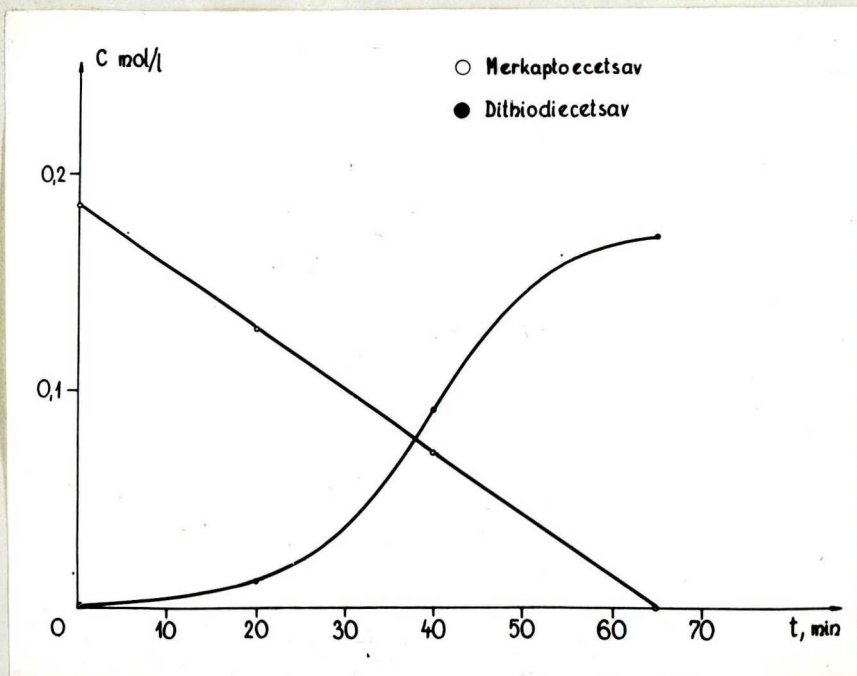


24. abra.

Fe^{3+} által katalizált reakció esetén a szulfidra vonatkozó koncentráció /1.görbe/, fajlagos aktivitás /2.görbe/ és összaktivitás /3.görbe/ értékeit a 25.ábrában tüntettük fel. Ennél a reakciónál meghatároztuk a MES és a DTDES koncentrációjának időbeli változását is. /26.ábra/



25.ábra.



26.ábra.

A nyert adatok alapján alvégeztük a kinetikus izotóp módszerrel alkalmazott számításokat. Az eredményt a VII és VIII Táblázatban közöljük.

VII. Táblázat.

idő perc	$[\text{Na}_2\text{S}]$ m.m ol/l	α impulzus. -1 -1 mg .min	$-\frac{d\ln\alpha}{dt}$	$w_1 = -\frac{c \cdot d\ln\alpha}{dt}$	$\frac{dc}{dt}$	$w_2 = w_1 - \frac{dc}{dt}$	$[\text{Na}_2\text{S}]$ képződött	$I = e \cdot \alpha$	$\log I$
0	0,59	3620	0,0457	0,027	0,0026	0,0244	0	2140	3,3304
10	0,64	2400	0,0363	0,0232	0,0082	0,015	0,240	1540	3,1845
20	0,75	1750	0,0277	0,0208	0,0132	0,0082	0,467	1310	3,1173
30	0,90	1360	0,0236	0,0213	0,0183	0,0030	0,670	1225	3,0881
40	1,10	1070	0,0232	0,0255	0,0233	0,0018	0,905	1180	3,0719
50	1,35	850	0,0237	0,0320	0,0250	0,0070	1,186	1150	3,0607
60	1,57	650	0,0255	0,0400	0,0190	0,0210	1,580	1020	3,0086
70	1,72	500	0,0283	0,0492	0,0132	0,0360	2,010	860	2,9345
80	1,81	370	0,0329	0,0597	0,0090	0,0509	2,550	670	2,8260
90	1,88	260	0,0372	0,0700	0,0060	0,0640	3,200	490	2,6902
100	1,93	180	0,0405	0,0780	0,0030	0,0750	3,900	347	2,5403
110	1,96	120	0,0380	0,0745	0,0030	0,0715	4,700	235	2,3710
120	1,98	90	0,0247	0,0490	0,0020	0,0470	5,27	178	2,2504
130	2,00	72	0,02231	0,0444	0,0020	0,0424	5,71	144	2,1583

A bekeretezett értékek 125 percre vonatkoznak!

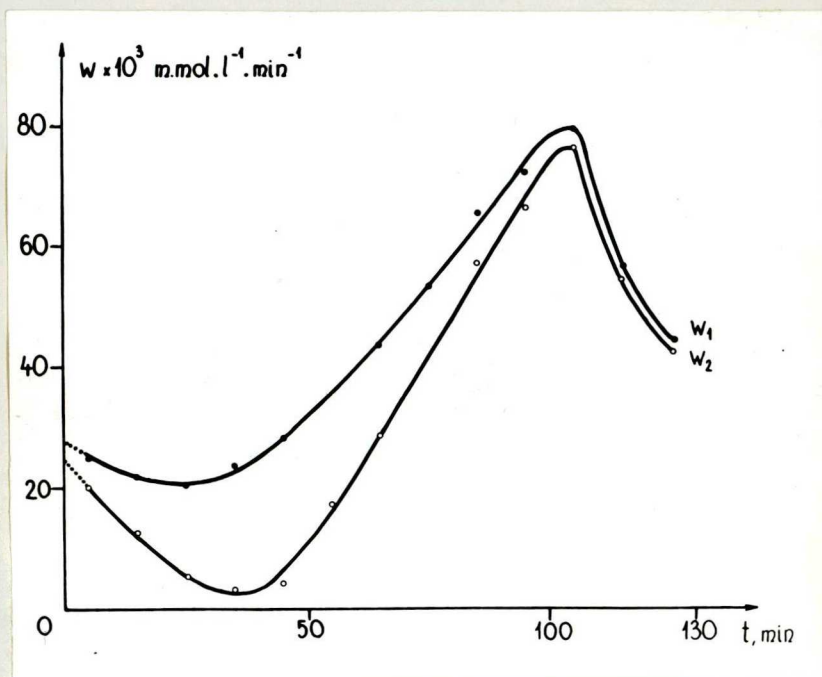
VIII. Táblázat.

idő perc	$[Na_2S]$ m.m. ol/l	α impulzus. -1 -1 mg .min	$-\frac{d\ln\alpha}{dt}$	$w_1 = -\frac{c \cdot d\ln\alpha}{dt}$	$\frac{dc}{dt}$	$w_2 = w_1 - \frac{dc}{dt}$	$[Na_2S]$ képződött	$I = c\alpha$	$\log I$
0	0,59	2700	0,0652	0,0385	0,0135	0,025	0	1600	3,2041
10	0,78	1350	0,0750	0,0530	0,0220	0,031	0,47	1050	3,0212
20	1,12	580	0,0795	0,0890	0,0270	0,062	1,28	650	2,8129
30	1,24	250	0,0920	0,1140	0,0030	0,113	2,30	310	2,4913
40	1,25	100	0,0900	0,1120	0,0000	0,112	3,44	125	2,0969
50	1,23	50	0,0562	0,0690	-0,0025	0,074	4,35	61	1,7853
60	1,20	30	0,0518	0,0630	-0,0040	0,067	5,40	39	1,5911

A bekeretezett rész 55 percre vonatkozik!

A táblázatok adatait a jobb összehasonlíthatóság miatt ábrában is közöljük.

