

MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

XXVII. ÉVFOLYAM 5. SZÁM

Alkalmazott koordinációs kémia

BECK MIHÁLY*

Bevezetés

Amennyire azt meg lehet állapítani, az első „komplex” vegyületet 1704-ben állították elő. Jellemző, hogy erre, nevezetesen a berlinikék felfedezésére, éppen gyakorlati célzatú vizsgálatok vezettek. Ma már beláthatatlanul nagyszámú a különböző komplex vegyületeknek gyakorlati alkalmazása, de azok a koordinációs kémiai elvek, melyek segítségével a különböző ipari alkalmazások megtervezhetők, csak most kristályosodnak ki. Érdekes megfigyelni, hogy az elmúlt két évtized során milyen mértékben nőtt meg a koordinációs kémiai elvek gyakorlati alkalmazására vonatkozó munkák száma. *A. E. Martell* és *M. Calvin* 1952-ben megjelent, kereken 600 oldalas alapvető könyvében [1] mindössze egy rövid, 30 oldalas fejezet foglalkozik a kelátképző anyagok alkalmazásával, és ez is jórészt analitikai alkalmazásokra szorítkozik. Ezenkívül még egy viszonylag hosszabb fejezet foglalkozik a kelátkomplexek katalitikus sajátágaival és ezek között néhány gyakorlatilag is fontos reakcióval. *S. Chaberek* és *A. E. Martell* 1959-ben megjelent, csaknem pontosan azonos terjedelmű könyvében [2] a kelátképző anyagok gyakorlati alkalmazásaival (jellemző a fejezet címe is: Commercial Applications of Chelating Agents) foglalkozó fejezet kereken 110 oldalas ezen kívül kb. azonos terjedelmű fejezet foglalkozik a fémkelátok biológiai rendszerekben kifejtett szerepével és külön fejezetek tárgyalják az analitikai alkalmazásokat. A közvetlen ipari illetve biológiai alkalmazásokra vonatkozó hivatkozások száma meghaladja a 600-at.

* Kossuth Lajos Tudományegyetem Fizikai Kémiai Tanszéke, Debrecen

Az 1953 óta rendszeresen megrendezésre kerülő Nemzetközi Koordinációs Kémiai Konferenciák (International Conference on Coordination Chemistry) programjában eddig csak elvétve szerepelt egy-egy ipari alkalmazással foglalkozó előadás, az 1972-ben Torontóban megrendezésre kerülő XIV. konferencia keretében pedig egy külön szimpozium foglalkozik a koordinációs kémia ipari alkalmazásának elveivel. A koordinációs kémia gyakorlati alkalmazásának igénye indította a Magyar Kémikusok Egyesülete Komplexkémiai Szakcsoportját és a MTA Koordinációs Kémiai Munkabizottságát arra, hogy az 1972-ben sorra kerülő VII. Komplexkémiai Kollokvium tárgyául a komplexkémia gyakorlati alkalmazásait válassza.

E sorozatban a koordinációs kémia gyakorlati alkalmazásainak néhány, legfontosabbnak tűnő alkalmazásával foglalkozunk. E bevezető közlemény pedig azokat az elveket kívánja összefoglalni, melyeket a gyakorlati alkalmazásokkal kapcsolatban követnünk kell.

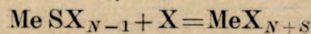
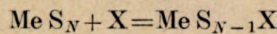
A koordinációs kémia gyakorlati jelentősége közvetlenül következik egyrészt abból, hogy a legtöbb gyakorlatilag is fontos kémiai rendszerben számos fémion és komplexképző ligandum jelenlétével kell számolni, másrészt pedig abból, hogy a különböző esetlegesen jelenlevő vagy tudatosan alkalmazott komplexeknek különböző sajátosságával reakcióival kell az adott rendszerekben számolni. Az elméleti és kísérleti vizsgálatok két kérdés megválaszolására irányulnak:

1. Milyen összetételű komplexek képződésével kell az adott rendszerben számolni és a különböző komplexek milyen mennyiségben vannak jelen;
2. Mi a fizikai és kémiai tulajdonsága a különböző komplexeknek, illetve hogyan módosul a fém-

ionok és ligandumok fizikai és kémiai sajátása a komplexképződés következtében. Erre a két kérdésre csak a komplexegyensúlyok beható tanulmányozása, a felmerülő reakciókinetikai, valamint a különböző molekulaszervezeti problémák megoldásával válaszolhatunk.

