# Kémiai Közlemények

55 kötet 1-2

Főszerkesztő
Beck Mihály

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1981

*KEKOAS 55(1—2) 1—276 (1981)*

# KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

55. KÖTET 1—2. SZÁM

Főszerkesztő:
BECK MIHÁLY

Szerkesztő:
CSÁKVÁRI BÉLA

A szerkesztő bizottság tagjai:
HARDY GYULA, HOLLÓ JÁNOS, LENGYEL BÉLA,
PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA, SZABÓ ZOLTÁN,
SZÁNTAY CSABA, TÜDŐS FERENC, VAS KÁROLY

A Kémiai Közlemények változó terjedelmű füzetekben jelenik meg. Egy kötet általában négy füzetből áll. Évente általában két kötet kerül kiadásra.

A folyóiratban a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályán, bizottságaiban és munkabizottságaiban, ill. akadémiai rendezvényeken elhangzott kémiai előadások, továbbá egy-egy tudományág újabb eredményeit kritikailag összefoglaló értekezések, az Osztály és bizottságai munkájáról szóló beszámolók és értékelések, egy-egy intézmény kutatómunkájáról szóló összefoglaló ismertetések, könyvbírálatok stb. kerülnek közlésre.

A kéziratokat a 48. kötet 277—278. oldalán közölt Tájékoztató szerint elkészítve, valamint 5—15 soros magyar és angol nyelvű összefoglalással ellátva CSÁKVÁRI BÉLA, Budapest VIII., Múzeum körút 6—8. címre (postai küldemény esetén: 1445 Bp. 8. Pf. 323) kell beküldeni.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára kötetenként 100 forint. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (1363 Budapest V., Alkotmány u. 21. — Pénzforgalmi jelzőszám: 215—11488), külföldi megrendelések a „Kultúra" Külkereskedelmi Vállalat (1389 Budapest, Fő utca 32. — Pénzforgalmi jelzőszám: 218—10990) útján eszközölhetők.

*Kémiai Közlemények 55. kötet 1981 p. 1—12*

## *ELŐADÁSOK*

# A KOORDINÁCIÓS KÉMIA FELHASZNÁLÁSA AZ IPARBAN, MEZŐGAZDASÁGBAN ÉS AZ ORVOSTUDOMÁNYBAN*

N. M. ZSAVORONKOV

(*SZUTA Általános és Szervetlen Kémiai Intézete, Moszkva*)

Érkezett 1979. október 26-án

A koordinációs vegyületek kémiájának fejlődése együtt jár eredményeinek az iparban, a mezőgazdaságban és az orvostudományban történő hatékony felhasználásával. Elegendő annyit mondani, hogy a koordinációs vegyületek kémiája nélkül napjainkban aligha lehetne elképzelni sok technológiai folyamatot a vegyi, petrolkémiai, gyógyszer-, élelmiszer- és textiliparban, valamint a színes-, ritka- és radioaktív fémiparban.

A koordinációs vegyületek kémiájának sikerei rendkívül lényegesek, lehetőségei pedig gyakorlatilag határtalanok. A Mengyelejev-féle periódusos rendszer elemeinek többsége kisebb vagy nagyobb mértékben képes komplexek képzésére. Ha pedig tekintetbe vesszük, hogy a ligandumok szerepét mind szervetlen, mind pedig szerves jellegű atomok, molekulák vagy ionok is betölthetik, a makromolekulákat is beleértve — akkor világossá válik, hogy a komplex vegyületek száma és tulajdonságaik sokfélesége gyakorlatilag végtelen. A koordinációs vegyületek kémiájának határtalan változatossága lehetővé teszi, hogy új módon határozzuk meg helyét a kémiai tudományban.

A kémia a fejlődés folyamán mélyreható differenciálódáson ment keresztül, s egyúttal különvált számos önálló területe: a szerves, a szervetlen, a fizikai, az analitikai kémia stb.

Korunkban a kémiai tudomány állandó differenciálódásával együtt a kémia különféle területei integrálódásának folyamata is végbemegy éppen a koordinációs elmélet alapján. Emellett a koordinációs vegyületek kémiájának és a kémiai tudomány más területeinek összefonódását mindegyikük új sikerei kísérik (lásd: [1, 2]).

A koordinációs kémia területén végzett kutatások egyik fő eredménye az, hogy a koordinációs vegyületek szerkezetére, reakcióképességére és a ligandok kölcsönös befolyásának törvényszerűségeire vonatkozó elméletek alapján a fémek kinyerésének új módszereit dolgozták ki, amelyek a nemes, ritka, és radioaktív elemek gyártása ipari módszereinek alapját képezték. Ezen eredmények

* A Magyar Tudományos Akadémián 1979. májusában elhangzott előadás.

mögött nagy kémikus-kollektívák megfeszített és céltudatos munkája és a koordinációs vegyületek kémiája fejlődésének gazdag története rejlik.

I. I. CSERNYAJEV, a kiváló szovjet kémikus ezt írta: „A modern kémia egész fejlődése, a szerves kémiát is beleértve, attól függ, miként értelmezzük a komplex vegyületek kémiáját" [3]. E tétel jelentőségét nehéz túlbecsülni. A koordinációs vegyületek kémiája, mint a kémiai tudomány önálló területe, a kémia valamennyi területének érintkezési pontján van. Keletkezése új, fontos szakasz volt a kémia fejlődésében, mivel a koordináció jelenségének felfedezése a kémiai kötés természetébe való mélyebb betekintést jelentett. A szervetlen kémia, amelynek méhében az 1893-ban A. WERNER, a kiváló svájci kémikus által megalkotott koordinációs elmélet megszületett, nem volt kész ennek befogadására. A. WERNER elmélete, amely a kémiai kötés fogalma terén a koordinációs számot (nem pedig a vegyértéket) részesítette előnyben és megszilárdította a sztereokémia helyét a szervetlen kémiában — jóval megelőzte korát.

WERNER elméletének a szervetlen kémiát forradalmasító jelentőségét elsőként L. A. CSUGAJEV, a széles tudományos látókörű természetkutató ismerte fel és értékelte érdeme szerint, aki csodálatos kísérletező tehetségével tűnt ki. CSUGAJEV, miután 1904-ben elkezdte a komplex vegyületek kutatását, olyan adalékkal gazdagította ezt az új területet, amely döntő fontosságú volt jövőbeli fejlődése szempontjából. A Werner-féle koordinációs elméletet szervesen egyesítette A. M. BUTLEROV szerkezet-elméletével, s ezáltal előre meghatározta a ligandumok és a központi ion közti kölcsönös kapcsolat és függőség értelmezésének dialektikus megközelítését.

Hangsúlyozni kell, hogy a koordinációs kémia területén végzett kutatások különösen nagy lendületet kaptak közvetlenül a Nagy Októberi Szocialista Forradalom után, amikor már 1918 tavaszán, L. A. CSUGAJEV kezdeményezésére Szovjet-Oroszországban megalapították a Platinát és Más Nemesfémeket Tanulmányozó Intézetet. CSUGAJEV munkatársai között, akik megkezdték a nemesfémek koordinációs kémiájának intenzív kutatását, ott volt I. I. CSERNYAJEV, V. G. HLOPIN, V. V. LEBEGYINSZKIJ, N. K. PSENYICIN, A. A. GRINBERG és mások. Az Intézet 1920-tól kezdve folyóiratot adott ki „A Platinát és Más Nemesfémeket Tanulmányozó Intézet Közleményei" címmel.

KAUFFMAN professzor, a kiadványnak a koordinációs kéma fejlődésével kapcsolatos jelentőségét értékelve, ezt írta a folyóiratnak szentelt cikkében:

„A ‚Közlemények' harminckét kötete LUDWIG VAN BEETHOVEN harminckét zongoraszonátájához hasonlít. BEETHOVEN szonátái 27 éves időszak alatt (1796—1823) íródtak, amely alatt megnyilvánult BEETHOVEN ritka zeneszerzői tehetsége és tökéletesedett formaművészete. Hasonlóképpen a 'Közlemények'-nek körülbelül ugyanennyi idő alatt megjelent kötetei is a platinafémek területén végzett szovjet kutatások sikereiről tanúskodtak a polgárháború zűrzavarának éveiben való szerény kezdettől egészen a háború utáni időszakban történt teljes kifejlődésig a XX. században" [4].

