

ÉRTEKEZÉSEK

EMLÉKEZÉSEK

BURGER KÁLMÁN

RÖGZÍTETT FOLYADÉKOK
MÖSSBAUER-SPEKTROSKÓPIÁJA

Új eljárás
az oldatkémiában



91

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST



ÉRTEKEZÉSEK
EMLÉKEZÉSEK

ÉRTEKEZÉSEK EMLÉKEZÉSEK

SZERKESZTI
TOLNAI MÁRTON

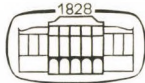
BURGER KÁLMÁN

RÖGZÍTETT FOLYADÉKOK
MÖSSBAUER-SPEKTROSKÓPIÁJA

Új eljárás
az oldatkémiában

AKADÉMIAI SZÉKFOGLALÓ

1990. SZEPTEMBER 18.



AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST

A kiadványsorozatban a Magyar Tudományos Akadémia 1982.
évi CXLII. Közgyűlése időpontjától megválasztott rendes
és levelező tagok székfoglalói — önálló kötetben — látnak
napvilágot.

A sorozat indításáról az Akadémia főtitkárának 22/1/1982.
számú állásfoglalása rendelkezett.

ISBN 963 05 6319 3

Kiadja az Akadémiai Kiadó, Budapest

© Burger Kálmán, 1992

Minden jog fenntartva, beleértve a sokszorosítás, a nyilvános
előadás, a rádió- és televízióadás, valamint a fordítás jogát, az egyes
fejezeteket illetően is.

Printed in Hungary

TARTALOM

Szubjektív bevezetés	7
Folyadékok Mössbauer-vizsgálata	10
Mössbauer-effektus szomjas üveg hordozóban	13
Szilikáthordozón kötött vizes oldatok vizsgálata	20
Mikroemulzióban kötött vizes oldatok vizsgálata	28
Oldatkémiai alkalmazások	33
Köszönetnyilvánítás	35
Irodalom	37

SZUBJEKTÍV BEVEZETÉS

Tudománymetriai elemzésekből ismert, hogy az egyes tudományterületek fejlődésének sebessége változik. Bár a tudomány fejlődését egyértelműen nehéz jellemezni, a területen dolgozó kutatók, a megjelent dolgozatok, szabadalmak, folyóiratok, kisebb és nagyobb konferenciák számából stb. következtetni lehet a fejlődés mértékére. Ez általában egy kezdeti lassan emelkedő szakasz után gyors, esetleg exponenciális emelkedésen keresztül jut telítési szakaszba.

Az az időszak, amikor a tudományos kutatómunkába bekapcsolódtam, mind a műszeres analitika, mind a koordinációs kémia — tehát mindkét általam művelt tudományterület — vonatkozásában az exponenciális — legalábbis a gyors — fejlődés időszaka kezdetére esett. Ezt az állítást csak néhány példával illusztrálva: akkoriban terjedt el a kristálytér- és ligandumtér-elmélet, amely lehetővé tette mind a komplex stabilitási viszonyoknak, mind az átmenetifém-komplexek elektrongerjesztési spektrumainak és mágneses tulajdonságainak értelmezését. Akkoriban kezdődött az ionszelektív elektródok analitikai és egyensúlyi kémiai alkalmazása. Abban az időszakban születtek a Mössbauer-spektroszkópia,

majd a fotoelektron spektroszkópia különböző ágai. Ekkor kezdődött el a nagy sebességű elektronikus számítógépek alkalmazása az egyensúlyi kémiában, majd az analitikai kémiában is, ami korábban kezelhetetlenül bonyolult rendszerek exakt jellemzését is lehetővé tette.

Ezeknek az eredményeknek köszönhetően — egy kis szerencsével — szinte bármilyen akkor aktuális probléma megoldásához nyúlunk, új, nemzetközileg is jelentős, tehát külföldön is publikálható és előadható tudományos eredményekhez jutottunk.

Mindezzel azt próbálom érzékeltetni, hogy kutatómunkám eredményességében nem kis szerepet játszott az, hogy szerencsés korban, az érdeklődési körömbé vágó területek gyors fejlődését közvetlenül megelőző időszakban kezdtem hozzá a tudomány műveléséhez, ami úgy is felfogható, hogy témaválasztásaim során mindig igyekeztem aktuális, az adott időszakban érdeklődésre számotartó kutatási célt kitűzni.

Székfoglaló előadásom témájának kiválasztásakor első gondolatom az volt, hogy megpróbálom bemutatni saját és munkatársaim hozzájárulását az egyensúlyi koordinációs kémia elmúlt harminc évi fejlődéséhez, különösen az intra- és intermolekuláris hidrogénhidak, a viszontkoordináció, a ligandumtér stabilizáció, a vegyes komplex képződés és a makromolekulák átfedő egyensúlyának vizsgálata

területén, kitérve a feladatok megoldásához szükséges metodikai fejlesztésre, új mérési módszerek kidolgozására.