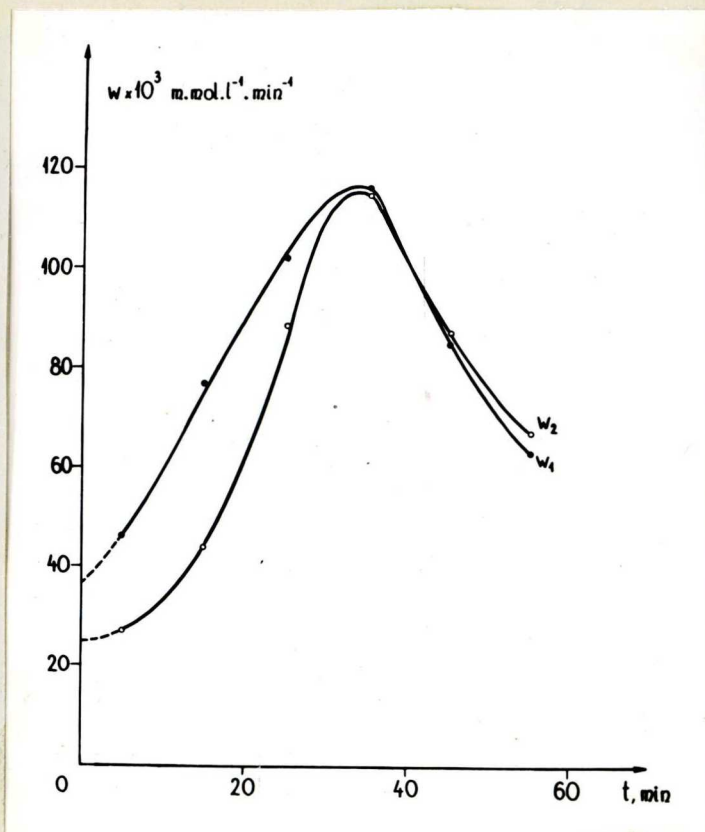
A 27. ábrában komplexon IV jelenlétében a Na_2S képződésének és további oxidációjának sebességét w_1 és w_2 / ábrázoltuk az idő függvényében. Szembetűnő, hogy mind a képződés, mind a további oxidáció a reakció kezdetén határozott sebességgel indul. Kezdeti csökkenés után, mely különösen a w_2 görbénél nagymértékű, meredek emelkedés tapasztalható.



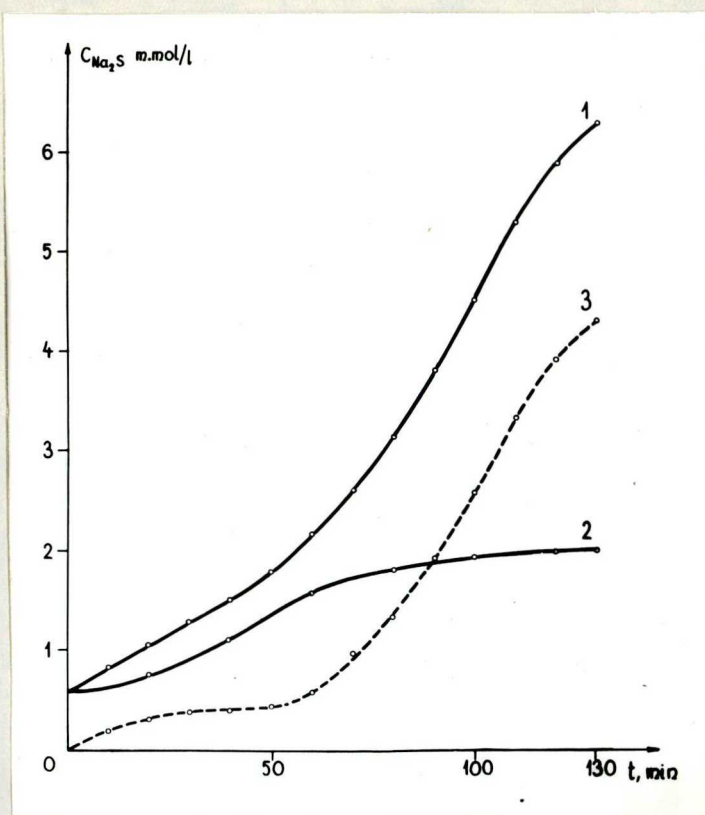
27. ábra.

Fe^{3+} által katalizált reakcióban ugyanezek a sebességi adatok a 28. ábrában találhatók. Ebben az esetben a reakció kezdetén lévő sebességcsökkenés nincs meg, ellenben a reakció végén a szulfid további oxidációjának a sebessége w_2 - ellenében a nem katalizált reakcióval - felülmúlja a képződés sebességét w_2 /.

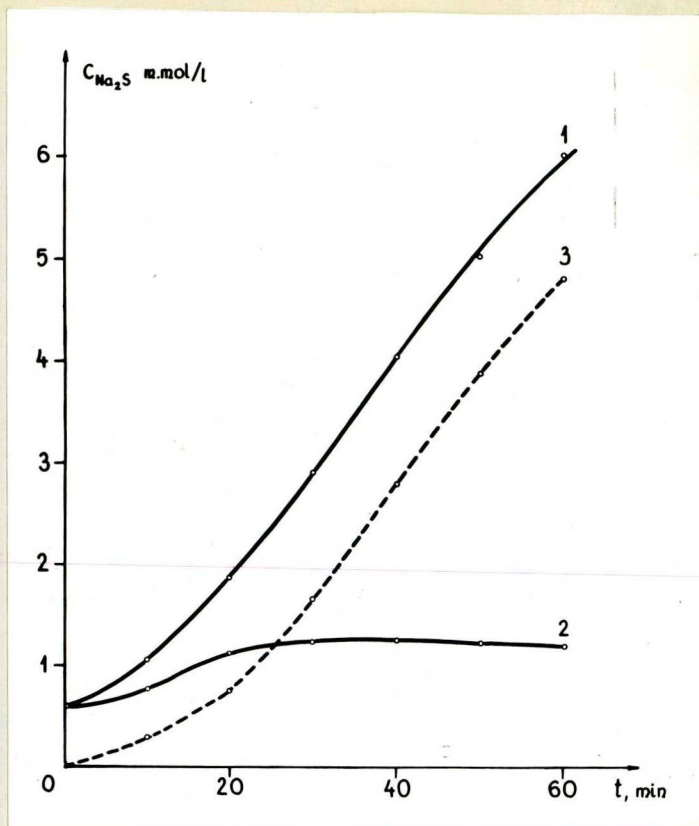
Szemléletesebben látszanak a viszonyok a következő két ábrán, ahol a Na_2S koncentrációit ábrázoltuk nem katalizált /29. ábra/ és Fe^{3+} által katalizált /30. ábra/ esetben. Mindkét ábrán az 1. görbe a képződött, 2. görbe a felhalmozódott, 3. görbe a tovább oxidálódott Na_2S koncentrációját jelenti m.mol/l egy-
ségben.



28. abra.



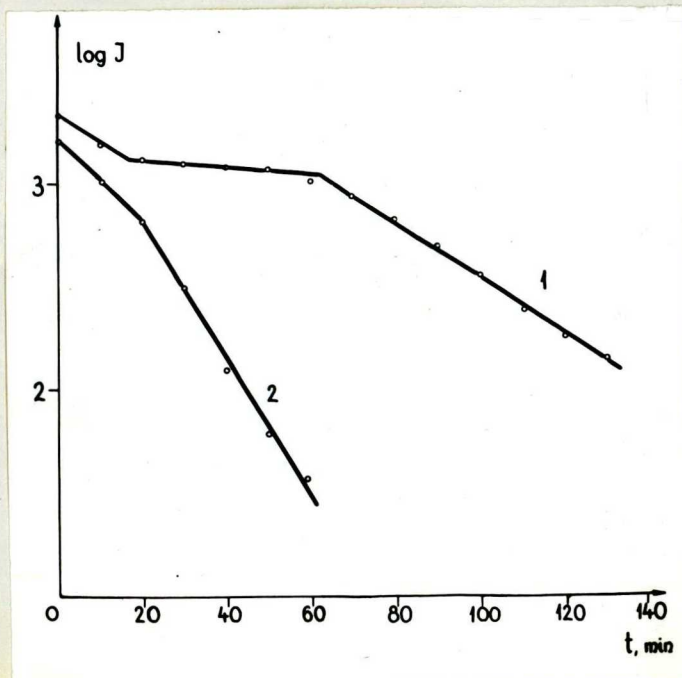
29. abra.