CSUGAJEV munkái rendkívüli mértékben gazdagították a koordinációs vegyületek kémiáját. Felfedezte a gyűrű képződés befolyását a vegyületek stabilitására, valamint az öt- és hattagú gyűrűk legnagyobb stabilitásuk tényét (a „Csugajev-féle gyűrű szabály"-t); ő alapozta meg az analitikai kémiában a kromotof funkciós csoportokra vonatkozó tanítást, a színes szerves reagenseknek a koordinációs vegyületekben ligandumokként történő, széleskörű alkalmazásának alapján („Csugajev-reagens" — dimetilglioxim) úttörője volt a koordinációs vegyületek sztereokémiája kutatásának. Ezek csupán egyes példák L. A. CSUGAJEV sokrétű tudományos munkásságáról, amely alapul szolgált tudományos iskolájának eredményes munkájához. „CSUGAJEV és iskolája tevékenységének következtében Oroszország a koordinációs elmélet második hazája lett. A XX. század első három évtizedében talán sehol a világon nem dolgozták ki olyan sikeresen ezt az elméletet, mint a mi országunkban" [5] — ezek a szavak eléggé határozottan jellemzik CSUGAJEV iskolájának tudományos sikereit. E munkák gyakorlati fontosságát igen nagyra értékelte J. CHATT, a híres angol kémikus [6], aki ezt írta: „. . . a modern technika olyan szerkezeteinek megalkotása, mint az atomreaktorok és a rakéták, az elemek kémiájának újrakutatását tette szükségessé, hogy megtalálják a legjobb módokat ezeknek megtisztításához, és rendkívüli fizikai viszonyok között, huzamos idejű használatra alkalmas, új anyagok előállításához. Talán az sem volt véletlen, hogy az egyetlen ország, amely a húszas és a harmincas években a kémiai kutatások terén erőfeszítéseinek jelentős részét a koordinációs vegyületek kémiája kidolgozásának szentelte, egyúttal az első ország volt, amely rakétát küldött a Holdra".

A Platina Intézet megalapítása során a CSUGAJEV vezette tudóskollektíva elé a fiatal szovjet állam számára létfontosságú feladatot tűztek: dolgozzák ki a nemesfémek kinyerésének (finomításának) és elemzésének módszereit, mivel ez az arany- és platinaipar széles körű fejlesztésének alapja. Ez a feladat különösen élesen vetődött fel a platinával és kísérőivel kapcsolatban, mivel Oroszországnak — amelyre 1916-ban a világ egész platinabányászatának 95 százaléka jutott — nem volt saját feldolgozó ipara. A platina kísérőinek gyári előállítása Oroszországban ismeretlen fogalom volt.

A Csugajev—Csernyajev-féle iskola 20-as és 30-as évekbeli tevékenységének az a törekvése, hogy a tudományos munka eredményeit gyakorlatilag fel kell használni az ország népgazdaságában — világosan és gyümölcsözően nyilvánult meg a szovjet arany- és platinaipar megteremtésében.

A kitűzött feladat megoldásának kulcsát CSUGAJEV abban látta, hogy minden eszközzel fejleszteni kell a nemesfémek koordinációs kémiáját. Vezetése alatt kibontakozott a platina és kísérői kémiájának kutatása. Az új vegyületek szintézise és a képződésüket irányító törvényszerűségek feltárása lehetővé tette, hogy az ipar számára kidolgozzák a platina, a palládium, a ródium, az ozmium és a ruténium kinyerésének és finomításának eredeti módszereit. Kidolgoztuk a

platinacsoporthoz tartozó, spektrális tisztaságú fémek ipari előállításának eljárásait.

A szovjet iskolának ebben az időszakában — L. A. CSUGAJEV korai halála után (1922) I. I. CSERNYAJEV vezetésével — tevékenyen fejlődik a koordinációs elmélet. 1926-ban CSERNYAJEV felfedezte a ligandumoknak a koordinációs vegyületekben mutatott transz hatására vonatkozó törvényszerűséget — ezt róla nevezték el, és igen nagy mértékben termékenynek bizonyult.

A ligandumoknak a koordinációs vegyületekben kifejtett kölcsönhatásának elméletét továbbfejlesztették és kiszélesítették A. A. GRINBERG, J. K. SZIRKIN, M. J. GYATKINA, B. V. NYEKRASZOV, K. B. JACIMIRSZKIJ, J. A. BUSZLAJEV, V. I. NYEFEDOV, J. N. KUKUSKIN, M. A. PORAJ-KOSIC, M. B. BERSZUKER és mások munkái.

A negyvenes években a szovjet iskola, élén I. CSERNYAJEVvel, V. G. HLOPINnal, A. A. GRINBERGgel, B. V. NYIKOLSZKIJjal, tevékenyen bekapcsolódott az aktinidák koordinációs kémiájának kidolgozása és a szovjet atomipar gyakorlati feladatainak megoldásába.

A transzurán elemek koordinációs kémiájának kidolgozása országunkban azoknak az alapvető kutatásoknak köszönhető, amelyeket V. I. SZPICIN, B. P. NYIKOLSZKIJ, V. M. VDOVENKO és más szovjet kémikusok átfogó irányításával végeztek. V. I. Spicin és tanítványai nagyban járultak hozzá a heteropolivegyületek koordinációs kémiájának fejlődéséhez.

Nagymértékben gazdagította az átmeneti és transzurán fémek koordinációs kémiáját az elemorganikus vegyületek kémiájának szovjet iskolája élén A. N. NYESZMEJANOVval. A legutóbbi években az elemorganikus kémia, amelyet B. A. ARBUZOV, M. I. KABACSNYIK, A. V. KIRSZANOV munkái fejlesztettek tovább, olyan szerves foszforvegyületek skáláját mutatta be, amelyek erősen koordinálódó ligandumoknak bizonyultak a ritka-, színes-, nemes- és radioaktív fémek számára és sikeresen használhatóak hatékony extraháló szerekként. Az ezen az alapon N. M. GYATLOVA által kidolgozott vízlágyító szereket széles körben használják a technika különböző területein, az energetikától (a vízkőképződés kiküszöbölése a gőzkazánokban) és a borászattól kezdve (a borok stabilizálása céljából) egészen az olajbányászatig (az olajkutakban és a csővezetékekben való sólerakódást megelőző adalékanyagokként).

A ritka elemek koordinációs kémiájának fejlődése megbízható alapul szolgált a ritkafémipar megteremtéséhez országunkban. E területeken jelentős eredményeket értek el N. P. SZAZSIN, I. V. TANENAJEV, B. N. LASZKORIN, V. I. JEVDOKIMOV és mások.

Jelentős mértékben hozzájárult a szovjet vegyipar kialakulásához a hazai koordinációs kémiai iskola is. A koordinációs kémiának a sok tonna súlyú vegyipari termékek előállítása során történő felhasználására példaként idézhetjük a nitrogén-hidrogén keveréknek a szén-monoxidtól történő megtisztítását az ammóniaszintézis során. A harmincas évek elején a Mengyelejev Kutatóintézet-

ben a szén-monoxidnak réz(I)-ammin komplexek által történő abszorpciójának tanulmányozása során kimutatták [6], hogy alacsony hőmérsékleten (0—20 °C) az oldatban szén-monoxidammónia vegyes ligandum komplexek képződnek, amelyek magasabb hőmérsékleten (60—80 °C) elbomlanak. Részletesen tanulmányozták a szén-monoxid elnyelésének és az oldat regenerálódásának folyamatát, és kimutatták, hogy a maximális elnyelés az oldatban levő egy réz(I)-re számítva egy szén-monoxidnak felel meg. E kutatások eredményei napjainkig sem veszítették el tudományos és gyakorlati jelentőségüket, minthogy a szintetikus ammóniát e módszer felhasználásával előállító, világszerte működő gyárak kapacitását 8—9 millió tonnára becsülik [7, 8, 9].