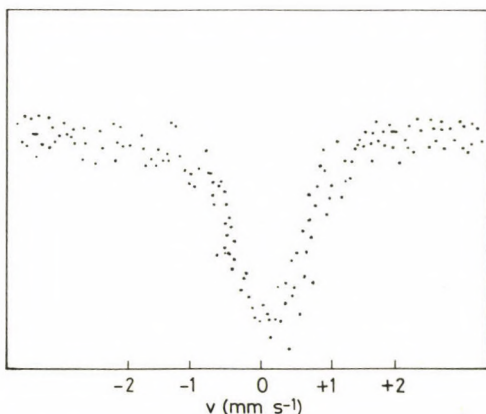
Az anyag összeállítása során kitűnt, hogy ez a feladat megoldhatatlan. Nem elsősorban azért, mert negyvenöt percben nehezen foglalható össze az anyag, hanem azért, mert a hatvanas és hetvenes években elért eredmények jó része ma már tananyag, egyetemi előadások és tankönyvek része, így a hallgatóság részére kevésbé érdekes. Ezért döntöttem úgy, hogy kutatómunkánk egyik legújabb területéről, amelyről azt remélem, hogy az oldatkémia új vizsgáló módszeréhez vezet, a rögzített folyadékok Mössbauer-spektroszkópiájáról számolok be mai előadásomban. E választás mellett szól az is, hogy ez az 1982-ben elkezdett kutatásunk nem befejezett. Így — bár a témakörrel többször tartottam előadást — ma is szolgálhatok új, még publikálatlan eredményekkel.

FOLYADÉKOK MÖSSBAUER-VIZSGÁLATA

A Mössbauer-spektroszkópia [1, 2] egyértelmű specifikussága miatt és a Mössbauer-vonalnak a természetes vonalszélességhez közeli kis értéke miatt, ami az elektronszerkezet kémiai hatásra bekövetkező változásainak követését is lehetővé teszi, más módszerekkel nem, vagy nehezen nyerhető kémiai információkhoz vezetett, többek között a koordinációs kémia területén is [3]. Az oldatokban lezajló komplexkémiai folyamatokban (lépcsőzetes komplexképződés, solvatáció, oldószerfüggő szerkezetváltozások stb.) érdekelt kutatók régóta igyekeztek a Mössbauer-spektroszkópiát az oldatkémiában is alkalmazni.

E feladat tulajdonképpen a kör négyszögesítésével látszik analógnak. A Mössbauer-spektroszkópia ugyanis jellegzetesen szilárdtest vizsgáló módszer, hiszen visszalökődés-mentes γ -sugár rezonanciaabszorpción alapul, amely csak szilárdan rögzített Mössbauer-forrás és abszorber esetében jöhet létre. Ezért a vizsgálandó folyadékok fagyasztással történő rögzítése látszott a megoldásnak. E módszer kidolgozásában magyar szerzők (DÉZSI, KESZTHELYI, PÓCS, KORECZ és munkatársaik) úttörő munkát végeztek [4, 5].

Feltételezve, hogy a fagyasztás során, ha annak sebessége eléggé nagy, a Mössbauer-atomok közvetlen környezete nem változik, a fagyasztott rendszerre nyert Mössbauer-paraméterekből az eredeti oldat vagy folyadék szerkezetére lehet következtetni [3, 6]. Ez utóbbi feltételezés szigorúan véve csak kinetikailag inert rendszerekben igaz. A fagyasztással járó hőmérsékletcsökkenés okozta változások (egyensúlyok eltolódása, új részecskék, pl. polimerek képződése stb.) az egyértelmű értékelést sokszor bizonytalanná teszik. Ezért az oldatkémiában érdekelt kutatók régi vágya volt a vizsgálati módszertan olyan módosítása, mely fagyasztás nélküli rögzítéssel teszi lehetővé a folyadékok vizsgálatát.



1. ábra. A $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ és kloroform 1 : 2 térfogatarányú keverékének ^{119}Sn Mössbauer-spektruma, szomjas üvegben rögzítve, szobahőmérsékleten

TURKEVICH [7] NMR-vizsgálatai hívták fel a figyelmet arra, hogy a 4 nm pórusméretű porózus üveg (Corning-Vycor 2930 „szomjas üveg”) pórusaiban elhelyezkedő folyadékok a fagyáspontjuk feletti hőmérsékleten is úgy viselkednek, mintha szilárd halmazállapotúak volnának. Ez vezetett arra a gondolatra, hogy a fenti üveget Mössbauer-méréseknél hordozónak alkalmazva, megkíséreljük a folyadékok Mössbauer-vizsgálatát. Már az első kísérletek [8] során kitűnt, hogy a szomjas üveg hordozóban kötött folyadékban valóban jelentkezett a Mössbauer-effektus (1. ábra).

MÖSSBAUER-EFFEKTUS SZOMJAS ÜVEG HORDOZÓBAN

Az alkalmazott modellrendszereket az 1. táblázatban mutatjuk be a mért Mössbauer-paraméterekkel együtt [8, 9]. Az első modellünk, az SnCl_4 , szobahőmérsékleten folyékony halmazállapotú vegyület. A következő három modellünk oldat, melyekben mind az oldószer, mind az oldott anyag folyadék. Így az első négy modell esetében kizárható volt, hogy szilárd fázis kiválása okozza a visszalökődésmentes γ -sugár rezonanciaabszorpciót. A következő rendszerek szokványos oldatok.

A porózus üveg hordozót a vizsgálat előtt vákuumban szárítottuk, majd a vizsgálandó folyadékokkal telítettük. A mintatartó vázlatát a 2. ábra szemlélteti. A mintával telített üveghordozó a folyadékmintában helyezkedik el az esetleges szilárd fázis kiválásának megakadályozására olyan rendszerekben is, ahol erre mód lenne. A munka során a szomjas üveget különböző anyagból készült, különböző formájú mintatartókban vizsgáltuk. Ezek felépítése lényegében az ábrán bemutatottól nem különbözik.