30. Ábra.

Érdekes módon a nem katalizált reakció esetében az oxidálódott szulfid mennyisége egy ideig állandó marad / ez a sebességminimumnak felel meg/. Ugyanez a katalizált reakciónál nem található meg. Itt az oxidálódott mennyiség folyamatosan emelkedik.

Az /59/ egyenlet alapján lehetővé válik a szulfid további oxidációjának rendűségét is kiszámítani.



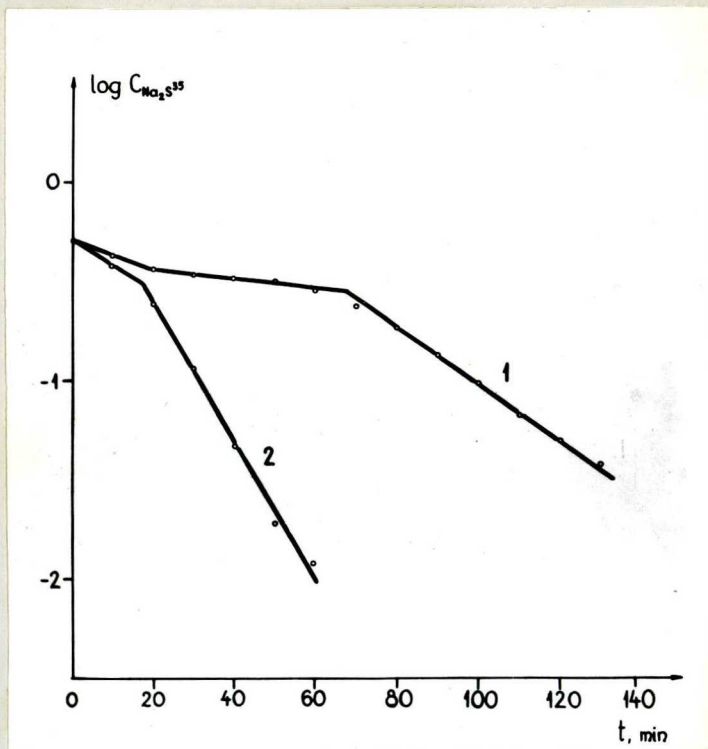
31. Ábra.

A 31. ábrában az összaktivitás logaritmusát $/\log I/$ ábrázoltuk az idővel szemben. Látható, hogy a kezdeti szakasztól eltekintve a kísérleti pontok egy egyenesre esnek a nem katalizált $/1.\text{görbe}/$ és a katalizált $/2.\text{görbe}/$ reakció esetében. Ebből azt lehet következtetni, hogy a reakciónak ebben a szakaszban $n = 1$, tehát a szulfid további oxidációja a szulfidra vonatkozóan elsőrendű.

Lehetőség nyílik továbbá kiszámítani a szulfid oxidációjának sebességi állandóját is. $/120/$.

$$\frac{d \ln [\text{Na}_2\text{S}^{35}]}{dt} = k \quad \text{ahol} \quad [\text{Na}_2\text{S}^{35}] = \frac{I}{\alpha_0} \quad /61/$$

ahol α_0 a szulfid fajlagos aktivitása a nulla időpontban. Ha $\ln \text{Na}_2\text{S}^{35}$ értékeit ábrázoljuk az idővel szemben, a kapott egyenes iránytangense k értékét adja meg. $/32.\text{ábra. } 1.\text{görbe}$ nem katalizált, $2.\text{görbe}$ katalizált reakció esetén $/$.



32. ábra.

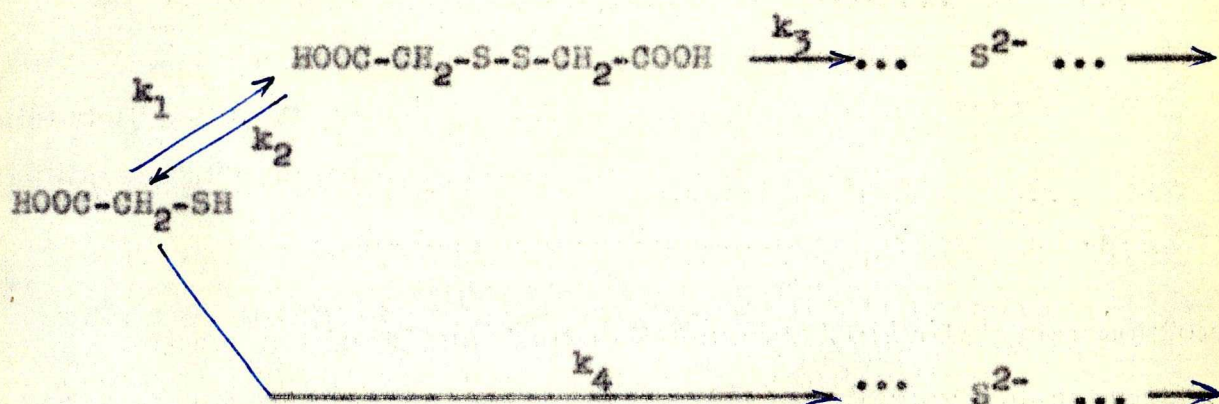
Az ábra adataiból $k_{\text{nem katalizált}} = 0,62 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, míg $k_{\text{katalizált}} = 1,52 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

IX. A KINETIKUS IZOTOP MÓDSZER ALKALMAZÁSA MEGFORDITHATÓ

REAKCIÓK FELLEPÉSE ESETÉN.

A szulfid szerepének tisztázása után vizsgálat tárgyává tettük a szulfid genetikájának a kérdését, azaz kerestük, hogy a szulfid a MES oxidációjában csak a DTDES - ből, vagy más reakciók útján is képződik. A kinetikus izotop módszer alapján ennek eldöntése úgy lenne lehetséges, hogy S^{35} -DTDES-at viszünk a reakcióelegybe, és mérjük a DTDES és a Na_2S fajlagos aktivitásának változását az idő függvényében. A kapott görbék egymáshoz viszonyított helyzetéből a szulfid keletkezésének problémája megoldható.

Azonban az V/2 fejezetben elmondottak alapján a MES $\longrightarrow$ $\longrightarrow$ DTDES oxidáció megfordítható reakciót képez./ A DTDES-ből hidrolízis folytán mindig képződik MES/. Sok esetben viszont a merkaptovegyületből is leszakadhat szulfid, tehát a DTDES formájában reakcióba vitt S^{35} izotop két úton kerülhet a szulfidba.



Nejman a kinetikus izotop módszer a nem megfordítható reakciókra dolgozta ki, a DTDES visszaalakulása miatt tehát a szulfid képződés tanulmányozására nem alkalmazható. Éppen ezért a módszert módosítani kellett, alkalmassá téve a megfordítható reakciók tanulmányozására is.