Komplex egyensúlyok oldatokban

Ákár vizet, akár egyéb oldószert, vagy oldószerelegyet alkalmazunk, a fémionok nem szabad állapotban vannak jelen, hanem azokhoz vagy oldószermolekulák, vagy anionok, vagy pedig egyéb ligandumok kapcsolódnak. A legegyszerűbb esetben az adott fémionhoz a maximális koordinációs számnak megfelelő számban és a geometriai konfigurációnak megfelelő elrendezésben, csak az oldószermolekulák kapcsolódnak és egy másik ligandum koncentrációjának fokozatos növelésével az oldószermolekulákat e ligandum molekulái helyettesítik a koordinációs szférában:



(Me a fémiont, S az oldószermolekulát, X a ligandumot, N a maximális koordinációs számot jelöli, az elektromos töltéseket az egyszerűség kedvéért nem tüntettük fel). E lépcsőzetes komplex egyensúlyokhoz rendelhető állandók meghatározására ma már megbízható kísérleti módszerekkel és számítási eljárásokkal rendelkezünk. Ezzel kapcsolatban néhány összefoglaló könyvre [3–5] és az ott felsorolt irodalomra utalunk.

Mint az előbbi egyensúlyokból kitűnik, tulajdonképpen még a legegyszerűbb esetben is egyes ligandumkomplexek képződnek, hiszen a koordinációs helyeket nem egyféle ligandumok foglalják el. Abban az esetben pedig, ha a rendszer többféle ligandumot is tartalmaz, még bonyolultabb összetételű egyes ligandumkomplexek is képződhetnek. Az egymagvú komplexek mellett lehetőség nyílik többmagvú komplexek képződésére is. Ekkor valamely ligandum hídként kapcsolja össze a fémionokat.

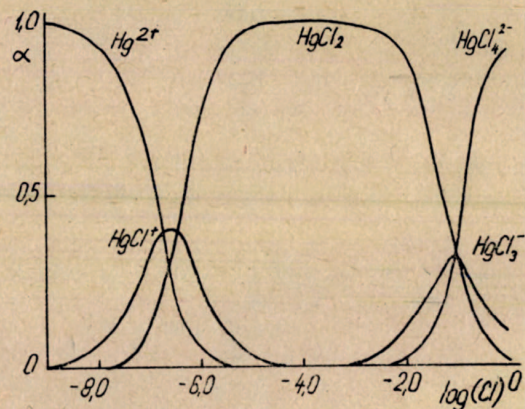
A ligandumok többsége gyenge bázis, ezért a közeg hidrogénionkoncentrációja jelentősen befolyásolja a komplex egyensúlyokat. Abban az esetben, ha a ligandum több funkciós csoportot tartalmaz, gyűrűs szerkezetek kialakulására, illetve protonált komplexek képződésére nyílik lehetőség. Számos vizsgálat egyértelműen bizonyítja, hogy a koordinatíven telített komplexek — különösen a komplex kationok — képesek további semleges vagy töltött ligandummal reagálni: külső szféra típusú komplexek képződnek. E vázlatos felsorolásból látható, hogy milyen változatos összetételű és szerkezetű komplexek képződhetnek, még a viszonylag egyszerű, egy-két különböző fémion és ligandumot tartalmazó rendszerek esetében is. A ligandumok önmagukban is rendkívül változatosak lehetnek, eddig közel 2000 különböző ligandum komplexképző sajátosságát vizsgálták meg.

Az elmúlt negyedszázad során rendkívül sok egyensúlyi vizsgálatot végeztek és ennek eredményeképpen százezres nagyságrendben állnak rendelkezésünkre termodinamikai adatok. Ezek legteljesebb összefoglalását a „Stability Constants” 1964-ben megjelent második kiadása [7] és az ehhez csatlakozó 1971-ben megjelent pótkötet [8] nyújtja.

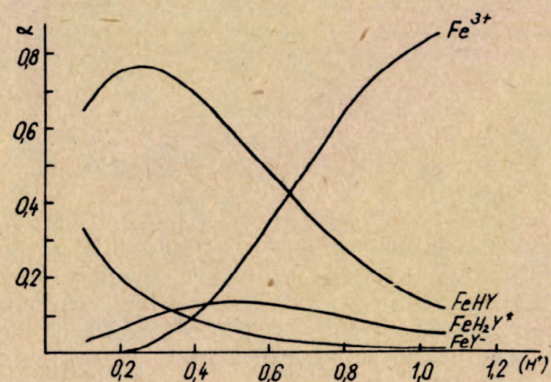
Sajnos nem mindegyik adat tekinthető megbízhatónak, így csak igen alapos kritikai elemzés [9] után célszerű az egyensúlyi adatok felhasználásával számításokat végezni arra vonatkozóan, hogy az adott rendszerben milyen komplexek és milyen koncentrációban léteznek. Anélkül, hogy a stabilitási állandók meghatározásának a részleteivel, valamint a kritikai értékelés szempontjával foglalkoznánk, bemutatjuk a különböző típusú komplexek esetében alkalmazható eloszlási diagramokat, melyek egyszerűen szerkeszthetők a stabilitási adatok felhasználásával (1., 2., 3. és 4. ábra).