Miután szobahőmérsékleten felvettük a minta Mössbauer-spektrumát, a hordozót folyékony nitrogénbe merítettük, majd a kriostáthoz illesztettük, s a fagyasztott folyadék

1. táblázat. A vizsgált modellrendszerek és Mössbauer-paramétereik (mm s^{-1}) [19]

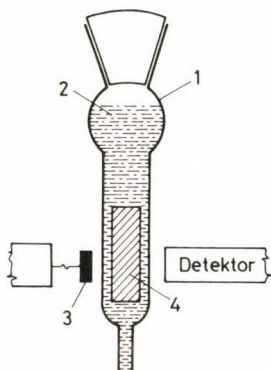
Minta	Szomjas üvegben rögzítve				Fagyasztott oldatban	
	293 K		80 K		80 K	
	IS	Intenzitás	IS	Intenzitás	IS	Intenzitás
SnCl_4	0,72	0,029	0,82	0,15	0,80	0,297
	-0,20	0,023	-0,02	0,11		
$\text{Fe}(\text{CO})_5$ CH_3OH -ban (1 : 1)	0,35(QS 0,79)	0,003	0,47(QS 0,84)	0,01	-0,08(QS 2,52)	0,31
$\text{Sn}(\text{CH}_3)_4$ CHCl_3 -ban (1 : 1)	-0,10	0,021				
SnCl_4 H_2O -ban (3,0 M)	-0,02	0,007	0,20	0,32	0,24	0,1
SnI_4 CCl_4 -ben (1,0 M)	-0,04	0,011	0,13	0,138	1,60	0,07
FeSO_4 H_2O -ban (0,5 M)	1,25(QS 3,17)	0,008	1,32(QS 3,29)	0,07	1,35(QS 3,28)	0,08
$\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ H_2O -ban (0,1 M)	0,30(QS 0,30)	0,002	0,35(QS 0,33)	0,021	0,35(QS 0,34)	0,022

IS = izomer eltolódás, SnO_2 -ra vonatkoztatva vagy α -vas

QS = kvadrupólusfelhasadás

Reprodukálhatóság $\pm 0,02 \text{ mm s}^{-1}$

Mössbauer-spektrumát is regisztráltuk. Az utóbbi, összehasonlítva a korábbi oldatkémiai vizsgálataink során [3] alkalmazott gyorsfagyasztási módszerrel megszilárdított ugyan-ezen oldat spektrumával, közvetlen tájékozta-



2. ábra. A mintatartó vázlatja

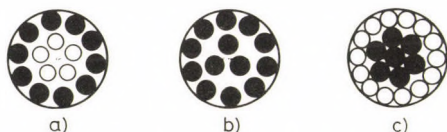
1. a mintatartó, 2. a vizsgált folyadék, 3. a forrás, 4. a szomjas üveg lap

tást nyújtott a Mössbauer-aktív vegyület és az üvegfelület közötti kölcsönhatásra, ill. ennek a Mössbauer-paraméterekre gyakorolt hatására.

A modellek tulajdonságaitól függően a Mössbauer-színképek háromféle viselkedést mutattak (3. ábra).

a) A Mössbauer-spektrum csak egyféle rézszecke jelenlétére utal, amely Mössbauer-paraméterei szerint nagyfokú kölcsönhatásban van a felülettel. A $\text{Fe}(\text{CO})_5$ esetében pl.

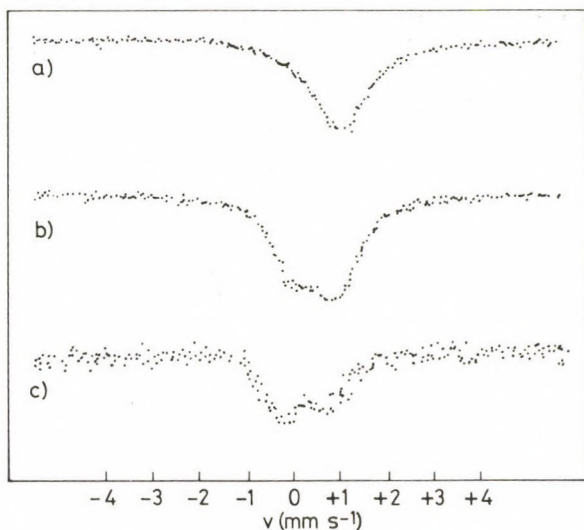
a 2,52 mm/s kvadrupólusfelhasadás (QS)-érték, amelyet a fagyasztott folyadékban mérték, 0,79 mm/s-re csökkent a hordozó pórusaiba ágyazott $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -ra gyakorolt felületi hatás következtében (3. ábra *a* modell). E rend-



3. ábra. A szomjas üveg pórusaiban kötött molekulák elhelyezkedése (●) oldott anyag, (○) oldószer

szerben vagy minden vastartalmú anyag az üvegfelületen kötve helyezkedik el, vagy csak az így kötött molekulák Mössbauer-aktívak. A folyamat reverzibilis, tehát a hordozóból kioldott $\text{Fe}(\text{CO})_5$ megfagyasztva az eredeti QS-értéket adja.

b) A Mössbauer-spektrum kétféle részecske jelenlétére utal: az egyik az üvegfelületen adszorbeálódott, a másik az üveg belsejében helyezkedik el (3. ábra *b* modell). Az utóbbi Mössbauer-paraméterei csak a hőmérsékleteltolódásban különböznek a fagyasztott állapotban mért paraméterektől. Ezt a jelenséget a szobahőmérsékleten folyadék halmazállapotú ón(IV)-klorid esetében tapasztaltuk (4. ábra). A két vonal különböző hőmérsékletfüggése támasztja alá fenti asszignációjukat.