A koordinációs kémia gyakorlati felhasználásának egyik legfontosabb területe: a komplexek katalitikus kutatása. A katalízis e viszonylag fiatal irányának fejlődését, amely teljes egészében a koordinációs vegyületek kémiája módszerein és elméletén alapul, elég gyorsan számos fontos gyakorlati eredmény jelezte: az olefinek és diének sztereospecifikus polimerizációja katalizátorainak kidolgozása telítetlen szénhidrogének szelektív hidrálásának és oxidációjának, olefinek diszproporcionálásának és sok más átalakulásnak a megvalósítása. Azok a kedvező körülmények, amelyek között a komplex-katalizált reakciók végbemennek, lehetővé teszik az energiaráfordítás minimálisra csökkentését a szintézis során, a nagyfokú szelektivitás pedig nemcsak a szénhidrogén-nyersanyaggal, hanem a reakció termékeinek szétválasztásához és a céltermék megtisztításához szükséges energiaeszközökkel való takarékoskodást is biztosítja. Mindez a katalízis tudományának alkalmazott és alapszempontjaival foglalkozó tudósok figyelmét egyaránt felkelti a lehetőségek iránt.

A katalízis ezen irányának kialakulását és fejlődését — amelynek megalapítóiul joggal tekinthetők M. G. KUCSEROV, S. FRIEDEL és J. CRAFTS — sok ország kémikusai mozdították elő fontos hozzájárulással. A Szovjetunióban nagyra értékelik MARKO professzor e területen végzett munkáit. A Szovjetunióban is aktív munka folyik ezen a téren. Többek között a telítetlen szénhidrogének hidrogénezését és izomerizálását, az olefinek és alkil-aromás vegyületek oxidációját, a szén-monoxid aktiválását, a peroxid-vegyületek különféle átalakulásait tanulmányozzák — közöttük átmenetifém-komplexek által katalizált peroxid-gyökök reakcióit.

A következőkben kissé részletesebben vizsgáljuk meg az olefinek palládiumsó-oldatokban történő oxidációját. Ennek a reakciónak valamennyi elemi lépését sikerült kvantitatív módon leírni, egyes átmeneti termékeket pedig sikerült elkülöníteni és független fizikai-kémiai módszerekkel megvizsgálni.

Az olefinek palládiumsókkal történő oxidációjával kapcsolatos kutatások megszervezéséhez a Szovjetunióban azok az eredmények szolgáltak közvetlen ösztönzőül, amelyeket a platina- és palládium-komplexek tulajdonságainak tanulmányozása során értek el. 1937-ben I. I. CSERNYAJEV és A. D. GELMAN a koordinációs kötés természetével kapcsolatban [11] olyan komplexeket tanul-

mányoztak, amelyekben ligandumként a nem poláros etilénmolekula szerepelt [10]. Megállapították, hogy az etilén a kálium-tetrakloroplatinát oldatokkal való reakciójában a Zeise-só anionja képződik:

$$PtCl_4^{2-} + C_2H_4 \rightarrow PtCl_3C_2H_4^- + Cl^- . \quad (1)$$

Kimutatták továbbá, hogy a szakirodalom adatainak megfelelően, ez az anion forraláskor elbomlik, és acetaldehid keletkezik:

$$PtCl_3C_2H_4^- + H_2O \rightarrow Pt + CH_3CHO + 2\,H^+ + 3\,Cl^- . \quad (2)$$

Ezek az eredmények arra utaltak, hogy a palládiumsók vizes oldatokba etilén által történő, régóta ismert redukciója valószínűleg szintén egy komplex — a Zeise-só palládium-analógja — átmeneti kialakulása révén megy végbe.

Annak a reakciónak a tanulmányozása, amelynek során a szimmetrikusan koordinált etilén nem szimmetrikus karbonil vegyületté alakul át — a szovjet kémikusok számára kétségtelenül elvont érdekességű probléma volt. Létezett azonban egy gyakorlati szempont is. Ha megfelelő oxidálószer segítségével regeneráljuk az eredeti komplexet, akkor katalitikus ciklus valósul meg, amelynek egyetlen eredménye az etilén oxidációja. Minthogy az etilén lényegesen olcsóbb az acetilénnél, amelynek hidratációja révén az acetaldehidet előállítják, nyilvánvaló, hogy a reakció alkalmazott szempontból is érdeklődésre tarthat számot.

Az abban az időben a koordinációs kémia területéről rendelkezésre álló adatok arra utaltak, hogy a palládiumot, nem pedig a platinát kell a katalitikus rendszernek az olefin oxidációs átalakulásáért felelős összetevőjéül választani. A palládium termodinamikai tulajdonságai (— a Pd (II)-Pd (O) rendszer alacsonyabb potenciálja) — kedvezőek, mint a platina esetében, a komplex oxidációs regenerálása szempontjából. A palládium(II)-komplexek kinetikai szempontból labilisabbak a platina(II)-komplexeknél, ami a $\pi$-komplex képződését es bomlását egyaránt megkönnyíti.

Ezen elképzelésektől vezérelve, J. K. Szirkin, I. I. Moiszejev és M. N. Vargaftyik 1957—1960 között felfedezték az olefinek oxidációjának palládium-komplexek által katalizált reakció csoportját.

Így például, a karbonsavak és az olefinek együttes oxidációja telítetlen éterek képződéséhez vezet. Az etilénnek vinilacetáttá történő átalakulása:

$$C_2H_4 + CH_3COOH + 1/2\,O_2 \xrightarrow{Pd,\ NaOCOCH_3} 3\,CH_2 = CHOCOCH_3 + H_2O \quad (3)$$

szolgált alapul a vinilacetát előállításának legperspektivikusabb módszeréhez. E folyamat ipari felhasználásának méreteit jellemzi, hogy 1975-ben az Amerikai Egyesült Államokban például majdnem az egész vinilacetátgyártás, amelynek volumene mintegy 800 ezer tonna volt, etilénből történt.

A propilén hasonló körülmények közti oxidációja lehetővé teszi az allilacetát magas hozamú (> 90%) előállítását, amelynek e módszer szerint történő gyártása egyre több országban meghonosodik (11).

Az olefineknek alkoholos közegben történő oxidációja során a megfelelő karbonilvegyületek acetáljait vagy ketáljait nyerik:

$$C_2H_4 + 2\ C_2H_5OH + 1/2\ O_2 \xrightarrow{Pd(II),\ Cu(II)} CH_3CH(OC_2H_5)_2 + H_2O \qquad (4)$$

Vizes vagy alkoholos oldatokban az olefinek simán átalakulnak karbonilvegyületekké, az etilén például acetaldehiddé:

$$C_2H_4 + 1/2\ O_2 \xrightarrow{Pd(II),\ Cu(II)} CH_3CHO \qquad (5)$$

Ezen a reakción alapul az acetaldehid előállításának modern ipari módszere. Az NSZK-ban kidolgozott technológia (Wacker-eljárás) szerint 1974-ben az egész világon 1,4 millió tonna acetaldehidet állítottak elő etilénből.

A (3)—(5)-reakciókat közös sajátosság jellemzi: a reakció termékei oxigén részvétele nélkül képződnek, a palládium-komplexnek az olefinnel való oxidációs-redukciós kölcsönhatása következtében. Az oxigén és az oxigén átvivői (leggyakrabban réz-sók) reakcióba lépnek a palládium redukált formájával, s ennek során regenerálódik az olefin szubsztrátum oxidációjáért felelős palládium komplex. A (3)—(5) reakciók megvalósulásának viszonyai között visszaszorul a szerves vegyületek oxigén általi szabadgyökös oxidációja. Az olefin oxidációjának szelektivitását alapjában véve a palládiumkomplex olefinnel történő reakciójának szelektivitása határozza meg, s eléri a 90—95%-ot — ez lényeges előny egy olyan termék előállítása, amelynek gyártása több százezer tonnára rúg.