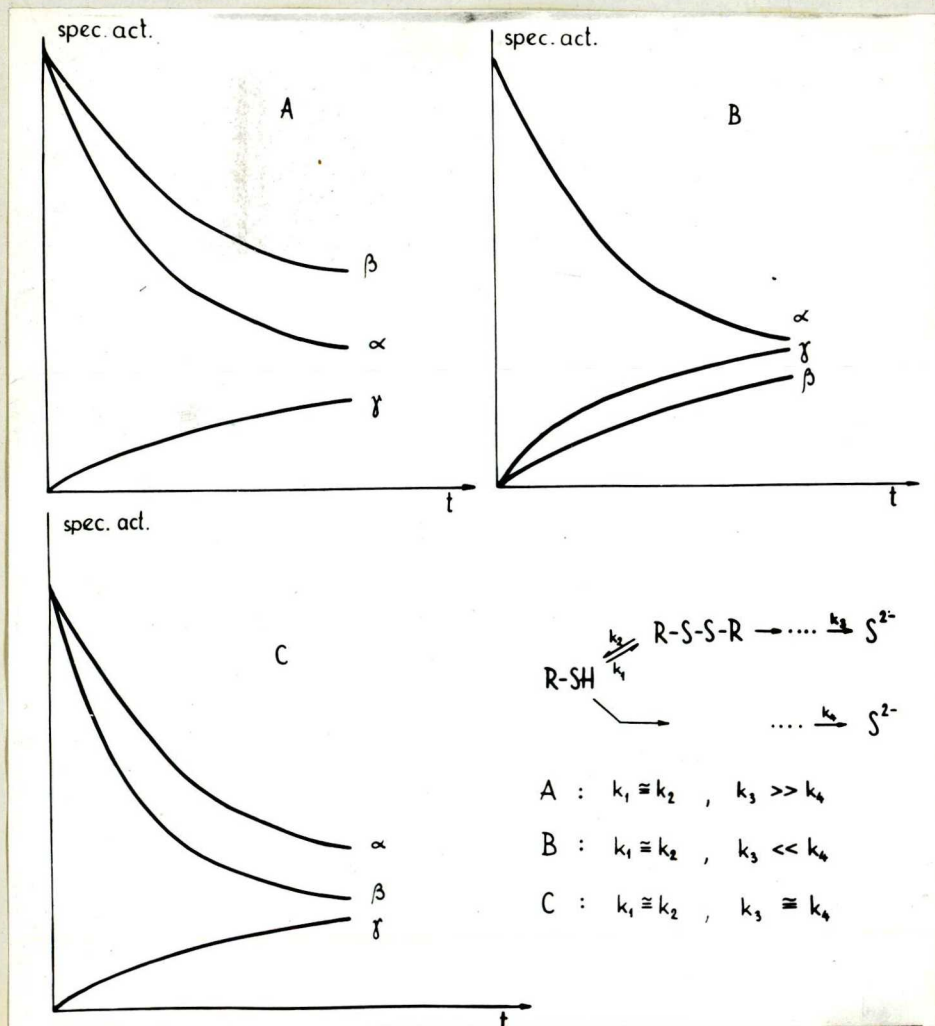
A módosítás lényege a következő. Jelzett DTDES-at vittünk

a reakcióelegybe és felvettük a MES, DTDES és a Na_2S fajlagos aktivitásának változását az idő függvényében. A görbék egymáshoz viszonyított helyzetét a sebességi állandók viszonya szabja meg. A következő esetek léteznek.

1./ $k_1 \gg k_2$. Gyakorlatilag azt jelenti, hogy a reakció csak egyirányba fut le, tehát az eredeti Neiman módszer alkalmazható.

2./ $k_1 \ll k_2$. A reakció elején a DTDES-ban bevitt S^{35} a MES-ba kerül, tehát a további oxidáció folyamán a termékek fajlagos aktivitása nem változik meg.

3./ $k_1 \approx k_2$. Ez a legvalószínűbb eset, mivel Schöberl kinetikus vizsgálatait, melyek a DTDES hidrolizisére vonatkoznak, azt mutatják, hogy a hidrolizis ideje összemérhető nagyságrendű a MES oxidációjának az idejével. Ebben az esetben a három fajlagos aktivitás görbe helyzetét a k_3 és k_4 viszonya szabja meg / 33. ábra/



33. ábra.

Az ábrában α a DTDES, β a Na_2S , γ a MES fajlagos aktivitását jelöli.

a./ $k_3 \gg k_4$. Ebben az esetben α csökken, β csökken, γ növekszik. Szulfid gyakorlatilag csak a DTDES-on keresztül képződik. / 33.A.ábra / $\alpha < \beta$

b./ $k_3 \ll k_4$. Ilyenkor α csökken, β növekszik, γ növekszik. $\beta < \gamma$ Szulfid képződése csak a MES-on keresztül történik. / 33.B.ábra /

c./ $k_3 \approx k_4$. α csökken, β csökken, γ növekszik. Ebben az esetben az aktív DTDES-ből és az inaktív MES-ből hasonló sebességgel képződik a szulfid. / 33.C.ábra / $\alpha > \beta$

Természetesen a görbék egymáshoz viszonyított helyzetét a sebességi állandók viszonyán kívül a MES és DTDES koncentrációjának aránya is befolyásolja.

A kísérleteket $T = 50^\circ \text{C}$ -on, NaOH oldatban, komplexon jelenlétében végeztük. A MES koncentrációja $0,187 \text{ mol/l}$ / $1,842 \text{ g /}$, a DTDES koncentrációja $5,3 \text{ m.mol/l}$ / $0,10 \text{ g /}$. A kinetikus görbét a 17.ábra mutatja.

A MES, DTDES és Na_2S egymástól való elválasztását a következő módon végeztük.

Az oxidált reakcióelegyből 25 ml alikvot részt kivéve, a szulfidot határoztuk meg desztillációval. A visszamaradt oldatot 50 ml -re feltöltöttük és ebből Cd -acetáttal meghatároztuk a MES + DTDES mennyiségét és fajlagos aktivitását. / a DTDES meghatározását elvileg elvégezhetjük volna a MES hidegen történő lecsapása után visszamaradt szűrletből is, azonban a kis mennyiség miatt a csapadék leválása nem megfelelő/. Az eredeti oldat 10 ml -éből a MES-t külön határoztuk meg.

A koncentrációt a Na_2S esetén BaSO_4 alakban, a MES és DTDES - nál Cd -merkaptid formájában, míg a fajlagos aktivitásokat minden esetben BaSO_4 csapadékban mértük.

A DTDES fajlagos aktivitását / mivel ezt MES-al együtt határoztuk meg/

$$\alpha = \frac{[MES]/\delta - \gamma}{[DTDES]} + \frac{[DTDES]\delta}{[DTDES]} \quad /62/$$

ahol δ jelenti a az együtt leválasztott MES és DTDES fajlagos aktivitását.

Az adatokat a IX. Táblázatban közöljük. A DTDES fajlagos aktivitását a nulla pontban a kristályos S^{35} -DTDES roncsolása útján állapítottuk meg.

IX. Táblázat.

Idő órában	α	β	γ
0	284 760	18 500*	0
1	15 910	15 710	13 260
2	15 870	15 450	13 700
4	15 700	11 550	13 950

a táblázatban a fajlagos aktivitás értékek impulzus. $BaSO_4$ mg⁻¹. min⁻¹ egységben vannak. *extrapolált érték.

Mint látható, 1 órától kezdve α, β, γ közel azonos értékű, a DTDES kezdeti fajlagos aktivitásának majdnem 1/18 - ad része. Ennek alapján feltételeztük, hogy S^{35} nemcsak hidrolízis útján jut a MES-ba, hanem a két vegyület között izotóp kicserélődés is van. Ennek eldöntése érdekében külön kísérletben MES-t és S^{35} -DTDES -t a fenti mennyiségi arányban összekevertünk és az elválasztást azonnal elvégeztük. Az adatokat a X. Táblázatban közöljük.