Ezek a koncentrációeloszlási diagramok szolgálhatnak minden további megfontolás alapjául. Hangsúlyoznunk kell azonban, hogy ezek csak akkor tekinthetők helyeseknek, ha azok a stabilitási állandók, melyek felhasználásával készültek, valóban megbízható értékek.

A stabilitási állandók megbecsülésére illetve a viszonylagos stabilitások hozzávetőleges megállapítására, néhány szabályszerűség alapján akkor

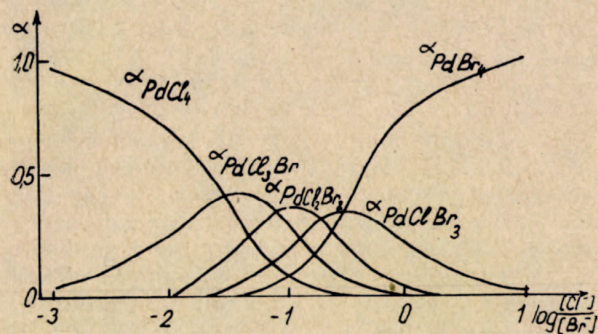


1. ábra. A szukcesszív komplexek móltörtje, mint a szabad ligandum koncentrációfüggvénye az Hg^{2+} — Cl^- rendszerben [10]

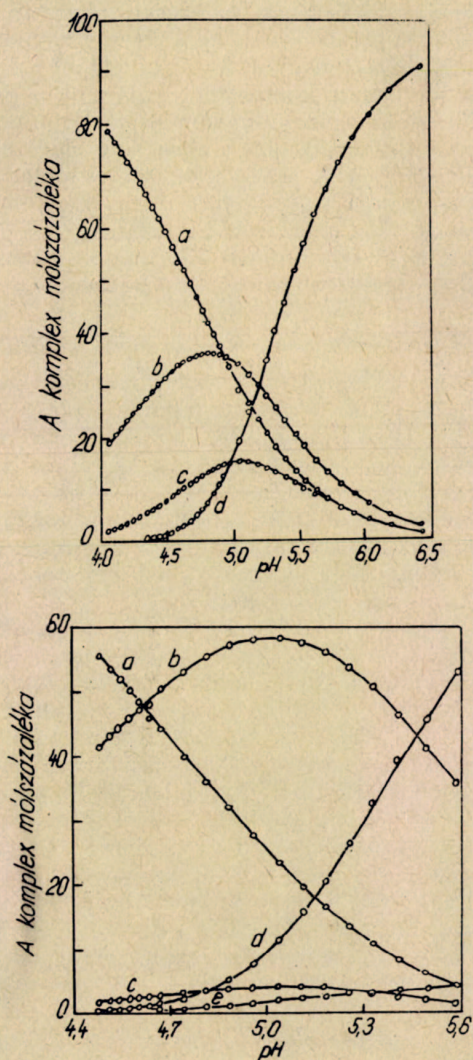


2. ábra. A különböző komplexek móltörtje a hidrogénion-koncentráció függvényében a Fe^{3+} —EDTA rendszerben [11]

is lehetőségünk nyílik, ha egy-egy adott rendszer esetében nem végeztek méréseket, illetve e szabályszerűségeket arra is felhasználhatjuk, hogy az irodalomban közölt stabilitási állandók helyességét



3. ábra. A vegyes ligandum komplexek móltörtje, mint a két ligandum koncentrációja hányadosának függvénye a $Pd^{2+}-Cl^- - Br^-$ rendszerben [12]



4. ábra. A különböző komplexek eloszlása a pH függvényében a $Cu^{2+}-2,7$ -diamino-szuberinsav (DAS) rendszerben