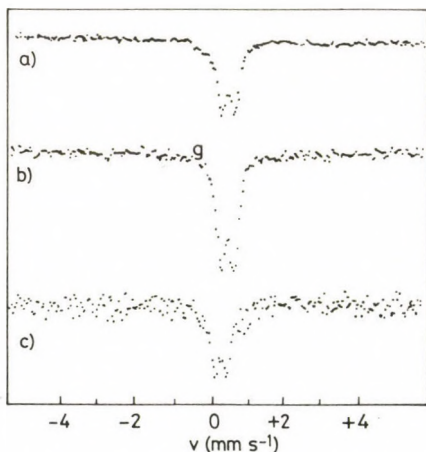
4. ábra. Az ón(IV)-klorid Mössbauer-spektrumai: a) fagyasztott állapotban (80 K), b) szomjas üveg hordozóban, fagyasztva (80 K), c) szomjas üveg hordozóban, szobahőmérsékleten (293 K)

c) Vizes oldatokat mérve a Mössbauer-spektrumok csak egyféle részecske jelenlétére utalnak (3. ábra *c* modell). E rendszerekben úgy tűnik, hogy az oldószer bevonja a hordozó pórusainak felületét, így a Mössbauer-aktív anyagot a szilikátfelülettől ez a monomolekulás vízréteg elválasztja. Ez lehetett az oka annak, hogy a hordozó pórusaiba ágyazott $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ FeSO_4 -oldat Mössbauer-paraméterei szobahőmérsékleten megegyeznek a $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ kristályokéval (2. táblázat). Ismeretes, hogy mind a vizes FeSO_4 -oldat,

2. táblázat. Vas(II)-szulfát-kristályok és szomjas üvegben rögzített vizes oldatuk Mössbauer-paraméterei, 25 °C hőmérsékleten [8]

	IS (mm s ⁻¹)	QS (mm s ⁻¹)
FeSO ₄ · 7H ₂ O	1,25	3,20
FeSO ₄ · H ₂ O	1,23	2,70
FeSO ₄ , vízmentes	1,31	2,94
Vizes vas(II)-szulfát-oldat	1,25	3,17

mind a FeSO₄ · 7H₂O-kristályok Fe(H₂O)₆²⁺ részecskék formájában tartalmazzák a vasat. A Mössbauer-adatok tehát e rendszerben semmilyen kölcsönhatást nem mutatnak a vas és



5. ábra. A vas(II)– α , α' -dipiridil komplex 0,01 M vizes oldatának Mössbauer-spektrumai: a) fagyasztott állapotban (80 K), b) szomjas üveg hordozóban, fagyasztva (80 K), c) szomjas üveg hordozóban, szobahőmérsékleten (293 K)

az üvegfelület között. Hasonló viselkedésre utal a vas- α,α' -dipiridil komplex vizes oldatának Mössbauer-spektruma is (5. ábra).

Nyilvánvaló, hogy az üvegfelületen adszorpcióval rögzített Mössbauer-aktív folyékony vegyületek visszalökődésmentes γ -sugár rezonanciaabszorpcióban vehetnek részt a felülethez kötődésük következtében; erre utal a Mössbauer-paraméterek jelentős változása is. Továbbra is kérdéses volt azonban, hogy mi tette lehetővé a Mössbauer-effektust olyan részecskék esetében, amelyek nincsenek közvetlen kapcsolatban és kölcsönhatásban a hordozó belső szilárd felületével [10].

SZILIKÁTHORDOZÓN KÖTÖTT VIZES OLDATOK VIZSGÁLATA

Mivel a felületi hatástól látszólag független Mössbauer-paramétereket vizes oldatokban sikerült kapnunk, s minthogy az ilyen oldatoknak jól ismert hidrogénkötésű klaszter szerkezete [11] van, nem hagyható figyelmen kívül az oldatszerkezet hatása e folyamatban. Ennek tanulmányozására ón(IV)-klorid vizes oldatait használtuk modellnek. Ebben a rendszerben mind az oldott anyag, mind az oldószer szobahőmérsékleten folyékony halmazállapotú. A vizsgálati eredményeket a 3. táblázat, egy jellemző spektrumsort a 6. ábra szemlélteti [12].

Összehasonlítva a fagyasztott rendszerekre mért két-két izomer eltolódás értéket, *a*) a hordozó pórusaiba ágyazott folyadékét és *b*) a korábban használt gyorsfagyasztási módszerrel megszilárdított folyadékét, látható, hogy az előbbi rendszer izomer eltolódás (IS) értékei kisebbnek bizonyultak, mint az utóbbié. A két megfelelő IS-érték közti különbség (0,04—0,10 mm/s) alig nagyobb, mint a kísérleti hiba ($\pm 0,02$ mm/s), mégis kölcsönhatásra utal az üveghordozó és az ón(IV) között. Mivel az SnCl_4 és az üvegfelület közvetlen kapcsolata sokkal nagyobb különbségeket eredményezett (0,82! mm/s), a vizes oldatra mért adatok világosan mutatják, hogy az oldott

3. táblázat. Vizes SnCl₄-oldatok Mössbauer-paraméterei (mm s⁻¹) [19]