A Szovjet Tudományos Akadémia N. Sz. Kurnakov Általános és Szervetlen Kémiai Intézetében és az M. V. Lomonoszov Moszkvai Kémiai Precíziós Technológiai Intézetben részletesen megvizsgálták a $\pi$-komplexek egyensúlyát vízben és ecetsavban, valamint az olefinek oxidációjának kinetikáját ezen oldószerekben. Sikerült megállapítani és mennyiségileg jellemezni e reakciók mechanizmusának főbb lépéseit, melyek:

A $\pi$-komplex izomerizációja $\sigma$-kötésű szerves palládiumvegyületté és ez utóbbinak heterolitikus bomlása a megfigyelhető reakció-termékekké [12].

A $\sigma$-kötésű szerves palládiumszármazékok közbenső képződésének gondolata, amely eleinte az elemorganikus kémia számos szakértőjénél nem talált elismerésre, nagyszámú szintetikus kutatást ösztönzött. A palládium szerves ligandumokkal képzett komplexeinek kémiája, amelynek e kutatások kezdetén aligha volt tíz képviselője, napjainkban rendkívül kiterjedt övezet a szervetlen és a szerves vegyületek tulajdonságaival foglalkozó területek határán. Az a lépés, amelyben a telítetlen szubsztrátum a fém-ligandum-kötésbe beékelődik.

A $\pi$-komplexek kémiájában ill. az olefinek fémkomplex-katalizált átalakulásaiban előforduló, legelterjedtebb elemi reakciók sorába tartozik.

Az olefinek és a palládium-vegyületek kölcsönhatásának kutatása során szintetikus úton előállították az első $\pi$-allil palládium-komplexet — a di-µ-klorobisz ($\pi$-allil) dipalládiumot. Ez az eredmény nemcsak a korábban kobalt-karbonilhidrideknek diénekkel való reakciójához kapott adatok értelmezéséhez nyújtott segítséget, hanem az átmeneti fémek $\pi$-komplexei kémiájának fejlődését is előmozdította. Az ilyen típusú vegyületek számos katalitikus folyamatban intermedierként szerepelnek. B. A. Dolgoploszk és A. A. Korotkov az átmeneti fémek $\pi$-allil komplexeit (ill. olyan rendszereket, amelyekben $\pi$-komplexek képződése lehetséges) a diének polimerizációját katalizátoraiként alkalmazta; ezek a vizsgálatok új lehetőségeket tártak fel az elasztomerek szintézise terén, s a sztereoreguláris poliizoprén és polibutadién kaucsukok iparának megteremtéséhez vezettek.

A polimerek kémiájának, különösen a sztereospecifikus polimerizáció folyamatainak területén elért komoly sikerek közvetlenül összefüggnek a koordinációs vegyületeknek a polimerizáció katalizátoraiként és iniciátoraiként történő felhasználásával. Ebben lényeges szerepet játszanak K. Ziegler, G. Natta és mások munkái.

Említésre érdemes, hogy a diének sztereospecifikus polimerizációja területén új jelentőséget kapnak az urán és a ritkaföldfémek koordinációs vegyületei.

Emlékeztetni szeretnék arra, hogy a fémkomplexek katalitikus hatásának vizsgálata napjainkban közvetlenül összefügg a fém—fém kötést tartalmazó komplexek kutatásával. A nemfémek fém—fém kötésű dimer koordinációs vegyületeinek I. I. Csernyajev által történt felfedezése (ezek első képviselője a Rh-acetát volt) — széles körű kutatásokat indított el. A szovjet tudósok is fontos eredményeket értek el ezen a téren: előállították a háromértékű platina fém—fém kötésű komplexeit, valamint számos ilyen típusú Rh(II)-komplexet széles körben kutatják a csere-klasztereket. Ezzel kapcsolatban F. Stone, J. Chatt, F. Cotton, R. N. Scselokov, A. V. Ablov munkáit kell megemlíteni. A fémkomplex-katalízis területe közvetlenül összefügg a koordinált ligandok reakcióinak kutatásával is. A kutatási irány, melynek alapját L. A. Csugajev vetette meg rendkívül fontos a koordinációs kémiában. Csugajev ismert amid-reakciója fokozta az érdeklődést a koordinált ligandumok reakcióképességének kutatása iránt.

Az említett eredmények eléggé világosan mutatják, hogy a nemesfémek koordinációs kémiájának szerepe napjainkban lényegesen megnövekedett. Ezt nemcsak az arany- és platinaipar szükségletei idézték elő, amelyek ma is lényegesek, hanem a nemesfémek újfajta ipari felhasználása is. Mindenekelőtt egyedülálló katalitikus tulajdonságaik iránt fokozódott nagymértéhben az érdeklődés — ezek kiemelik őket a periódusos rendszer más elemei közül. Idézünk

egy jellemző példát. A gépkocsik kipufogó gázaiban található káros termékeik által okozott légkör-szennyezés olyan katalizátorok keresésére késztetett, amelyek képesek arra, hogy a benzinnek a motorokban történő, nem teljes elégésekor keletkező termékeket „teljesen elégessék". A platinafémek ebben a tekintetben lényegében egyedülállóak.

A nemesfémeknek az iparban játszott fontos szerepe, felhasználásuk évről évre növekvő volumene a fémek ugrásszerű drágulásához vezet a világpiacon, amelyet nemcsak előállításuknak költsége idéz elő, hanem a megnövekedett kereslet és a viszonylag kis termelési volumen is. Ebből a szempontból rendkívül érdekes a platina egyik kísérőjének — a ruténiumnak a szerepe. Ez a nemesfém, amelyet K. K. KLAUSZ, a híres orosz kémikus fedezett fel 1844-ben Kazanyban és Oroszország tiszteletére ruténiumnak nevezett el, sokáig a vegyészek szűk csoportja merőben tudományos érdeklődésének tárgya volt. Viszonylag nemrég felfedezték azonban e fém oxidjainak jó elektromos vezetőképességét — s ezek ráadásul még igen ellenállóképeseknek is bizonyultak az agresszív közegekben. Jelentős gazdasági előnnyel jár, ha a klór elektrolitikus úton történő előállításánál a szénelektródok helyett használt titánelektródokat ruténiummal vonják be. Ez csupán egy vonás a ruténiumnak, mint fémnek a portréjához.

A platinafémek oxidvegyületeit a legutóbbi évtizedben széles körben használják az elektronikus iparban és az elektrotechnikában.

A platinafémek egyszerű oxidjai ill. a platinafémek és nem nemesfémek kettős oxidjai elektromos tulajdonságainak tanulmányozása az említett oxidok elektromos vezetőképességét leíró törvényszerűség felfedezésére vezetett. — Ennek lényege az, hogy az oxid elektromos vezetőképességének jellegét a megfelelő platinafém ionjának elektron-konfigurációja határozza meg, mégpedig: ha az ion $d^4$ és $d^5$ elektron-konfigurációjú akkor a platinafémek egyszerű és kettős oxidjai a fémeknél szokásos elektromos vezetőképességet mutatnak, ha pedig az ion $d^6$ és $d^8$ elektron-konfigurációjú, akkor az említett oxidok félvezetők. Az említett törvényszerűség módot nyújt az előre megszabott elektromos tulajdonságokkal rendelkező, irányított szintézisére [13].