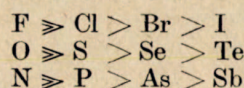
a 4,0 és 6,5; b 4,4 és 5,6 pH tartományban [13]. $TCu = 5 \cdot 10^{-4}$ M; $TDAS = 5,034 \cdot 10^{-4}$ M a $-Cu^{2+}$; b $Cu^+ LRLH$; c $Cu^+ LRLCu^+$; d $(CuLRL)_2$; e $Cu(LRLH)_2$. R jelzi a ligandum vázát, L pedig egy donoresoport párt (amino és karboxil) szimbolizál

ellenőrizzük. A vonatkozó összefüggések közül csak a legfontosabbakat ismertetjük:

1. Abban az esetben, ha a kötés jelentős mértékben ionos (a központi ion és a ligandum elektronegativitása közötti különbség jelentős), akkor annál nagyobb a komplex stabilitása minél kisebb az ionok sugara és minél nagyobb azok töltése.

2. Az átmeneti fémek komplexeinek stabilitási állandói általában a következő sorrend szerint változnak: $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} \leq Cu^{2+} > Zn^{2+}$. Sok esetben lineáris összefüggés található a szukcesszív stabilitási állandók és a felsorolt fémionok ionizációs potenciáljai között. Minden ilyen összehasonlítás során figyelembe kell azonban venni a különböző fémionok komplexeinek konfigurációjában mutatkozó különbségeket.

3. A fémionok egy része (kevésbé polarizálható ionok) a periódusos rendszer első sorában elhelyezkedő elemekből származtatható donor atomokkal sokkal stabilisabb komplexet képeznek, mint az egyéb donor atomokkal:



Könnyen polarizálható központi ionok esetében a helyzet éppen fordított.

4. Az anionok közül a perklorát- és a nitrát-ion képezik a legkevésbé stabilis komplexeket a különböző fémionokkal. Ez a megállapítás azonban nem érvényes a külső szféra típusú komplexek esetében.

5. A több funkciós csoportot tartalmazó ligandumok komplexei (kelát komplexek) stabilisabbak mint a megfelelő egyfogó ligandumok komplexei. Az öttagú kelátgyűrű a legstabilisabb, négytagú gyűrű csak kivételes esetben képződik, a hétnél nagyobb tagszámú gyűrűk stabilitása igen csekély: a keláthatás elhanyagolhatóvá válik.

6. Hasonló szerkezetű ligandumok esetében az esetek többségében lineáris összefüggés található a ligandum savi-disszociációs állandója és a komplex stabilitási állandó között.

7. Az általános stabilitási összefüggések alól akkor várhatunk eltérést, azaz specifikus komplexképzési reakcióra akkor számíthatunk, ha:

a) a központi ionnak részben betöltött elektronhéja van és a ligandum és a fémion orbitáljai között jelentős átfedés következhet be;

b) a többfogó ligandum funkciós csoportjainak elhelyezkedése igen pontosan megfelel akár a lezárt héjú központi ion számára is. A legutóbbi időben a kutatások éppen ilyen ligandumok előállítására vezettek és azokat, mivel a központi fémion szinte teljesen be van ágyazva a speciális felépítésű ligandum funkciós csoportjai közé, kriptátoknak nevezik.

8. Vegyes ligandum komplexek képződése esetén leggyakrabban az a szabályszerűség érvényesül, hogy annál nagyobb a vegyes ligandum komplex stabilitása, minél nagyobb a megfelelő törzskomplexek stabilitási állandója közötti különbség.

9. Vegyes ligandum komplexek képződése esetén gyakran észlelhető specifikus komplexképződési reakció, de az egyes rendszerekre vonatkozó beható

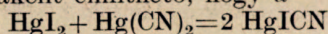
vizsgálat nélkül ezeket előre megjósolni ma még nem lehet.

10. A közeg dielektromos állandójának csökkenésével jelentősen nő a stabilitási állandó értéke.

A komplexképződési reakciók kinetikája

A termodinamikai stabilitási állandók természetesen csak az egyensúlyra vonatkoznak, de semmit nem mondanak tekintetben, hogy az adott komplexképződési folyamat mennyi idő alatt játszódik le. A komplexképződési reakciók általában igen gyorsak, de néhány fémion esetében a reakciók lassan, vagy éppenséggel rendkívül lassan mennek végbe [14]. Ezek az ún. inert fémionok, melyeknek legjellegzetesebb képviselői a Cr(III), Co(III), és kisebb mértékben a Ni(II). A koordinációs szférában végbemenő reakciók sebessége nemcsak a központi iontól, hanem a ligandumtól is függ. Így pl. bár a vas(II) reakciói igen gyorsak, a trisz-fenantrolin-vas(II)-komplex koordinációs szférájában bekövetkező változások oly lassúak, hogy a komplex optikai izomerekre bontható.