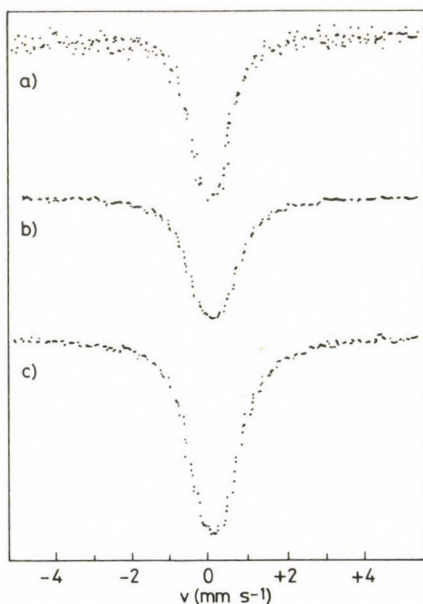
Összetétel			Szomjas üvegben rögzítve				Fagyasztott oldat	
SnCl ₄ mol dm ⁻³	Reagens	mol dm ⁻³	293 K		80 K		80 K	
			IS	Intenzitás	IS	Intenzitás	IS	Intenzitás
1,0	—	—	-0,13	0,009	+0,09	0,225	+0,16	0,294
3,0	—	—	-0,02	0,007	+0,20	0,091	+0,24	0,319
1,0	NaCl	4,0	+0,02	0,005	+0,22	0,257	+0,32	0,228
1,0	LiCl	10,0	+0,01	0,007	+0,23	0,270	+0,30	0,341
1,0	NaOH	0,1	-0,09	0,005	+0,11	0,319	+0,15	0,378
1,0	NaOH	3,0	-0,02	0,007	+0,04	0,372	+0,06	0,297
1,0	HCl	30%	nem abszorbeált		+0,49	0,157	+0,43	0,294
3,0	HCl	30%	nem abszorbeált		+0,50	0,247	+0,49	0,241
1,0	HNO ₃	30%	nem abszorbeált		+0,26	0,139	+0,29	0,298

IS=izomer eltolódás SnO₂-ra vonatkoztatva

Reprodukálhatóság ±0,02 mm s⁻¹

anyag csak lazán kötődik az üvegfelülethez (pl. hidrogénkötésű vízmolekula-hidakon keresztül).

Oldatszerkezeti vizsgálatokból ismert, hogy vizes oldatban a hidratált részecskék hidrogénkötéssel kapcsolódnak a szomszédos vízmolekulákhoz, amelyek hasonló kötésekkel a további szomszédokhoz, és így tovább. A vizes oldatok így kialakult klaszter típusú szerkezetében folytonos dinamikus mozgás és átalaku-



6. ábra. Az SnCl_4 vizes oldatának Mössbauer-spektruma: a) szomszjas üveg hordozóban, szobahőmérsékleten (293 K), b) szomszjas üveg hordozóban, fagyasztva (80 K), c) fagyasztott állapotban (80 K)

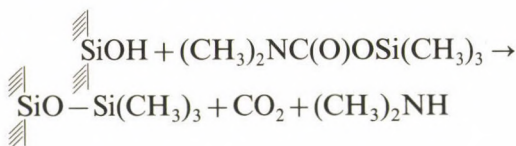
lás megy végbe, aminek következtében egyes hidrogénkötések szakadnak, míg mások képződnek [11, 13]. Az oldott anyag az ilyen oldatokban mégis valamelyest rögzítve van közvetlen környezetében. A kismértékű IS-különbség (0,04—0,10 mm/s) természetesen nem e kölcsönhatás teljes nagyságát tükrözi, csak azt a kismérvű növekedést, mely a hordozó pórusainak falával való kölcsönhatásból ered.

Ismeretes, hogy a víz oxigénatomjának a szabad hidrogénionokhoz nagyobb az affinitása, mint a szomszédos vízmolekulák protonjaihoz, és ezért az erős savak vizes oldataiban a víz hidrogénkötésű klaszterszerkezete szétesik. Ezért elvégeztük savmentes, ill. sósavat és salétromsavat tartalmazó vizes SnCl_4 -oldatok Mössbauer-vizsgálatát. A Mössbauer-hatás szobahőmérsékleten csak a savmentes oldatnál jelentkezett. Amikor az üveghordozót sósavas vagy salétromsavas SnCl_4 -oldatokkal telítettük, szobahőmérsékleten visszalökődésmentes γ -sugár rezonanciaabszorpciót nem sikerült kimutatnunk. A Mössbauer-effektus az utóbbi minták gyorsfagyasztással történő megszilárdításának eredményeként viszont megjelent, tehát ezek az óntartalmú oldatok is bejutottak a hordozóba.

E kísérletek arra utaltak, hogy a pórusokba ágyazott folyadékban, szobahőmérsékleten a Mössbauer-effektus csak akkor hozható létre, ha a vizes oldat hidrogénhidkötésű szerkezete fennáll.

Ennek a szerkezetnek a stabilitása módosítható mind a Mössbauer-aktív oldott anyag, mind a hordozó pórusfal hidrogénhídkötő képességének megváltoztatásával. Az $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ -t $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ -al helyettesítve erősebben hidratálódó ón(IV)-részcsekkékhez jutunk, míg a tiosztannátok hidrogénhídkötő képessége rendkívül kicsi. Az említett vegyületek szomjas üveg hordozóban megkötött azonos koncentrációjú vizes oldataival mért Mössbauer-vonalak intenzitása (Mössbauer—Lamb-faktor) a hidrogénkötés erősségének sorrendjében változik: $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} > \text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2 \gg \text{SnS}_3^{2-}$ (4. táblázat). Utóbbi oldata szobahőmérsékleten nem is mutat Mössbauer-effektust [13].

A hidrogénhidas klaszterszerkezet kapcsolódása a hordozó pórusainak belső felületéhez a szilikát felület $\text{Si}-\text{OH}$ csoportjainak szililezésével akadályozható meg:



Megjegyzendő, hogy ez a reakció nemcsak az aktív OH-csoportokat blokkolja, hanem a szilikátfelület polaritásának csökkenését is okozza.