Mivel a fenti kísérletben az anyagok összekeverése és szétválasztása között csak néhány perc telt el és a koncentrá-

I. Táblázat.

γ	α_1	α_2	α_3
13 250	16 300	16 800	284 760

Megjegyzés: A DTDES fajlagos aktivitását különböző módon határoztuk meg. α_1 : MES + DTDES együtt leválasztva és a /62/ egyenlet alapján¹ kiszámítva a fajlagos aktivitás. α_2 : A MES lecsapása után a szűrletben meghatározva a DTDES² fajlagos aktivitása. α_3 : Kristályos DTDES elroncsolása után.

Olómeghatározás eredménye a bemért mennyiségeknek megfelelő volt, feltételezhetjük, hogy pillanatszerű izotop kicserélődés történik. Ezt a megállapítást alátámasztják Eldjarn /121,122/ vizsgálatai is. Kísérleteit más Tiol - diszulfid rendszeren végezte el és hasonló eredményre jutott.

Az itt felsorolt kísérleti tények alapján a szulfid képződésére vonatkozó vizsgálatok éppen a MES és DTDES között fennálló pillanatszerű izotop kicserélődés miatt negatív eredményhez vezettek.*

* M.B.Nejman személyes közlése szerint is pillanatszerű izotop kicserélődés van az említett rendszerekben.

X. AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELESE.

Az irodalomban található kísérleti eredmények a MES oxidációját igen sok szempontból tisztázták, azonban főleg a startreakcióval foglalkoztak. Azonban a reakció egyes közti - termékeinek szerepéről, a közbeeső elemi reakciólépések kinetikai paramétereiről még nem sokat tudunk. Éppen ezért vizsgálatunk elsődleges célja az oxidáció egyik fontos köztitermékének, a szulfid szerepének tisztázása volt a nem katalizált, valamint a katalizált reakció esetén.

Saját kísérleti eredményeink alapján megállapítható, hogy az oxigénfelvétel kinetikus görbéje " S " alakú, tehát a reakció formálkinetikailag degenerált elágazású láncreakciónak fogható fel. Ez a megállapítás nemcsak a komplexon IV jelenlétében felvett alapreakcióra, hanem a szulfid és a Fe^{3+} által katalizált reakcióra is érvényes.

1. Startreakcióra vonatkozó megállapítások.

A MES oxidációját nem sikerült teljesen " tiszta ", nem katalizált körülmények között vizsgálni. A nyomkatalízis kiküszöbölése céljából komplexon IV jelenlétében végeztük a reakciót, mely a szennyezésként jelenlévő vasat stabil komplexbe viszi, azonban a kísérletekből az derült ki, hogy a komplexon IV - Fe^{3+} komplex a vas katalizáló hatását még inkább fokozza.

Az így nyert alapreakció, valamint a vas katalízis esetén a MES koncentrációja lineárisan csökken az idő függvényében. / Ezt már Karasch is kimutatta /115/ /. Azonban a DTDES koncentrációja nem lineárisan növekszik - mint ezt várnánk - hanem exponenciálisan, és bizonyos idő elteltével fokozatosan telítési érték felé halad. A katalizált reakció esetén a MES teljesen oxidálódik DTDES-á, míg ugyanez nem mondható a nem ka-

talizált reakcióról. A felhalmozódott DTDES koncentrációja között is nagyságrendi eltérés mutatkozik a két esetben. Kitűnik továbbá, hogy a DTDES elbomlott mennyisége 10 mg nagyságrendű, bár a katalizált reakcióban tízszeres mennyiségben képződik.

Ezek valószínűvé teszik, hogy Fe^{3+} katalizáló hatása elsősorban a startreakcióra vonatkozik, mivel a DTDES koncentrációjának megnövelése mellett a képződésének az idejét is lényegesen lecsökkenti.

2. Na_2S szerepe a MES oxidációjában.

Az eddigi irodalmi adatok és saját vizsgálataink szerint az oxidációs folyamatban szulfid is keletkezik, melynek szerepe még tisztázatlan. A problémát egyrészt a kinetikai mérések és számítási eredmények felhasználásával, másrészt a kinetikus izotop módszer felhasználásával közelítettük meg.

Kísérleteink alapján megállapítottuk, hogy a szulfid, mely a reakció egyik köztiterméke, nagymértékben katalizálja a MES oxidációját. A formálkinetikai számítások arra engednek következtetni, hogy a szulfid csak az elágazási faktorra, tehát a láncelágazásra hat, és a startreakciót nem befolyásolja. A Szemjonov féle görbetranszformáció alapján látható, hogy a szulfid nem változtatja meg az oxidáció mechanizmusát sem, csak valamelyik részletfolyamatot gyorsítja. Ezek szerint tehát lehetséges, hogy a katalízis egyik oka szulfid koncentráció megnövekedése, melyet éppen a reakció elején bevitt Na_2S okoz. Viszont a kismennyiségű szulfid oly nagy mértékben megemeli a reakció oxigénfelvételét, hogy feltételezhető egy olyan elképzelés, melyszerint a szulfid további oxidációja a felvett oxigén nagyobb részét igényli,

A kinetikus izotop módszerrel kapott eredmények is alátámasztják ezt az elképzelést. Ugyanis látható, hogy a szul -

fid már a reakció elején adott sebességgel képződik. 30 per -
cig a képződés sebessége kb állandó, ettől az időponttól kezd-
ve igen erős emelkedés tapasztalható. A szulfid oxidációja
is elkezdődik a reakció megkezdésének pillanatában. A sebes-
ségi görbe elején minimum található, melyet kezdetben bevitt
szulfid gyors oxidációjának lehet tulajdonítani. Amikor szul-
fid már nagyobb sebességgel keletkezik az előző termékből, a
további oxidációja / mely majdnem nullára csökkent / is na -
gyobb mértékű lesz. /27.ábra/

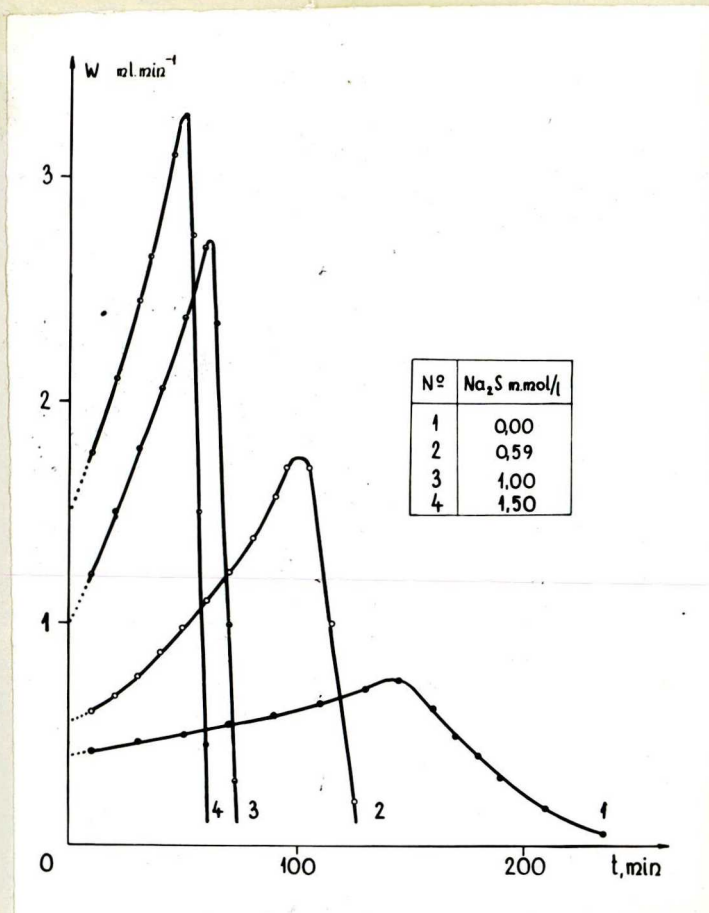
Jobban áttekinthetők a viszonyok, ha a képződött, felhal-
mozódott és tovább oxidálódott szulfid mennyiségének időbeli
változását vizsgáljuk meg. Látható, hogy kb 50 percig 0,45 m.
mol/l Na_2S oxidálódik el, tehát a reakcióba vitt szulfid nagy
része, míg ettől az időponttól kezdve a két koncentráció gör-
be majdnem párhuzamosan halad, sőt az oxidáció valamivel gyors-
sabb, mint a szulfid képződése.