A komplexképződési reakció sebessége függ az oldószertől és a jelenlevő különböző ligandumoktól is. Példaként említhető, hogy a



reakció vizes oldatban rendkívül gyorsan, dioxánban pedig klasszikus módszerekkel követhető sebességgel játszódik le [15]. Egyes esetekben egészen váratlan katalitikus hatások jelentkeznek. Pl. a karbonát, illetve hidrogénkarbonát ion jelentősen megnöveli a króm(III) tiocianáttal képezett komplexek képződésének sebességét [16]. Ennek az az oka, hogy a karbonáto komplex képződéséhez a hexa-akva-króm(III) ionból nem szükséges a Cr-O kötés elhasadása és az ezért gyorsan végbemegy. A karbonáton viszont fellazítja az egyéb Cr-O kötések és ezáltal megnöveli az egyéb ligandumok beépülésének sebességét.

A komplexképződési reakciók sebessége jelentősen függ a közeg hidrogénion-koncentrációjától. Általános szabályként megállapítható, hogy a pH növekedésével nő a komplexképződési reakció sebessége.

Mivel a komplexképződési reakciók sebessége függ a központi ion oxidációs számától, a redoxi hatások ugyancsak jelentősen befolyásolhatják a komplexképződési reakciók sebességét. Például a króm(III) komplexek képződésének sebessége jelentősen megnövelhető kis mennyiségű króm(II)-vel, mert a kromo ionok gyorsan reagálnak a ligandumokkal és a króm(III)-mal való oxidációjuk a megfelelő króm(III) komplex képződéséhez és a króm(II) regenerálódásához vezet.

A komplexképződés hatása a különböző fizikai és kémiai tulajdonságokra

Az elektromos töltés megváltozásának következményei

A komplexképződés során a központi ion és a ligandum töltésétől, valamint a komplex összetételétől függően pozitív, vagy negatív töltésű vagy pedig elektromosan semleges komplexek kelet-

kezhetnek. Az elektromosan semleges komplexek képződése azt eredményezi, hogy az oldékonyság nagy dielektromos állandójú közegben csökken, kicsiny dielektromos állandójú közegben pedig nő. Lényegében ez az alapja valamennyi oldószeres extrakciós elválasztásnak is. A töltés megváltozása tükröződik az ioncserélő anyagokkal való kölcsönhatás megváltozásában is, ez nyújt lehetőséget a komplexek ioncserélő gyanta segítségével történő szétválasztására.

A szukcesszív komplexképződés során fokozatosan változhat az elektromos töltés és a komplexek sorozata egy izoelektromos ponttal jellemezhető, amely azt a szabadligandum-koncentrációt jelenti, amelynél a negatív és pozitív töltésű komplexek súlyozott koncentrációja éppen egyenlő [17]. Vizes oldatban az izoelektromos ponton a legkisebb az oldékonyság értéke.

Különösen kicsiny vízdoldékonyságot mutatnak azok a komplexek, amelyekben a szerves ligandum funkciós csoportjainak töltése éppen kompenzálja a fémion töltését és a szerves ligandumnak a komplexképzésben részt nem vevő része hidrofób sajátosságú. Ezért nagyon kicsiny például a különböző ftalo-cianin komplexek, valamint a Schiff-bázisok komplexeinek oldékonysága. Ilyen esetekben azáltal érhetjük el a vízben való oldékonyság megnövekedését, ha a kérdéses szerves molekulába (pl. ftalo-cianin, vagy szalicil-aldehid) a komplexképzésben részt nem vevő, ionizálható csoportot viszünk be. A szulfonált ftalo-cianinok viszonylag jól oldódó fémkomplexeket képeznek.

A komplexképződés elektrokémiai hatásai

A komplexképződés minden esetben negatív irányba tolja el a fémionok félhullám potenciálját és a különböző ligandumok hatására bekövetkező változások lehetőséget adnak a legváltozatosabb polarográfiás meghatározásokra. Változó vegyértékű fémionok esetében, attól függően, hogy a magasabb vagy alacsonyabb oxidációs állapotú ion képezi a stabilisabb komplexet, a redoxi potenciál növekedhet vagy csökkenhet.