Az így módosított belső pórusfelületű szomjas üveg hordozóban a visszalökődésmentes γ -sugár abszorpció valószínűsége annyira kicsi, hogy még a legnagyobb intenzitású $\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$ sáv is

4. táblázat. Ón(IV)vegyületek vizes oldatainak Mössbauer-paraméterei [13]

Ónvegyület	Hordozó	Szomjas üvegben rögzítve						Fagyasztott oldat		
		293 K			80 K			80 K		
		IS	Γ	Inten- zitás	IS	Γ	Inten- zitás	IS	Γ	Inten- zitás
$\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$	szilikát	-0,06	1,36	0,025	0,00	1,42	0,197	-0,02	1,04	0,171
$\text{SnCl}_4(\text{OH}_2)_2$	szilikát	-0,13	1,18	0,010	0,09	1,31	0,225	0,16	1,34	0,294
Na_2SnS_3 telített Na_2S -ban	szilikát	nem abszorbeált			1,25	1,20	0,2	1,26	1,26	0,3
Na_2SnS_3	szilikát	-0,22	1,26	0,2	0,18	0,99	0,2			
hidrolízis terméke					1,29(QS 0,94)		0,4	1,28(QS 0,92)		0,3
$\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$	szililezett szilikát	-0,08	1,14	0,0006	-0,01	1,03	0,020			
$\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ kristályos		-0,01	1,34		0,06	1,82				

IS = izomer eltolódás (mm s^{-1}), SnO_2 -hoz viszonyítva, reprodukálhatóság $\pm 0,02 \text{ mm s}^{-1}$

Γ = vonalszélesség (mm s^{-1})

5. táblázat. Szomjas üveg nedvesítése SnCl_4 vizes oldatával.
Nedvesedési hő (Jg^{-1}) értékek [19]

SnCl_4 mol dm^{-3}	Oldószer	
	Víz	20% HCl vízben
0,125	—	—
0,25	—	34,8
0,5	34,8	35,7
1,0	—	33,8
1,5	34,7	
3,0	34,4	
telített LiCl-oldat	26,4	

Reprodukálhatóság $\pm 5\%$

az eredeti szomjas üvegben mérthez képest 98%-kal (0,025-ről 0,0006-ra) csökken.

A Mössbauer-mérésekkel tanulmányozott vizes oldat és a pórusok fala közötti kölcsönhatás jellemzésére mikrokaloritmetriás nedvesítési vizsgálatokat is végeztünk. Ezek azt mutatták, hogy az oldott SnCl_4 koncentrációja a nedvesítési hőt nem, vagy alig változtatja meg (5. táblázat). E mérések is arra utaltak tehát, hogy a szilikáthordozó felületét vízmolekulák borítják, és az így létrejövő monomolekulás vízréteg az ón(IV)-kloridot a felülettől elválasztja, ezzel lehetővé téve az oldat tömegére jellemző Mössbauer-paraméterek fellépését.

A hordozó üvegfelületét szolvatálni nem képes, nem hidrogénhídkötő apoláris oldószerekben (benzol, szénhidrogének, szénhalogé-

nek) mind a Mössbauer-paraméterek, mind a nedvesedési hő mérések az oldott anyag és az üvegfal közötti közvetlen kölcsönhatás, adszorpció, kemisorpció fellépésére utalnak.

Mindezek a kísérletek azt bizonyítják, hogy a falhatástól mentes, az oldat szerkezetére jellemző Mössbauer-paraméterek csak olyan rendszerben várhatók, amelyben a szolvatált Mössbauer-aktív molekulák közvetlenül nincsenek kölcsönhatásban a hordozó pórusainak falával, de ahhoz hidrogénkötések segítségével kapcsolódó vízmolekulákon (vízklasztereken) keresztül kötődnek.

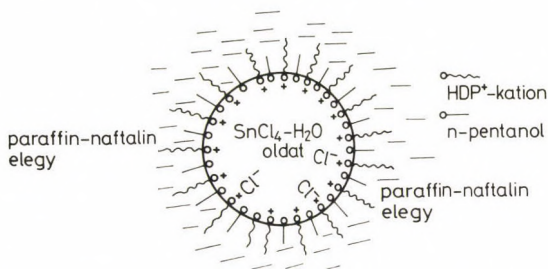
Kísérleteink szerint mindemellett a hordozó pórusmérete is alapvető hatást gyakorol a Mössbauer-effektus megjelenésére a rendszerben. A szomjas üveg 4 nm átmérőjű pórusai látszanak e célra ideálisnak. Kisebb pórusokban (pl. zeolitokban) a hidratált részecskék a faltól elválasztva általában már nem férnek el. Így a Mössbauer-vonalak erős falhatást tükröznek. A nagyobb pórusokban viszont hiába biztosított magában az oldatban a hidrogénhidas szerkezet, az üvegfalhoz kapcsolódó oldatréteg a teljes oldatmennyiséghez képest olyan kicsi, hogy az oldatszerkezet biztosította merevség a kollektív gerjesztéshez nem elegendő. Így a rendszerben a Mössbauer-effektus nem lép fel.

MIKROEMULZIÓBAN KÖTÖTT VIZES OLDATOK VIZSGÁLATA

A vizes ón-tetraklorid-oldat a szomjas üveg hordozó 4 nm méretű pórusaiban szubmikroszkopikus cseppek formájában helyezkedik el. A hordozófelület és a felületi oldószerreteg közötti kölcsönhatás csak részben származik hidrogénhidas kapcsolattól, részben a poláris szilikátfelület és a poláris vízmolekulák közötti elektrosztatikus kölcsönhatás eredménye. Bármennyire tetszetős is az egész rendszer viselkedését egységesen a hidrogénhidas kapcsolatokkal magyarázni, ez utóbbi elektrosztatikus kölcsönhatás szerepe nem hagyható figyelmen kívül.