Összehasonlítva ezeket az adatokat a bruttó reakció ki-
netikus görbéjével megállapítható, hogy az oxigénfelvétel na-
gyobb mértékű megnövekedése éppen arra az időpontra esik, a-
mikor a szulfid képződés erőteljesebbé válik. Még élesebb a
párhuzam, ha a sebességmaximumokat hasonlítjuk össze. Az oxi-
génfelvétel sebességének maximuma ugyanis éppen egybeesik a
szulfid képződés és további oxidáció sebességének maximumával.
/ a 34.ábrában közöljük a MES oxidációjának sebességi görbéit
 Na_2S jelenlétében/.

Ezekből is következik, hogy a bruttó reakció sebessége és
a szulfid oxidációjának a sebessége között mélyebb összefüggés
van,

3. Vaskatalizis a MES oxidációjában.

Mintmár említettük a Fe^{3+} rendkívül jó katalizátora az
oxidációnak. Egyes szerzők szerint ez a katalizis a startreak-



34. ábra. $w_{\text{abs.oxigén}} = f/t/$
függvény. $T=50^\circ\text{C}$, $\text{pH}=8$
[komplexon IV] = 0,001 mol/l
[MES] = 0,187 mol/l

cióra vonatkozik. A értékének változása különböző vas koncentrációnál azt mutatja, hogy a katalízis, ha nem is olyan nagy mértékben, mint a szulfidnál, de vonatkozik a szulfid további oxidációjára is.

Ezt igazolják a Fe^{3+} ion jelenlétében izotoppal elvégzett vizsgálatok is. Ugyanis kvazistacionárius esetben / tehát amikor a képződött és az elbomlott szulfid koncentrációjának görbéje párhuzamosan halad / a két görbe közötti különbség az alapreakciónál Na_2S jelenlétben 1,8 m.mol/l, míg vas katalízisnél 1,2 m.mol/l. Azonkívül az utobbi esetben a sebességi görbék első szakaszánál nincs minimum, a sebességi függvény csak emelkedést mutat. A szulfid képződésénél ez arra vezethető vissza, hogy a DTDES képződését a vas katalizálja, ennek követke-

tében a DTDES koncentrációjának növekedése miatt további bomlásának sebessége is növekszik. Erre vezethető vissza a szulfidképződés sebességének emelkedése is. Így a reakció elején is már elegendő szulfid áll rendelkezésre, tehát kezdetben a szulfid további oxidációjának sebessége sem minimum görbe szerint változik. A reakció végén a képződés sebessége $/w_1/$ kisebb lesz mint a további oxidáció sebessége $/w_2/$. Ez egyébként látható a felhalmozódott szulfid koncentráció görbéjének a reakció végén talált kismértékű csökkenéséből is. A vas katalízis a szulfid további oxidációjának rendűségét nem változtatja meg, azonban ezen elemi reakció sebességi állandóját megnöveli és ez bizonyíték arra vonatkozóan, hogy a vas hatást gyakorol nem csak a startreakcióra, hanem a szulfid további oxidációjára is.

Bár a vas a képződött DTDES mennyiségét is megnöveli, ez nem jelentkezik a képződött Na_2S mennyiségében. Ugyanis a katalizált és nem katalizált reakció esetén egyaránt kb 6 m.mol/l szulfid képződik. Ezt a tényt nem tudjuk értelmezni.

4. A szulfát képződésére vonatkozó vizsgálatok.

Szükséges volt a szulfát konszekutivitásának megvizsgálása is. Több szerző kísérlete szerint - különösen Cu katalizátor jelenlétében végezve a MES oxidációját - ugyanis a reakció végén nagymennyiségű szulfát keletkezik. Az eddigi feltételezett mechanizmusok alapján elképzelhető, hogy a szulfát nemcsak a szulfid további oxidációjának eredményeként, hanem a szerves szulfín- ill. szulfosavakból SO_2 ill. SO_3 leszaka-dása következtében is képződik. Ennek eldöntése csak izotopok segítségével lehetséges.

Kísérleteink eredményeként megállapítható, hogy a szulfát az alapreakcióban igen kis mennyiségben keletkezik. 4,2 m.mol/l Na_2S oxidálódik tovább és Na_2SO_4 -ot több kísérlet alapján a

a reakció végén mindössze csak 0,3 m.mol/l mennyiségben találunk. Ennek alapján feltételezhető, hogy a szulfid és szulfát között lévő termékekben van jelen az anorganikus kén döntő többségben / tioszulfát, szulfit /. A szulfid oxidációjánál más szerzők ugyanezt tapasztalták.

Megállapítható továbbá, hogy a szulfát nem egy lépésben keletkezik a szulfidból. / a szulfid fajlagos aktivitásának görbéje a szulfát fajlagos aktivitás görbéjét nem annak maximumában metszi. /

A legfontosabb következtetés az, hogy a MES oxidációjában a szulfát kizárólag a szulfidon keresztül képződik. Ugyanis ha nem így lenne, akkor a fajlagos aktivitás görbék nem metszenék egymást. Ez a tény még azt is kifejezi, hogy minden valószínűség szerint a jelenlévő szulfit sem hígul inaktívval, mivel ez már a szulfát fajlagos aktivitásában jelentkezne.

Ezek a megállapítások természetesen csakis a MES jelen körülmények között végzett oxidációjára érvényesek.

5. A MES oxidációjára levonható végső következtetések.

Kísérleteink alapján a MES folyadékfázisú oxidációs mechanizmusára az alábbi következtetéseket lehet levonni.

1. A startreakció a merkaptocetsav oxidációja ditiodiecetsavvá. Ez viszonylag gyors reakció és az oxidáció további lépéseinek képest kevés oxigénfelvétellel jár. Ezt a reakciót a Fe^{3+} ionok, illetve a képződő Fe^{3+} - merkaptocetsav komplex igen nagymértékben katalizálja. A katalízis mértéke a jelenlévő vas ionokkal arányosan változik, ami következménye a növekvő mennyiségű vaskomplex jelenlétének. A bruttó reakció oxigénfelvételének kinetikus görbéje degenerált elágazású láncreakcióra mutat. A kinetikus görbe növekvő katalizátor koncentrációjánál egyre inkább lineárisává válik.

2. A degenerált elágazást valószínűleg a ditiodiecetsav

biztosítja, mely ilyen körülmények között viszonylag stabil köztitermék és hidrolízis útján történő bomlása gyorsan oxidálódó további termékekhez vezet. A bomlás egyik terméke a Na_2S , melynek képződését is katalizálják a Fe^{3+} ionok valószínűleg oly módon, hogy a startreakcióban keletkező DTDES képződési sebessége növekszik a vas katalízise folytán.

3. Kismennyiségű szulfid a reakciót ill. az oxigénfelvételt sebességét nagymértékben megnöveli, tehát feltételezhető, hogy a felvett oxigén nagyobb része éppen a szulfid további oxidációjára vonatkozik. A szulfid oxidációs termékei közül csak a szulfátot vizsgáltuk és megállapítottuk, hogy ez csak a szulfidon keresztül képződik. A Fe^{3+} ionok nemcsak a startreakciót, hanem a szulfid további oxidációját is katalizálják.