Fémkomplexek elektrolízisekor nemcsak a komplex disszociációjából származó fémionok, hanem maga a komplex ion is redukálódhat a katódon. Az elektrolitikus fémbevonáskor rendkívül fontos szerepet játszanak a különböző fémkomplexek. Noha számos amino-polikarbonsavat ajánlottak különböző galvanizáló fürdőkben való alkalmazásra, még ma is a cianid ion a leggyakrabban alkalmazott komplexképző szer. Ennek elsősorban az az oka, hogy a különböző amino-polikarbonsavak drágábbak, mint a kálium-cianid. Valószínű azonban, hogy az elektrolitos fémbevonásban is egyre nagyobb szerepet játszanak majd a különböző komplexképző anyagok.

A komplexképződés hatása a központi ion és a ligandum kémiai és biológiai tulajdonságaira

A komplexképződés természetesen jelentősen befolyásolhatja mind a fémion, mind pedig a ligandum kémiai viselkedését [18, 19]. Ez tükröződhet

a különböző reakciók sebességének csökkenésében vagy növekedésében, a reakciók irányának megváltozásában, a katalitikus sajátságokban bekövetkező minőségi és mennyiségi változásokban. E kémiai változások okozzák a különböző fémkomplexek biológiai hatását is. E sorozat több közleménye [20]–[22] foglalkozik a komplexképződés hatására a reakcióképességben bekövetkező változásokkal így e kérdéssel itt nem foglalkozunk, mindössze annak összefoglalására szorítkozunk, hogy milyen tényezőknek köszönhető a reaktivitásában bekövetkező változás:

a) A komplexképződés következtében megváltozhat a különböző reakciók elektromos töltése és ezáltal a közöttük ható elektrosztatikus vonzó, illetve taszító erő.

b) A komplexképződés hatására megváltozik mind a központi ion, mind a ligandum elektroneloszlása, ami tükröződhet a különböző reakciók való reakciók sebességében.

c) A komplexképződés hatására a koordinációs szférában térbeli közelségben kerülhetnek különböző reaktív csoportok. Ez az alapja a különböző makrociklusos komplexek képződésének.

d) A komplexképződés hatására a ligandum egyes reaktív csoportjainak reakcióképessége a reakciók szemben lecsökken, míg a komplexképződésben részt nem vevő csoportok reakcióképessége csak kisebb mértékben változik (növekszik vagy csökken). Ez a hatás lehet forrása a különböző szelektív reakcióknak.

e) A komplexképződés előfeltétele lehet egyes esetekben az elektronátviteli reakcióknak. A különböző fémkomplexek közötti redoxi reakciók sebessége jelentősen függ a koordinációs szférában ülő ligandumok szerkezetétől.

Mind ezek az effektusok igen bonyolultan jelentkeznek a fémionok, illetve fémkomplexek katalitikus és biológiai hatásaiban. Ezekkel a problémákkal kapcsolatban néhány monográfiára és e sorozat közleményeire utalunk.

Szekvesztrálás

A szekvesztrálás az a művelet, amellyel valamely fémion kedvezőtlen hatását alkalmasan megválasztott komplexképző anyag segítségével új fázis képződése és elválasztása nélkül küszöböljük ki [23]. Lényegében tehát a szekvesztrálás az analitikai kémiában alkalmazott maszkírozás ipari megfelelője. E meghatározásból következik, hogy a szekvesztrálás nem kezelhető teljesen általánosan, hiszen valamely tulajdonság bizonyos szempontból kedvező, más szempontból pedig kedvezőtlen lehet. Továbbmenően, egy komplexképző anyag hatására az egyik szempontból kedvezőtlen tulajdonság csökkenhet, más szempontból kedvezőtlen pedig előtérbe kerülhet.

A szekvesztrálás talán a leggyakrabban és egyik legnagyobb jelentőségű alkalmazott koordinációs kémiai művelet. Szinte alig van olyan kémiai iparág, melyben valamilyen módon ne merülne fel szekvesztrálással megoldható probléma. A legrégibbi és tulajdonképpen jelenleg is a legnagyobb jelentőségű szekvesztrálási művelet a víz lágyí-

tása. Ezzel a kérdéssel már csak azért is érdemes kisse részletesebben foglalkozni, mert kitűnik, hogy a koordinációs kémia ipari alkalmazásával kapcsolatban milyen sokrétű — tudományos, gazdasági és ökológiai — vizsgálódást kell végezni.