A koordinációs kémia rendkívül fontos szerepet játszik az új típusú szervetlen anyagok létrehozása. Elegendő emlékeztetni arra, hogy a ritka-, színes-, nemes- és radioaktív fémek gyártásának alapvető hidrometallurgiai folyamatai okvetlenül koordinációs vegyületeik előállítását is magukba foglalják, az ilyen fémek gyártásával kapcsolatos új, hatékony hidrometallurgiai és elektrokémiai eljárások kidolgozása pedig koordinációs kémiájuk részletes ismerete nélkül lehetetlen. A koordinációs vegyületek széles körű alkalmazásra találtak a nagy tisztaságú fémek, a kvantumelektrotechnikához, a mikroelektronikához és az új technika más területeihez szükséges anyagok előállításánál.

A koordinációs kémia aktívan benyomul a modern ipar egy olyan időszerű területére is, amilyen pl. az energetika. A fémek és a bór hidridjeink kémiájáról

van szó. A hidrogénnek a vegyiparban, a jövőben pedig talán az energetikában való sokcélú alkalmazásának távlata — hatékony ösztönző a hidridek koordinációs kémiájának fejlődése terén. A poliboránok és a karboránok szintézisében elért eredmények jelentősen bővítették az ezeknek bázisán létrehozható, új koordinációs vegyületek előállításának lehetőségét.

Lehetetlen nem észrevenni a növények és az állatok életében fontos szerepet játszó mikroelemek kémiájában mutatkozó fejlődést. A mikroelemek biológiai aktivitását biztosító vegyületeknek koordinációs vegyületekként való kezelése és vizsgálata — a mikroelemek tudományát a fejlődés modern színvonalára emelte.

A bioorganikus kémia napjainkban végbemenő gyors fejlődése is közvetlenül összefügg a fémkomplexeknek az alapvető életfolyamatokban játszott szerepe felismerésével. Ilyen pl. a fotoszintézis folyamatai, melyek során klorofill segítségével széndioxid gáz asszimilálódik, ill. oxigén képződik; ilyenek a légzés folyamatai, amelyekben az oxigén reverzíbilisen reagál a hemoglobinnal; ilyen végül a biológiai membránok hatás-mechanizmusa, amelyet a koordinációs-kémiai fogalmak bevonása nélkül lehetetlen megérteni. A szovjet tudósok többek között jelentős hozzájárulással gazdagították az olyan membrán-aktív vegyületek tanulmányozását, amelyek elősegítik a fémionok biológiai és mesterséges membránokon történő szelektív áthaladását, valamint a membránon túl, a sejtben történő transzport-mechanizmus tanulmányozását, amelyek alapjukban tekintve — komplexkémiai természetűek. J. A. Ovcsinnyikov iskolája rendkívül gyümölcsözően alkalmazta ezt a megközelítést.

Még egy példa: a természetes nitrogén-körforgás egyik legfontosabb folyamata, melynek során a levegő nitrogénjét egyes mikroorganizmusok megkötik koordinációs vegyületek részvétele nélkül lehetetlen.

A légköri nitrogén komplexkémiai megkötésének közönséges hőmérsékleten és nyomáson végbemenő folyamata az egész világ kémikusainak figyelmét felkeltette. Ezt a területet jelentős mértékben gazdagították M. E. Volpin, J. Chatt, A. Allen, A. E. Silov és mások kutatásai.

A legutóbbi tíz év alatt világszerte széles körben fejlődik egy új terület: a biokoordinációs kémia. A. A. Grinberg már a harmincas években megkezdte a kobalt bioaktív koordinációs vegyületeinek területén végzett rendszeres munkát.

A koordinációs kémia sikerei alapot adnak ahhoz a szilárd meggyőződéshez, hogy a koordinációs vegyületeket a legközelebbi években széles körben használják majd fiziológiailag aktív és gyógyszerkészítményekként.

Már most széles fronton folynak a kutatások a platina-komplexek felhasználására a daganatok kemoterápiájában, tanulmányozzák a platinafémek vegyületeinek a dezoxiribonuklein-savval, purin- és pirimidin-bázisokkal, nukleozidokkal, dipeptidekkel, és heterociklikus nitrogéntartalmú ligandumokkal való kölcsönhatását, keresik a komplexek biológiai aktivitása és fizikai-kémiai

tulajdonságai közti korrelációkat (B. ROSENBERG, A. PRISZTAJKO, M. KLIERE, N. HADJZSILIADISZ, B. JACIMIRSKA, I. A. ZAHAROVA).

Vizsgálják a koordinációs kémia prebiotikus szempontjait is, nevezetesen azt a szerepet, amelyet az átmenetifémek komplexei játszhattak az élet keletkezése ill. a prebiokémiai rendszerek kezdetleges, legegyszerűbb élő szervezetekké történő átalakulása szempontjából fontos vegyületek kialakulása során (M. BECK).

A koordinációs kémia eredményei rendkívül jelentős szerephez jutottak az analitikai kémiában. A fémkomplexek színviszonyait és a ligandumoknak a komplexek színére gyakorolt hatását leíró elmélet fejlődése a koordinációskémiai elképzeléseknek az analitikai kémiában való, rendkívül gyümölcsöző felhasználásához, ill. több célra is alkalmazható indikátor-reagensek kidolgozásához vezetett. Az „Arzenazo-I", az „Arzenazo-III" széles körben elterjedt, I. P. ALIMARIN és J. A. ZOLOTOV, Sz. B. SZAVVIN kutatásai nyomán.

Rendkívül figyelemreméltó körülmény, hogy a koordinációs kémiát újabban széles körben használják a földtani tudományok; a koordinációs kémia döntő befolyással volt a geokémia, az ásványtan és a kőzettan számos részének fejlődésére. A Szovjetunióban az egyes színes- és ritkafémek ércképződési mechanizmusainak a koordinációs-kémiai elképzelések alapján történő kidolgozása terén úttörő szerepet játszott J. F. LEVINSZON-LESSZING és V. V. SCSERBINA [14, 15]. Azok a mélyreható vizsgálatok, melyek során feltárták a rézkomplexek képződése és a rézásványok kialakulása közti kapcsolatot, élénk érdeklődést keltettek nemzetközi geológiai körökben. E kutatások jelentősége messze túlhaladta az egyedi esetek határait, feltárta az oldatban levő fémionok állapota és a belőle kikristályosodó ásvány összetétele közti általános kapcsolatot, és ezáltal a geokémikusokat sok természeti megfigyelés újszerű értékelésére késztette. D. I. SCSERBAKOV akadémikus rámutatott, hogy „ezek a lényegesen új elméleti elképzelések újszerűen vetik fel a gyakorlati kutatások problémáját" [16]. Megjegyzendő, hogy éppen a geokémiai problémáknak a koordinációskémiai álláspont alapján történő megközelítése lényegesen megváltoztatta az e területen megcsontosodott elképzeléseket.

Kétségtelenül bebizonyosodott, hogy a bonyolult összetételű, felszíni és mélységi vizekben a fémek többségének transzportja koordinációs vegyületek formájában valósul meg. Ez az új megközelítés módot nyújtott arra, hogy a természetes vegyületekben mind alacsony, mind pedig magas hőmérsékleten stabil, különféle összetételű komplex ionokat találjanak, és lehetővé tette az érc-összetevők viselkedésének összekapcsolását a vizek hidrokémiai típusával és a bennük levő ligandumok aktivitásával.

Ebben az előadásban a koordinációs kémia eredményeinek gyakorlati felhasználását főként szovjet vegyészek munkáinak példáján szemléltettem. Meg kell állapítani az olyan híres tudósok jelentős hozzájárulását is a koordinációs kémia fejlődéséhez, mint J. BJERRUM, J. BAILAS, P. NYHOLM, J. CHATT, L.

MALATESTA, L. SACCONI, G. SARTORI, A. VLČEK, J. GAŽO, D. GRDENIĆ, J. FISCHER, J. UHLIG, M. BECK, B. JEŻOWSKA-TRZEBIATOWSKA, S. KIRSCHNER, F. STONE, F. BASOLO, F. COTTON, D. VAN CLEVERN, valamint a kémiai tudomány e csodálatosan termékeny területének még sok más kiváló képviselője.