4. A szulfid képződésére sajnos nem lehetett közvetlen bizonyítékot találni. Ugyanis az a kísérlet, mely ennek eldöntését célozta volna / kinetikus izotop módszer alkalmazása a DTDES köztitermékre / éppen a ditiodiecetsav merkaptocetsavvá történő visszaalakulása miatt nem volt alkalmazható. Azonban az általunk kidolgozott, speciálisan ilyen megfordítható reakciókra alkalmazható módszer viszont a $\text{HOOC-CH}_2\text{SH}$ és a $\text{HOOC-CH}_2\text{-S}^{35}\text{-S}^{35}\text{-CH}_2\text{-COOH}$ vegyületek közötti pillanatszerű izotop kicserélődés miatt használhatatlan. Közvetett úton, a DTDES és a szulfid képződésének sebessége közötti relációkból, valamint a DTDES hidrolízisére vonatkozó irodalmi megállapítások alapján azt a végső következtetést vonhatjuk le, hogy jelen körülmények között a szulfid a ditiodiecetsavon keresztül képződik.

XI. ÖSSZEFOGLALÁS.

1. A merkaptocetsav folyadékfázisú oxidációját vizsgáltuk $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ -on, $\text{pH} = 8$ -nál, $\text{MES} = 0,187\text{ mol/l}$ koncentrációnál. Megállapítottuk, hogy az oxigénfelvétel kinetikus görbéje degenerált elágazású reakcióra mutat. A szennyezésekből származó nyomnyi mennyiségű vas katalitikus hatását komplexon IV hozzáadásával igyekeztünk kiküszöbölni, azonban ez nem sikerült, mert a komplexon IV - Fe^{3+} komplex - annak ellenére, hogy a vas stabil komplex kötésben van - is erős katalitikus hatást fejt ki a reakcióra.

2. Meghatároztuk komplexon IV jelenlétében az alapreakció hőmérséklet függését és kiszámítottuk az oxidáció aktíválási energiáját.

3. Vizsgáltuk a Na_2S köztitermék szerepét. A formálkinetikai számítások eredményeként megállapítottuk, hogy a szulfid csak az elágazási faktorra gyakorol hatást. A kinetikus izotop módszer segítségével lehetőség nyílt a köztitermék képződésének és további oxidációjának sebességét, a szulfidra vonatkozó rendűségét és ezen elemi reakció sebességi állandóját meghatározni. Ezeknek az adatoknak a birtokában sikerült a szulfid szerepére következtetéseket levonni.

4. A vaskatalízis esetén is elvégeztük az izotoppal történő vizsgálatokat. Megállapítottuk, hogy a Fe^{3+} ion nemcsak a startreakciót, hanem a szulfid további oxidációját is katalizálja.

5. A ditiodiecetsav az eddigi irodalmi adatokkal ellentétben nem gyakorol hatást a merkaptocetsav oxidációjára.

6. Megállapítottuk, hogy az oxidációs folyamatban keletkező szulfát csak a szulfid további oxidációján keresztül képződik.

7. A szulfid genetikájának vizsgálatához a kinetikus izotop módszert továbbfejlesztettük a merkaptocetsav és a ditiocetsav között fennálló megfordítható reakció miatt. Az említett két vegyület között azonban pillanatszerű iso - top kicserélődést állapítottunk meg, ezért a szulfid keletkezésének kérdését ennek alapján eldönteni nem lehetett.

Ezúton is köszönetemet fejezem ki Dr Szabó Zoltán professzor Urnak, a Magyar Tudományos Akadémia levelező tagjának, aki konzultációkon értékes tanácsaival és érdeklődésével lehetővé tette munkám sikeres befejezését.

A doktori értekezés kísérleti része a Magyar Tudományos Akadémia Talajtani és Agrokémiai Intézet Izotop Laboratóriumában készült Dr Gál Dezsőnek, a kémiai tudományok kandidátusának irányításával, akinek ezért köszönetet mondok.

I R O D A L O M.

- 1./N.W. Szemjonov : Cephie Reakcii. ONTI.1934. Moszkva.
- 2./Z.G.Szabó,D.Gál : Combustion and Flame 1. 404, /1957/
- 3./H.L.J. Backström : J.Am.Chem.Soc. 49. 1460, /1927/
- 4./H.L.J. Backström : J.Am.Chem.Soc. 51. 90, /1929/
- 5./J.Franck, F.Haber : Naturwissenschaft 19, 450, /1931/
- 6./C.Engler, J. Weissberg : Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxidation.
Braunschweig 1904.
- 7./M.Prettre : Ann.Comb.Lique 3. 669, /1936/
- 8./M.Prettre : Ann.Comb.Lique 4. 411, /1937/
- 9./A.Bach : Acta Physicochim.USSR. 9. 381, /1938/
- 10./L.Rieche : Angew.Chem. 50, 520, /1937/
- 11./K.Franke : Liebigs Ann.Chem. 533, 46, /1938/
- 12./J.L.Bolland : Quart.Rev. 3. 1, /1949/
- 13./L.Bateman,J.L.Bolland : XIth Int.Cong.of Pure and Appl. Chem. 1947
- 14./L.Bateman,R.Gee : Proc.Roy.Soc.A.195. 376, /1948/
- 15./J.L.Bolland : Trans.Faraday Soc. 43, 201, /1947/
- 16./J.L.Bolland : Proc.Roy.Soc.A.186. 218, /1946/
- 17./J.L.Bolland : Trans.Faraday Soc. 46, 358, /1950/
- 18./L.Bateman : Trans.Faraday Soc. 47. 153, /1951/
- 19./L.Bateman,J.Morris : Trans.Faraday Soc. 48. 1149, /1952/
- 20./J.L.Bolland,H.R.Cooper : Proc.Roy.Soc.A.225. 405, /1954/
- 21./L.Bateman : Quart.Rev. 8. 147, /1954/
- 22./H.Wieland : Über den Verlauf von Oxidationvorgängen.
Stuttgart 1933.
- 23./F.Haber,J.Weiss : Naturwissenschaft 20, 948, /1932/
- 24./N.J.H.Small,A.R.Ubbelohde : J.Chem.Soc. 1952. 4614
- 25./Z.G.Szabó,D.Gál : Acta.Chim.Acad.Sci.Hung. 11.205, /1957/
Z.G.Szabó,D.Gál : Combustion des Mélanges Gazeux. p 414
Paris 1958.
- 26./F.Haber,R.Willstatter : Berichte 64. 2844, /1931/
- 27./J.A.Christiansen : Trans.Faraday Soc. 24. 596, /1928/
- 28./D.Richter : Berichte 64. 1240, /1931/
- 29./G.M.Schwab : Handbuch der Katalyse. Wien.1943.
- 30./W.Bockemüller : Liebigs Ann.Chem. 508, 263, /1934/
- 31./J.Weiss : Naturwissenschaft. 23, 64, /1935/
- 32./A.J.Chalk,J.F.Smith : Trans.Faraday Soc. 53, 1214 /1957/
- 33./G.Bawn : Disc.Faraday Soc. 10. 282, /1951/