E két hatás szétválasztására olyan, szobahőmérsékleten merev, kis polaritású anyagokból álló mikroemulziót állítottunk elő, amely a vizes oldatot a szilikáthordozóhoz hasonlóan, szubmikroszkópos cseppekben rögzíti [14]. A mikroemulzió főkomponensei paraffin (12%) és naftalin (48%), segédanyagokként hexadecil-piridinium-klorid (24%) és *n*-pentanol (8%) szolgált. Az 7. ábra a mikroemulzió egy cseppjének vázlatát mutatja be. Látható, hogy a pentanol hidroxilcsoportjai és a piridinium kloridja az üreg belső felületén helyezkednek el, míg az alkilláncok a merev, nem poláris hordozó paraffin-naftalin elegybe nyúlnak. Így

a pentanol alkoholos hidroxilcsoportjai biztosítják a szilárd, merev üregekben elhelyezkedő oldatcseppek és a mikroemulzió belső felülete közötti hidrogénhidas kapcsolatot, viszont kizárt, vagy legalábbis lényegesen kisebb a hor-



7. ábra. A mikroemulzió egy cseppjének vázlata

dozófal és az azon elhelyezkedő oldat közötti elektrosztatikus kölcsönhatás.

Az ón-tetraklorid vizes oldatának a kétféle (szilikát és szilárd mikroemulzió) hordozóban meghatározott Mössbauer-színképeinek különbségéből próbáltunk következtetni a kétféle (hidrogénhidas, illetve elektrosztatikus) hatás közötti különbségre (6. táblázat).

A Mössbauer-vizsgálatokat lényegében a szomjas üveg hordozóban végzett mérésekkel analóg módon végeztük, azzal a különbséggel, hogy nem dolgozhattunk vákuumban, mivel a mikroemulzió illékony komponensei, elsősorban a pentanol, részleges eltávozása az emulzió megszűnését eredményezi.

6. táblázat. 0,1 M SnCl_4 -oldat Mössbauer-paraméterei (mm s^{-1}) 0,5 M NaCl-ban, különböző hordozókban rögzítve [14]

Hőmérséklet	Hordozó						Fagyasztott oldat	
	Mikroemulzió				Szomjas üveg			
	IS (1)	Γ (1)	IS (2)	Γ (2)	IS	Γ	IS	Γ
293 K	-0,27	1,40	+0,30	1,03	+0,02	1,09	—	—
80 K	-0,23	1,02	+0,36	1,08	+0,22	1,03	0,32	1,02

IS = izomer eltolódás, SnO_2 -hoz viszonyítva

Γ = félérték szélesség

Reprodukálhatóság szobahőmérsékleten $\pm 0,15 \text{ mm s}^{-1}$, cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén $\pm 0,08 \text{ mm s}^{-1}$

A kétféle hordozóban nyert Mössbauer-színképek különbözőeknek bizonyultak. Míg a szomjas üvegben az ón-tetraklorid vizes oldatának Mössbauer-színképe egyetlen vonallal leírható volt, addig ugyanezen oldat a mikroemulzióban rögzített mintájának Mössbauer-spektrumát csak két egymást átfedő vonallal lehetett leírni (6. táblázat). A mikroemulzióban az ón-tetraklorid részben a pórus belső felületén, és részben ettől elválasztva helyezkedik el. Utóbbi vonal a kísérleti hiba határain belül megegyezik a szomjas üvegben mért vonallal. A nem poláris anyagból készült hordozó, bár a szilikáthordozóhoz hasonlóan lehetővé tette a Mössbauer-effektus megjelenését, kis polaritása miatt nem preferálta a poláris oldószer kötődését az üreg belső falán. Így, bár sikerült a Mössbauer-effektust egy újabb hordozón rögzített folyadékokban létrehozunk, a fal polaritása okozta szelektivitás hiányában az oldatkémiai alkalmazás háttérbe szorult. Kétségtelen viszont, hogy e kísérletek segítenek a jelenség megértésében. Gyakorlati vonatkozásban pedig arra hívják fel a figyelmet, hogy a hordozó belső üregeinek fala s az oldott Mössbauer-aktív anyag közötti kölcsönhatás szabályozható a kölcsönható részecskék (fal, oldószer, oldott molekula) megfelelően megválasztott polaritáskülönbségével.

E felismerés gyakorlati hasznosítására olyan szilárd mikroemulzió előállításához kezdtünk hozzá, mely a víznél kisebb polaritású, de hid-

rogénkötésű klaszterszerkezettel bíró alkoholos oldatban bevitt SnCl_4 rögzítésére alkalmas. A munka eredményeképpen sikerült az SnCl_4 metanolos és etilénlikolos oldatainak olyan rögzítése, mely „falhatást” nem mutató Mössbauer-spektrumot eredményezett [15]. A kísérletek másik iránya az SnCl_4 -nál jelentősen polárosabb vas(II)-sók alkalmazása a mikroemulzióban vizes oldatként rögzített Mössbauer-aktív modellanyagként. Így kimutatható lesz a rendszer kölcsönható komponensei (hordozófal, oldószer, oldott anyag) polaritás változásának hatása a falon kötött és a faltól elszigetelve elhelyezkedő Mössbauer-aktív molekulák arányára.

OLDATKÉMIAI ALKALMAZÁSOK

A folyadékok Mössbauer-vizsgálat céljára történő rögzítése feltétlenül laboratóriumi kuriozitás. Remélhető azonban, hogy ezen túlmenően segítségével oldatkémiai információkhoz juthatunk. Kutatómunkánk ez utóbbi vonatkozásban kezdeti szakaszban van. Már korábban idézett adatainkból látható volt, hogy hidroxó és fluoro vegyeskomplexek képződése a Mössbauer-spektrumban jelentkezett. A 4. táblázatban a tiosztannátok részleges hidrolízisének a Mössbauer-paraméterekre gyakorolt hatása látható. Ezek az első kísérletek ígéretesek, de a módszer tényleges gyakorlati alkalmazásáig még sok munkára van szükség.