Korábban a víz keménységének csökkentésére különböző foszfátokat és polifoszfátokat alkalmaztak, melyek a kalcium- és magnézium-ionokkal stabilis komplexeket képeznek. A detergensok terhódításával rendkívüli mértékben megnőtt a foszfátok gyártása. Egvedül az Egyesült Államokban éventént 2,5 milliárd font foszfátot használnak fel detergensok alkotórészeként. A különböző aminosavak előállítására és tulajdonságainak megismerése természetesen felvetette azt a lehetőséget, hogy azokat detergensokban alkalmazzák, mert komplexképző hatásuk lényegesen meghaladja a polifoszfátokét. Az aminosavak előállítását azonban megakadályozta előállításuk költséges volta. 1965-ben azonban *Singernek* sikerült egy új eljárást kidolgoznia az aminosavak előállítására, melyben a drága nátrium-cianidot a sokkal olcsóbb, és az akril-nitril gyártásában nagy mennyiségben melléktermékként keletkező hidrogén-cianid helyettesíti [24]. Így a nitrilo-triacetsav ára jelentősen csökkenthető volt és a detergensok alkotó részeként való alkalmazása gazdaságossá vált. Időközben az is kiderült, hogy a különböző mosószerekkel végülis a természetes vizekbe kerülő foszfátok jelentős mértékben megváltoztatják az ott kialakult biológiai egyensúlyt. Az algák rendkívüli mértékben elszaporodnak, olyannyira, hogy elvonják az oxigént a halak elől, ami azután a halállomány nagyfokú pusztulására vezethet [24]. Emiatt az utóbbi néhány évben a polifoszfátokat, mint a detergensok alkotó részét, jelentősen kiszorította a nitrilo-triacetsav. Meg kell azonban említenünk, hogy 1970-ben egyes vizsgálatok azt mutatták, hogy a nitrilo-triacetsav egyes fémkomplexei súlyos károsodást okozhatnak az állati szervezetekben [25]. Ez felvetette, hogy a nitrilo-triacetsavat nem alkalmazhatják a továbbiakban detergensok alkotórészeként, de a legújabb vizsgálatok szerint a nitrilo-triacetsav komplexeként, abban a koncentrációban, amelyben egyáltalán bekerülhetnek a szervezetekbe, nincsen káros hatása. Az aminosavak nem szaporodhatnak fel a természetes vizekben nagy mennyiségben, mert az élő szervezetek teljesen lebontják őket anyagcseréjük során.

A szekvesztrálás egyéb alkalmazásait illetően monográfiákra utalunk [1, 2], [23]. Azt azonban nyomatékkal hangsúlyoznunk kell, hogy a különböző komplexképző szerek (pl. aminosavak) hatására nem szükségképpen és nem minden esetben következik be a fémionok katalitikus hatásának csökkenése. A különböző aminosavakat kiterjedten alkalmazzák pl. az élelmiszeriparban a nem kívánatos autoxidációs folyamatok meggátlására. Az alaposabb vizsgálatok azt mutatták, hogy bizonyos aminosav-fémkomplexek nagyobb katalitikus hatással bírhatnak mint a fémionok akva-komplexei. A különböző polimerek előállításában használt katalizátorokban

pedig éppenséggel az amino-polikarbonsav-fém-komplexek tekinthetők az aktív katalizátoroknak. Bizonyos aldehid kondenzációs gyanták előállításakor megfigyelték, hogy a nyersanyagokból, illetve a szerkezeti anyagokból származó vas(III)-, illetve alumínium(III)-ionok hatására nem kívánatos tulajdonságú termékek keletkeznek. Kálium-fluoriddal azonban a hatás kivédhető, sőt az alumínium- és a fluorid-ionok együttes jelenlétében előállított gyantáknak jobb tulajdonsága volt, mint a fém-ionokat nem tartalmazó reakcióelegyek esetén [26]. Nyilvánvaló, hogy a nem kívánatos katalitikus hatás kiküszöbölése céljából csak beható vizsgálat alapján javasolható valamely komplexképző anyag alkalmazása.