- 34./O.Warburg : Biochem.Z. 142. 68, /1923/
35./O.Warburg : Biochem.Z. 187. 255 /1927/
36./O.Warburg,K.Sakuma : Biochem Z. 152. 255, /1924/
37./R.K.Cannan,G.M.Richardson : Biochem.J. 23. 1242, /1929/
38./M.P.Schubert : J.Am.Chem.Soc. 54, 4077, /1932/
39./M.T.Beck : Előadás. Jubileumi Vegyészkonferencián.
Budapest, 1958
40./K.Marcker : Liebigs Ann.Chem. 136. 75, /1865/
41./H.Flesch : Berichte 6. 478, /1873/
42./C.Engler,H.Broniatowski : Berichte 37. 3274, /1904/
43./A.Schöberl : Berichte 64. 546, /1931/
44./A.Schöberl : Hoppe S.Z.phys.Chem. 201. 167, /1931/
45./A.Schöberl : Hoppe S.Z.phys.Chem. 209. 231, /1932/
46./A.Schöberl : Berichte 65. 1224 /1932/
47./A.Schöberl : Berichte 71. 2361, /1938/
48./N.W.Firie : Biochem.J. 25. 1565 /1931/
49./P.Holtz,G.Triem : Hoppe S.Z.phys.Chem. 248. 1, /1937/
50./P.Holtz,G.Triem : Hoppe S.Z.phys.Chem. 248. 5, /1937/
51./O.Schales : Berichte 71. 447, /1938/
52./J.Weiss,H.Fischgold : Nature 137. 71, /1936/
53./A.Schöberl : Berichte 67. 1545, /1934/
54./A.Schöberl : Liebigs Ann.Chem. 521. 97, /1936/
55./A.Schöberl : Berichte 69. 1955, /1936/
56./A.Schöberl : Liebigs Ann.Chem. 538. 84, /1939/
57./A.Schöberl : Liebigs Ann.Chem. 542. 274, /1939/
58./A.Schöberl : Angew.Chem. 53, 227 /1940/
59./H.Fromm,M.Wittmann : Berichte 41. 2264, /1908/
60./J.Fries : Berichte 45. 2965, /1912/
61./C.Smiles,E.Stewart : J.Chem.Soc. 119. 1792 /1921/
62./A.Wagher : Dissertation. Hannover 1951. / az eredeti nem
hozzáférhető/
63./A.Schöberl: Liebigs Ann.Chem. 522. 105, /1936/
64./E.Fromm : Liebigs Ann.Chem. 426. 313 /1921/
65./A.Schöberl : Hoppe S.Z.phys.Chem. 216. 193, /1933/
66./G.Tonnies,T.F.Lavine : J.biol.Chem. 113. 571, /1936/
67./A.Schöberl,H.Graefje : Prac.Int.Wool Text.Res.Conf.
Australia.1955. C-157
68./R.Andreasch : Berichte 12. 1390, /1879/
69./P.Claesson : Berichte 14. 409, /1881/
70./F.Lovén : J.prakt.Chem. 29. 366, /1884/
71./F.Lovén : J.prakt.Chem. 78. 65 /1908/

- 72./E.Erlenmeyer : Berichte 36. 2720, /1903/
73./J.Billmann : Liebigs Ann.Chem. 348. 120, /1906/
74./M.Mathews,L.Walker : J.biol.Chem. 6. 21,299, /1909/
75./D.C.Harrison : Biochem.J. 18. 1009, /1924/
76./D.C.Harrison : Biochem.J. 21. 335, /1927/
77./S.Sakuma : Biochem.Z. 142. 68, /1923/
78./K.A.C.Elliott : Biochem.J. 24. 310, /1930/
79./C.A.Elvehjem : Biochem.J. 24. 415, /1930/
80./C.A.Elvehjem : Science /New York/ 74. 568, /1931/
81./A.Schöberl,M.Wiesner : Liebigs Ann.Chem. 507. 111, /1933/
82./H.Wieland,C.Franke : Liebigs Ann.Chem. 464. 101, /1928/
83./A.Rosenthal,W.Voegtlin : Publ.Health.Rep. 48. 347, /1933/
/Az eredeti nem hozzáférhető/
84./C.Hopkins : J.biol.Chem. 84. 269, /1929/
85./N.U.Meldrum,M.Dixon : Biochem.J. 24. 472, /1930/
86./W.Voegtlin : J.biol.Chem. 93. 435, /1931/
87./E.Lyons : J.Am.Chem.Soc. 49. 1916 / 1927/
88./R.Berg,W.Roebling : Berichte 68. 403, /1935/
89./H.W.Swank,M.G.Mellon : Ind.Eng.Chem.Anal.Ed. 10. 7, /1938/
90./L.Michaelis : J.biol.Chem. 83. 191, /1929/
91./L.Michaelis : J.biol.Chem. 84. 777, /1929/
92./J.V.Dubsky,V.Sindelár : Mikrochim.Acta 3. 258, /1938/
93./C.Mayr,A.Gebauer : Z.anal.Chem. 116. 225 /1939/
94./L.Michaelis,M.P.Schubert : J.Am.Chem.Soc. 52. 4418, /1930/
95./D.L.Leussing,I.M.Kolthoff : J.Am.Chem.Soc.75. 2476, /1953/
96./D.L.Leussing : J.Am.Chem.Soc. 75. 3904, /1953/
97./D.L.Leussing,L.Newman : J.Am.Chem.Soc. 78. 552, /1956/
98./M.F.R.Mulcahy,I.C.Watt : Proc.Roy.Soc.A.216. 10 /1953/
99./P.Friedlander,R.Chwala : Monatshafte 28. 250, /1907/
100./D.C.Harrison : Biochem.J. 21. 1404 /1927/
101./Metoden der Organischen Chemie /Houben-Weil/ IX. s 43.
Stuttgart 1955.
102./P.W.Preisler,D.B.Preisler : J.biol.Chem. 89. 631, /1930/
103./P.W.Preisler,D.B.Preisler : J.biol.Chem. 95. 181, /1932/
104./P.W.Preisler,D.B.Preisler : J.Am.Chem.Soc. 54. 2984, /1932/
105./S.Blackburn,F.Challenger : J.Chem.Soc. 1938. 1872
106./R.Cecil,J.R.McPhee : Biochem.J. 66. 538, /1957/
107./Schulek E.,Körös E. : M.Kém.Foly. 56. 421, /1950/
108./A.J.Mac Kenzie : Anal.Chem. 20. 559, /1948/
109./F.C.Larson et al. : Anal.Chem. 21. 1206, /1949/
110./P.O.Bethge : Anal.Chem. 28. 119, /1956/

- 111./Kőrös E. : M.Kém.Foly. 63. 213, /1957/
112./H.H.Voge : J.Am.Chem.Soc. 61. 1032, /1939/
113./C.V.King : J.Phys Chem. 60. 347, /1956/
114./J.L.Tuck : J.Chem.Soc. 1939, 1293
115./M.S.Karasch et.al. : J.biol.Chem. 113. 537, /1936/
116./M.Dixon,H.E.Tunncliffe : Proc.Roy.Soc.B.94. 266, /1923/
117./Szabó Z.,Gál D. : MTA Kém.Tud.Oszt.Közl. 7. 447, /1956/
118./E.Gerwe : J.biol.Chem. 92. 525,/1931/
119./M.B.Nejman : J.Phys.Chem.USSR. 28.1235, /1954/
M.B.Nejman : J.Phys.Chem.USSR. 28. 1439, /1954/
M.B.Nejman : J.Phys.Chem.USSR. 28. 1737, /1954/
A.B.Nalbangyan,M.B.Nejman,M.N.Emanuel : Előadás a radio-
izotópok kutatásban történő alkalmazásával kapcsolatos
nemzetközi konferencián. Moszkva 1957. /Kézirat/
A.F.Lukovnyikov,M.B.Nejman : J.Phys.Chem.USSR. 29. 1411,
/1955/
M.B.Nejman,G.I.Fekliszov : J.Phys.Chem. 30. 1126, /1956/
M.B.Nejman : Izveszt.A.N.Sz.Sz.Sz.R. 1957. 511
120./M.N.Emanuel : J.Phys.Chem. USSR. 31. 340, /1957/
121./L.Eldjarn,A.Pihl : J.biol.Chem. 225. 499, /1957/
122./L.Eldjarn,A.Pihl : J.Am.Chem.Soc. 79. 4589, /1957/