Napjainkban különösen fontos a különböző országok tudósainak nemzetközi együttműködése, mert az ésszerű munkamegosztás és a kutatások eredményeinek és az eszméknek kölcsönös cseréje elősegíti a kémia vívmányainak az egész emberiség javára történő gyorsuló felhasználását.

**Összefoglalás**

Szerző az előadásában a koordinációs kémia szovjetúnióbeli történetét, elméletének fejlődését és a gyakorlati felhasználását mutatja be. Számos példával illusztrálja a koordinációs kémia szerepét a szerves valamint a szervetlen vegyiparban, a mezőgazdaságban és az orvostudományban.

**Summary**

A survey is given of the history of coordination chemistry in the Soviet Union, of the development of its theory and of its practical utilisation. The role of coordination chemistry in the organic and inorganic chemical industry, furthermore in agriculture and in medical sciences is illustrated by numerous examples.

## IRODALOM

1. Н. М. Жаворонков: Научное наследие Л. А. Чугаева. Ж. хим. промышленности, №10, 3—9 (1973).
2. Н. М. Жаворонков: Вклад Л. А. Чугаева в развитие современной науки и промышленности. Коорд. химия, 1, 7 (1975).
3. И. И. Черняев: Избранные труды. Комплексные соединения платины, «Наука», М., 1973, стр. 97.
4. G. B. KAUFFMAN: Platinum Metals Review. 18, 142 (1974)
5. О. Е. Звягинцев, Ю. И. Соловьев, П. И. Старосельский: «Лев Александрович Чугаев», Наука, стр. 175 (1965).
6. Дж. Чатт: Предисловие к книге «Современная химия координационных соединений (под редакцией Дж. Льюсонса и Р. Уилкинсона) И. Л. Москва (1963).
7. Н. М. Жаворонков, П. М. Рещиков: Ж. хим. промышленности, №8, 8 (1933); Н. М. Жаворонков, В. Т. Чугаева: Ж. хим. промышленности, № 2, 25 (1940); Н. М. Жаворонсков: Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 6, 31 (1940).
8. B. EGALON, R. VONHILLE, M. WILLEMYAS: Ind. Eng. Chem. 47 (5), 887 (1955)
9. A. Z. KOHL, F. C. RIESENFELD: Gas Purification. Mc Graw-Hill Book Company. New York. 1960, p. 485
10. И. И. Черняев, А. Д. Гельман: Известия сектора платины. ИОНХ АН СССР, 14, 77 (1937).
11. И. И. Моисеев: Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева, *22*, 30 (1977).
12. Н. М. Жаворонков, И. И. Моисеев: Коорд. химия, т. 4, вып. 6, стр. 803—819 (1978).
13. Н. М. Жаворонков, В. Б. Лазарев, И.С.Щаплыгин: Тезисы X Всесоюзной конференции по химии, технологии и анализу благородных металлов. Новосибирск, 1976 г.
14. Ю. Ф. Левинсон-Лессингэс «Петрография». 1925.
15. В. В. Шербина: «Геохимия». 1939.
16. Д. И. Шербаков: В кн. 4Беседы по актуальным проблемам науки». Серия XIII, вып. 1, «Знание», 1966, стр. 11.
17. Н. М. Жаворонков: Успехи и тенденции в развитии советской школы координационной химии. Ж. хим. промышленности. № 10, стр. 888—893 (1978).
18. Н. М. Жаворонков: Роль координационной химии в промышленности, сельском хозяйстве и медицине. Коорд. химия, т. 5, вып. 2, стр. 147—154 (1979).
19. Л. А. Чугаев: Химия комплексных соединений «Наука», Ленинград, (1979).

Fordította: ÓVÁRI FERENC

*Kémiai Közlemények 55. kötet 1981 p. 13—37*

# NITROGÉNFIXÁLÁS PROTONOS KÖZEGBEN. A BIOLÓGIAI NITROGÉNFIXÁLÁS ÉS KÉMIAI ANALÓGJAI*

A. E. SILOV

*(A Szovjet Tudományos Akadémia Kémiai Fizikai Intézete, Csernogolovka, Moszkovszkaja oblaszty 142432, Szovjetunió)*

Érkezett 1979. október 26-án

## 1. Bevezetés

A molekuláris nitrogénfixálás ipari alapfolyamata a katalitikus ammóniaszintézis:

$$N_2 + 3\,H_2 \xrightarrow[(Fe)]{} = 2\,NH_3.$$

Van egy természetes nitrogén megkötési folyamat, amely jelenleg bolygónk kötött nitrogénjének fő forrása, ez bizonyos baktériumok és algák közreműködésével folyik. Ebben az esetben a nitrogén átalakulásának első lépése szintén az ammónia képződése a víz protonjainak részvételével

$$N_2 + 6\,H^+ + 6\,e^- = 2\,NH_3.$$

E formai hasonlóság ellenére, a kémikusok számára mindig meghökkentő volt, hogy milyen nagy különbség van azokban a körülményekben, ahogy a két reakció végbemegy. A nitrogén jól ismert inertsége miatt az iparban magas hőmérsékleten és nagy nyomáson vezetik a szintézist, míg a biológiai nitrogénfixálás közvetlenül a levegőből történik közönséges körülmények között. Ez irányította a figyelmet arra, hogy megkíséreljék a nitrogén ilyen redukcióját laboratóriumi körülmények között végrehajtani.

Évtizedünk elejéig a kísérletek lényegében eredménytelenek maradtak. Az irodalomban időről időre napvilágot láttak dolgozatok, melyek ammónia képződéséről számoltak be vizes oldatban, de ezek az eredmények nem bizonyultak megbízhatónak. Csak az utóbbi kilenc évben születtek reprodukálható kísérletek a nitrogén hidrazinná és ammóniává történő redukciójával kapcsolatban. Ez a dolgozat, mely egy kiegészített változata egy korábban megjelent összefoglalónak [1], áttekinti e terület kémiájának jelenlegi állását.

* Előadva a Koordinációs Kémiai Munkabizottság ülésén.

A protonos közegben végbemenő nitrogén-redukció felfedezésének lehetőségét a biológiai nitrogénmegkötéssel (l. később) és a nem protonos oldószerekben történő nitrogén-redukcióval kapcsolatos eredmények teremtették meg. Ezeket a következőkben foglalhatjuk össze. (Részletesebben [2] és hivatkozásai.)

VOLPIN és SHUR 1964-ben közölték a nitrogén redukcióját ammónia származékokká átmenetifém-vegyületek jelenlétében (Ti, Zr, V, Nb, Mo, W, Fe, Mn, Co), redukálószerként fémeket (Li, Mg, Al), fémhidrideket és különböző fémorganikus vegyületeket alkalmazva [3]. Az átmeneti fémek szerepe bizonyíthatóan az volt, hogy alacsony oxidációs állapotukban olyan nitrogénkomplexeket képeztek, melyben a nitrogén reakcióképesebb lett.

1965-ben ALLEN és SENOFF [4] felfedezték az első nitrogén-komplexet, ennek központi ionja a ruténium volt. A vegyületet $RuCl_3$ és hidrazin reakciójával nyerték, tehát közvetett úton. Ezt követően SILOV, SILOVA és BORODKO közölték hasonló komplexek előállítását közvetlenül nitrogénből [5]. Ma már igen sok, a következő típusú nitrogénkomplex ismeretes: $L_nMN_2$, $L_nMN_2ML_n$ vagy $L_nM(N_2)_2$, ahol M átmeneti fém, L pedig valamilyen ligandum. Ezekben a komplexekben az MNN, és MNNM kötések rendszerint lineárisak [6—8].