IRODALOM

- [1] *Martell, A. E.—Calvin, M.*: Chemistry of the Metal Chelate Compounds, Prentice Hall, 1952.
 [2] *Chaberek, S.—Martell, A. E.*: Organic Sequestering Agents, Wiley, 1959.
 [3] *Rossotti, F. J. C.—Rossotti, H. S.*: The Determination of Stability Constants, McGraw Hill, 1961.
 [4] *Schläfer, H. L.*: Komplexbildung in Lösung, Springer, 1961.
 [5] *Beck M.*: Komplexegegyensúlyok kémiája, Akadémiai Kiadó, 1965.
 [6] *Beck, M. T.*: Chemistry of Complex Equilibria, Akadémiai Kiadó, Van Nostrand, 1970.
 [7] *Sillén, L. G.—Martell, A. E.*: Stability Constants of Metal-ion Complexes, The Chemical Society, 1964.
 [8] *Sillén, L. G.—Martell, A. E.*: Stability Constants, Supplement, The Chemical Society, 1971.
 [9] *Beck, M. T.*: Pure Appl. Chem. sajtó alatt.
 [10] *Sillén, L. G.*: Acta Chem. Scand. 3, 359 (1949).
 [11] *Beck, M. T.—Görög, S.*: Acta Chim. Hung. 22, 159 (1960).
 [12] *Srivastava, S. C.—Newman, L.*: Inorg. Chem. 5, 1506 (1966).
 [13] *Hawkins, C. J.—Perrin, D. D.*: Inorg. Chem. 2, 839 (1963).
 [14] *Basolo, F.—Pearson, R. G.*: Mechanism of Inorganic Reactions Wiley, 1967.
 [15] *Beck, M. T.—Gaizer, F.*: J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 1755 (1964).

- [16] *Bazsa, Gy.—Nikolasev, V.—Beck, M. T.*: Proceedings of the 3rd Conference on Coordination Chemistry 13. old. Smolenice, 1971.
 [17] *Beck, M. T.*: Acta Chim. Hung. 4, 227 (1954).
 [18] *Jones, M. M.*: Ligand Reactivity and Catalysis, Academic Press 1968.
 [19] *Beck M.*: Kémiai Közlemények 30, 43 (1968).
 [20] *Deák Gy.*: Magyar Kémikusok Lapja, 27, 237 (1972).
 [21] *Vizi, A.—Markó L.*: Magyar Kémikusok Lapja 27 253 (1972)
 [22] *Görög S.—Beck M.*: Magyar Kémikusok Lapja 27 260 (1972).
 [23] *Smith, R. L.*: The Sequestration of Metals, Chapman Hall, 1959.
 [24] Chem. Eng. News. 1970. Szeptember 14. 50. old.
 [25] Chem. Eng. News. 1971. január 4. 15. old.
 [26] *Csonka L.—Balázs J.—Beck M.—Sipos S.—Szántó F.*: C 08 g 5/18 sz. Magyar Szabadalom.



Beck Mihály (1929–2017)

Beck Mihály 1929. november 14-én született Szőregen. Kutatásait a Szegedi Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékén működő MTA Reakciókinetikai Tanszéki Kutatócsoportban kezdte Szabó Zoltán professzor irányításával a reakciókinetika és a koordinációs kémia területén.

1957-ben egyetemi doktori címet szerzett. Ugyanebben az évben megszerezte a kémiai tudományok kandidátusa fokozatot is, 1963-ban pedig a kémiai tudomány doktora lett. 1973-ban a Magyar Tudományos Akadémia levelező, 1979-ben rendes tagjává választották. 1965-ben a József Attila Tudományegyetemen lett címzetes egyetemi tanár. 1968-ban nevezték ki a Kossuth Lajos Tudományegyetem Fizikai Kémiai Tanszékének professzorává – a tanszékot 1990-ig vezette.

Oktató- és kutatómunkája Debrecenben teljesedett ki. Több módszert is kidolgozott komplex vegyületek egyensúlyi állandójának meghatározására, és felderítette a rendhagyó koncentrációeloszlások kémiai okait. Kimutatta a fémkomplexek meghatározó szerepét a prebiotikus kémiai fejlődésben. Jelentős felismerése volt a nagy amplitúdójú pH-oszcilláció

jelensége. Behatóan tanulmányozta a kémiai átalakulások mikrohullámú aktiválását. Szerves vegyületek elektromos külső hatására bekövetkező átalakításával (köztük a szenedes folyamatával) és a fullerének szintézisével is foglalkozott.

Tudósi pályája során mindvégig az újat, a tudományosan érdekeset, a műszakilag hasznosat kutatta. Így vált a komplexkémiai kutatások nemzetközileg legismertebb hazai képviselőjévé. A komplexképződés egyensúlyi és számítási módszereiről írt *Komplex egyensúlyok kémiája* c. könyve, majd annak angol és orosz nyelvű kiadása generációk számára nyújtott és nyújt ma is bevezetést és eligazítást e kérdésekben. Kezdeményezte azokat a homogén katalitikus vizsgálatokat, melyek az addig lehetetlennek tartott vizes közegű fémorganikus kémia és katalízis kialakulásához vezettek. Az első között kezdett az ún. egzotikus reakciókinetikai jelenségek kutatásába, és nevelt maga körül egy olyan kémikusgenerációt, amelynek közül ma már többen e terület nemzetközileg elismert művelői.