A gyakorlati alkalmazás másik lehetősége olyan újabb hordozók előállítására, amelyekben pl. biológiailag fontos, Mössbauer-aktív izotópot tartalmazó molekulák köthetők meg, és denaturálást okozó fagyasztás nélkül vizsgálhatók. Ilyen jellegű kutatást terveznek, illetve kezdtek el Bostonban, ahol sejtpreparátum szolgál hordozóként, ^{57}Fe -tel dúsított vastartalmú enzimek vizsgálatára [16].

Elméleti szempontból is érdekes lehet a szubmikroszkopikus cseppekben rögzített folyadékban jelentkező Mössbauer-effektus ta-

nulmányozása. Ilyen irányú vizsgálatok indultak meg legújabbban a Helsinki Egyetem Fizikai Intézetében, ahol KATILA és munkatársai [17, 18] modellszámítások segítségével határozták meg a rögzített folyadék Mössbauer—Lamb-faktorának a hordozó pórusméretétől való függését. Eredményeik teljes összhangban vannak a mi korábbi kísérleti eredményeinkkel.

Nagy öröm számunkra, hogy publikációnk hatására ma már több kutatócsoport foglalkozik e témakörrel a világon.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Engedjék meg, hogy befejezésül néhány szót szóljak azokról, akiknek segítségével a mai, számomra fontos naphoz eljuthattam.

Mindenekelőtt szeretettel és hálával emlékezem édesapámra, néhai Burger Zoltánra, aki a természettudományos gondolkodásba bevezetett, akinek gyógyszerteri laboratóriumában első kémiai kísérleteimet végeztem, az első sikert és kudarcot elszenvedtem.

Hálás köszönettel tartozom mesteremnek, Schulek Elemér akadémikusnak. Az ő példájának köszönhetem, hogy a kémiai kutatás nemcsak hivatásommá, hanem életformámmá vált.

Nagy öröm, hogy Szabó Zoltán akadémikus, aki 17 éven keresztül volt tanszékvezetőm, itt ül a hallgatóság sorában. Köszönöm neki, hogy munkámhoz a nehéz gazdasági körülmények között is optimális lehetőséget biztosított.

Közel 40 éves kutatómunkám során nagyon sok munkatárssal és tanítvánnyal dolgoztam együtt. Az ő áldozatos munkájuk, érdemi hozzájárulásuk nélkül nem születhettek volna meg a mai elismeréshez vezető dolgozatok és könyvek. Jelen előadásom alapjául szolgáló kísérleti munkában nyújtott alkotó segítségért Vértés Attila professzornak mondok köszönetet.

Külön köszönöm a Koordinációs Kémiai Munkabizottság tagjainak, hogy a munka során folyamatosan bemutatott eredményeink építő kritikájával segítették a munkámat.

Végezetül köszönöm Önöknek a figyelmet.

IRODALOM

1. MÖSSBAUER, R. L.: *Z. phys.* **151**, 124 (1958).
2. MÖSSBAUER, R. L.: *Naturwissenschaften* **45**, 538 (1958).
3. VÉRTES, A., KORECZ, L., BURGER, K.: *Mössbauer Spectroscopy*. Elsevier, Amsterdam 1979. 230—341. o.
4. DÉZSI, I., KESZTHELYI, L., PÓCS, L., KORECZ, L.: *Phys. Lett.* **14**, 14 (1965).
5. DÉZSI, I., KESZTHELYI, L., MOLNÁR, B., PÓCS, L.: *Phys. Lett.* **18**, 28 (1965).
6. VÉRTES, A.: *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **63**, 9 (1970).
7. TURKEVICH, J.: Személyes közlés. Princeton, 1981.
8. BURGER, K., VÉRTES, A.: *Nature* **306**, 353 (1983).
9. BURGER, K., VÉRTES, A., ZAY, I.: *Inorg. Chim. Acta* **76**, L247 (1983).
10. VÉRTES, A., BURGER, K., TAKÁCS, L., HORVÁTH, I.: *J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters* **86**, 195 (1984).
11. HORNE, R. A.: *Water and Aqueous Solutions*, Wiley, New York 1972.
12. BURGER, K., VÉRTES, A., SUBA, M., DÉKÁNY, I.: *Inorg. Chim. Acta* **100**, 17 (1985).
13. BURGER, K., NEMES-VETÉSSY, ZS., VÉRTES, A., SUBA, M., KNAUSZ, D.: *Inorg. Chim. Acta* **148**, 223 (1988).
14. BURGER, K., VÉRTES, A., DÉKÁNY, I., NEMES-VETÉSSY, ZS.: *Structural Chemistry* **1**, 251 (1990).
15. BURGER, K., NEMES-VETÉSSY, ZS., VÉRTES, A., HOMONNAY, Z., DÉKÁNY, I.: *Inorg. Chim. Acta*, Közlésre elfogadva, 1992.
16. REIFF, W. M.: Személyes közlés. 1989.
17. HIETANIEMI, J., IKONEN, E., KATILA, T., KOSKENTALO, T., NIINISTÖ, L., TITTONEN, I.: *Hyperfine Interactions* **56**, 1689 (1990).
18. HIETANIEMI, J., IKONEN, E., KATILA, T.: *Europhysics Letters* **18**, 373 (1992).
19. BURGER, K.: *Spectrochim. Acta* **34**, 1105 (1987).

A kiadásért felelős
az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat igazgatója
A nyomdai munkálatokat
az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat végezte
Felelős vezető: Zöld Ferenc
Budapest, 1992
Nyomdai táskaszám: 20875
Felelős szerkesztő: Nagy Tibor
Műszaki szerkesztő: Kiss Zsuzsa
Kiadványszám: I/44.
Megjelent: 1,97 (A/5) ív terjedelemben
HU ISSN 0236-6258