Ezidőtájt a kutatók még nem foglalkoztak olyan rendszerekkel, melyekben a koordinált nitrogén kémiai reakciókban (pl. redukció) vesz részt. Az első köztitermékként megjelenő nitrogénkomplexet 1969-ben írták le [10], és kimutatták, hogy benne a nitrogén hidrazinszerű szerkezetű, és sav hozzáadására szabad hidrazin keletkezik belőle [10—11]. Ezt követően hasonló titán [12], vas [13, 14] és cirkónium komplexeket találtak mint átmeneti termékeket és ezeket néhány esetben el is különítették, összetételüket pedig $L_nMNNML_n$ típusúnak valószínűsítették. Ezek a vegyületek aprotonos közegben képződtek erős redukálószerek jelenlétében. A vaskomplexről meg kell jegyezni, hogy csak savak hatására redukálódott benne a nitrogén hidrazinná, alkoholok hatására a komplex nitrogénfejlődés közben elbomlott [13, 14]. Ezt a jelenséget a koordinált nitrogén protonálódásával magyarázták, ami elősegíti a redukciót.

Az utóbbi időben sikerült kimutatni, hogy a volfrám(0) egymagvú bisznitrogénkomplexeiben, egy nitrogén molekula protonálódás hatására hidrazinná és ammóniává redukálódott [16, 9].

## 2. Elméleti megfontolások

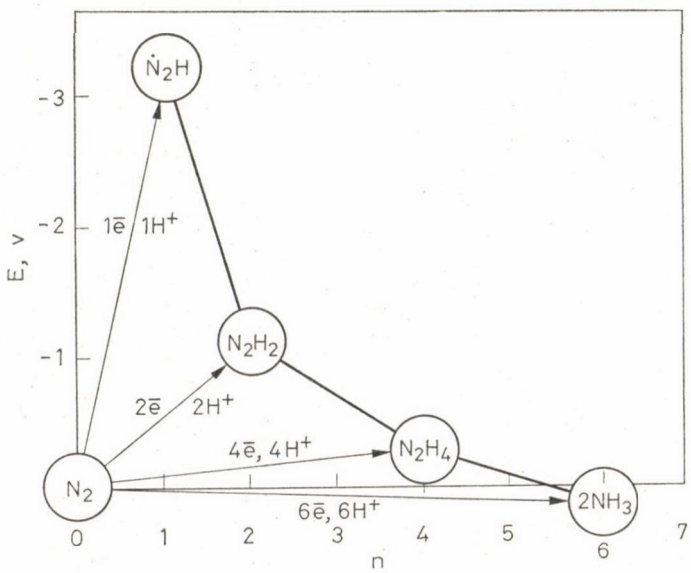
### 2.1. *A nitrogén egylépéses többelektronos redukciójának lehetősége*

A nitrogénmolekula hidrazinná és ammóniává történő redukálása több elektron átmenetét követeli meg, és ez több átmenetiállapoton keresztül, több lépésben mehet végbe. Ezzel kapcsolatban vizsgáljuk meg a nitrogén fokozatos

redukciójának a termodinamikáját. Mindenek előtt megjegyezzük, hogy a nitrogén redukciója elektronsűrűség-növekedést idéz elő a nitrogénatomokon, megnövelve azok bázicitását. Ennek az eredménye, hidrogén-hídkötések kialakulása révén, hogy az ammóniaképződés kedvezményezett protonos közegben, ugyanúgy mint ahogy a gázfázis, vagy a nem protonos közeg az átmeneti termékek stabilizálódásának kedvez. Pl. a hidrazinképződés entalpiaváltozása $H_2$ ből és $N_2$-ből + 22,8 kcal/mól gázfázisban és csak + 8,2 kcal/mól vizes oldatban. Bár a hidrazinképződés entrópiacsökkenéssel jár (az oldószermolekulák rendeződnek a hidrazin körül), a szabadentalpiaváltozás, ami a hidrazin oldódását kíséri, negatív: kb. 7,5 kcal/mól, mely a

$$2\,H_2 + N_2 \rightleftharpoons N_2H_4$$

reakció egyensúlyi állandójának $3{,}10^5$-szeres növekedését eredményezi. Feltehető, hogy a nitrogénkomplexek redukciójának sebességi állandója nagyobb protonos közegben, mint aprotonosban, tehát az összes többi körülmény azonossága esetén az átmeneti állapotban nagy szerepüknek kell lenni a hidrogénkötéseknek. Ebből az következik, hogy ugyanaz a redukálószer protonos közegben nagyobb valószínűséggel képes reagálni, mint aprotonosban. Az energiaszükséglet eloszlása az 1, 2, 4 és 6 elektronos redukciós lépések között meglehetősen egyenlőtlen (1. ábra). Látható, hogy ha a reakció $N_2H$-, $N_2H_2$- vagy $N_2H_4$-on keresztül játszódik le, akkor az első lépésben a hidrogénnél erősebb redukálószerre van szükség, ami viszont arra vezet, hogy vizes vagy alkoholos közegben




*1. ábra.* A nitrogén és különböző redukált formái rendszerek redoxipotenciáljai

a hidrogénfejlődés a kedvezményezettebb. Ebből az következik, hogy az első N—N kötés felhasadásához különösen nagy energia szükséges (kb. 130 kcal/mól), ami több mint fele az N—N kötés energiájának. A nitrogén mind egyelektronos, mind kételektronos redukciójához igen erős redukálószerek kellenek. Ebben különbözik a többi többszörös kötést tartalmazó vegyülettől, pl. az acetiléntől, melynek az etilénhez vezető kételektronos redukciójához szükséges redoxipotenciál értéke elég, ha 0,37 V Így ebben az esetben a hidrogén is megfelel.

Az 1 és 2 elektronos reakcióút nagy redoxipotenciálja* magyarázza, hogy miért nehéz a nitrogént redukálni protonos közegben, annak ellenére, hogy fentebb kimutattuk, hogy az energiaigénye kevesebb. Pl. a diazinná történő redukció olyan redukálószerekkel valósítható meg, melyeknek redoxipotenciálja nagyobb mint $-1{,}1$ V pH $= 0$; $-1{,}5$ V pH $= 7$; és $-1{,}9$ V pH $= 14$ esetén, és elég stabilis protonos közegben (a szabad fémek között találhatunk ilyen redukálószereket, de ezek vizes közegben a rajtuk képződő oxidréteg miatt inertek, és ez megakadályozza a $N_2$-nel való kölcsönhatást is).

Ugyanakkor a biológiai nitrogénfixálás létezése mérsékelt reakciókörülmények között jelzi, hogy van olyan mechanizmus, mellyel ezek a termodinamikai nehézségek elháríthatók. Az átmeneti fémek nitrogénkomplexeinek tanulmányozása már 1969-nél korábban lehetőséget teremtett egy olyan mechanizmus felírásához, melyben az $N_2H_2$ molekula nem szerepel köztitermékként. A reakció a koordinált nitrogén hidrazinszerű szerkezetének kialakulása útján mehet végbe, melyhez kevésbé erős redukálószer is elegendő [6]. Ennek a mechanizmusnak néhány speciális esete már napvilágot látott az irodalomban [2]. Jelenleg protonos közegben a legvalószínűbb mechanizmus a következő:

$$M^{n+} \ldots N{\equiv}N \ldots M^{n+} \longrightarrow M{=}N{-}N{=}M$$

$$\left(\text{vagy } M{=}N{-}N{=}M\right) \xrightarrow{H^+} N_2H_4 + 2\,M^{n+2}$$

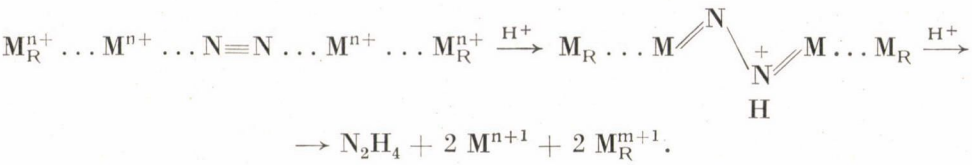
vagy számításba véve a nitrogén megnövekedett bázicitását, és az oldószerprotonokat is figyelembe véve:

$$M^{n+} \ldots N{\equiv}N \ldots M^{n+} \xrightarrow{H^+} M{=}N{-}\overset{+}{N}{=}M \xrightarrow{H^+} N_2H_4 + 2\,M^{n+2}.$$

$$\phantom{M{=}N{-}\overset{+}{N}{=}M}\;\;H$$

* Az esetek majdnem mindegyikében a hidrogénnél erősebb redukálószerekkel foglalkozunk, így redoxipotenciáljuk negatív. A rendszeresen használt megállapítás, hogy „nagyobb", az abszolút értékekre vonatkozik.

Ebben a rendszerben mindegyik fémion oxidációs állapota kettővel növekszik meg. Ha meggondoljuk, hogy majdnem minden M fémionhoz található egy másik $M_R$ fémion, mely képes egy elektron átadására M fémionnak, párhuzamosan a nitrogén redukciójával, akkor a hidrazin képződése egy ilyen négyfunkciós katalizátor jelenlétében mind az M és $M_R$ fémionok oxidációs állapotának egy egységgel való növekedésével játszódik le.



$$\longrightarrow N_2H_4 + 2\,M^{n+1} + 2\,M_R^{m+1}.$$

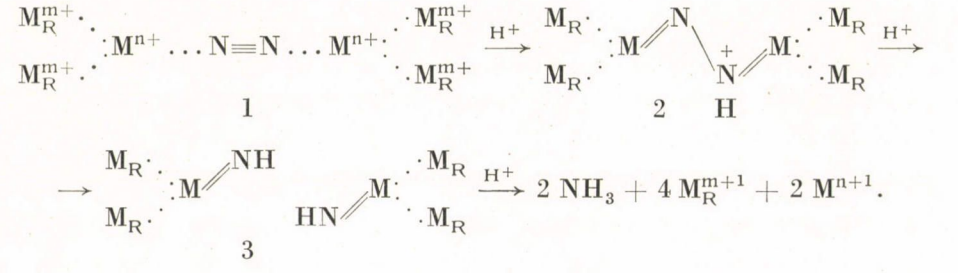
Ilyen mechanizmus megvalósulása esetén egyelektronos redukálószer (Red) segítségével is végbemehet a katalitikus nitrogénredukció (speciális esetben Red = $M_R$), melynek redoxipotenciálja

$$Red \rightarrow Ox + e^-$$

csak kevéssel nagyobb mint a

$$N_2 + 4\,e^- + 4\,H^+ \rightarrow N_2H_4$$

reakció redoxipotenciálja. Így olyan redukálószer is alkalmazható, mely sokkal gyengébb, mint ami diazin képződéséhez szükséges. Megjegyezzük, hogy az optimális négyfunkciós katalizátor $(M^{n+})_2$ és $(M_R^{m+})_2$ redoxipotenciáljának a Red és a hidrazin redoxipotenciálja közé kell esnie. Abban az esetben, ha a rendszer 6 vagy többfunkciós katalizátorból áll, akkor végbemehet a N≡N kötés hasadása, és az ammónia képződése is.



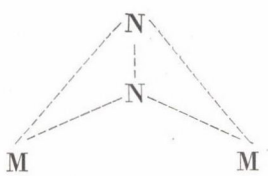
$$\longrightarrow 2\,NH_3 + 4\,M_R^{m+1} + 2\,M^{n+1}.$$

Így lehetőség nyílik arra, hogy nemcsak a diimidet, hanem a szabad hidrazint is kizárjuk a köztitermékek sorából, és olyan redukálószert alkalmazzunk, amelynek a redoxipotenciálja kisebb mint a hidraziné és így a reakció ammóniaképződéshez vezet. Ebben az esetben az átmeneti terméknek, vagy átmeneti formának alkalmas módon stabilizálódnia kell, amit az 1 és 2 átmeneti komplexek konfigurációja biztosíthat.

### 2.2. *A nitrogén redukciójának köztitermékei protonos közegben*

Az előbbi termodinamikai megfontolásokat szem előtt tartva, feltehető, hogyha lehetséges a nitrogén többelektronos redukciója, akkor az átmeneti komplexnek különleges tulajdonságokkal kell rendelkezni. Ez az M komplexképző fémion bizonyos redoxipotenciálja, kiegészülve az átmeneti komplex szerkezeti sajátságaival. A stabilitásnak egy bizonyos optimális mértékűnek kell lenni (ha túl nagy, akkor akadályozza a koordinált nitrogén továbbalakulását), és nyilvánvalóan kedvező, ha az átmeneti komplex szerkezete hasonlít a reakciótermékére. Ma már számos adat ismeretes a nitrogén átmeneti fémekkel alkotott vegyületeiről, és így tehetünk néhány megállapítást a nitrogén-redukció optimális katalizátorának tulajdonságaira.

Korábban mind az egymagvú, mind a többmagvú nitrogén komplexekben az M—N≡N ill. a M—N≡N—M kötéseket lineárisnak találták. Kivétel a kis spinszámú nikkel-komplexek esete, ahol a következő szerkezetet valószínűsítették [17, 18]:



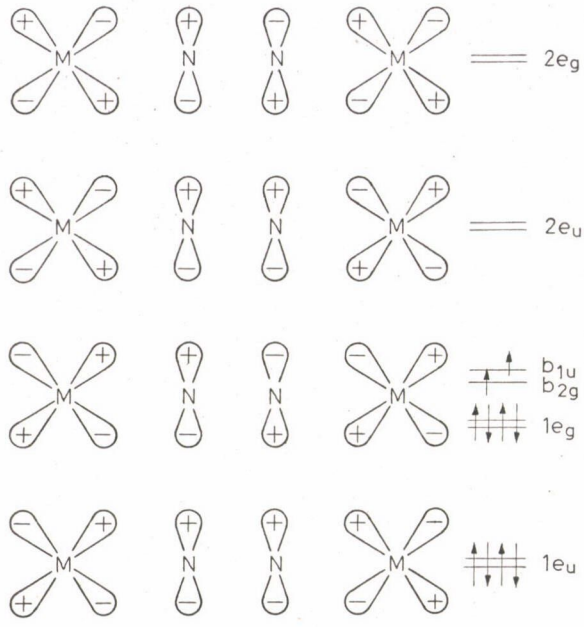

Az M—N≡N—M kötés lineáris volta közvetlen adódik a kötések maximális konjugációjából (vagyis a fém d és a nitrogén p pályáinak maximális átfedéséből). Az átmeneti hidrazinszerű kötés kialakulása planáris konfigurációnak felel meg




szintén a d és p pályák legnagyobb átfedési lehetősége miatt. A molekulapályák betöltöttségének mértékét a lineáris kétmagvú komplexek esetében már meghatározták [19, 20]. Azonos M fémionok egy-egy oktaéder alkotóelemei, és a kialakult molekulapályák egyszerűsített képe a következő: (2. ábra):

$$1\,e_u < 1\,e_g < b_{2g} \approx b_{1u} < 2\,e_u < 2\,e_g .$$

Az M—N≡N—M komplexben a nitrogén legerősebben az $1\,e_g$ pályán kötődik, amely az M $d_{xy}$ és $d_{yz}$ pályájából, valamint a nitrogén nemkötő $1\,\pi_g$ pályájából épül fel. (A legalacsonyabb energiájú kétszeresen elfajult $1\,e_u$ pálya négy elektronja a nitrogénmolekula kötéseiből származik.) Az $1\,e_g$ pálya betöltöttségét az M-ről a nitrogén felé irányuló elektronátmenet okozza, gyengítve az N—N




*2. ábra.* A $D_{4h}$ szimmetriájú kétmagvú nitrogénkomplexek molekulapálya-ábrázolása

kötést. Négy elektron elhelyezése ezen a kétszer elfajult pályán, azaz az elektronszerkezet $d^0$-ról $d^2$-re való megváltoztatása, egyéb megfontolásokkal összhangban, az ↓N—N↓ kötés meggyengülését vonja maga után. Az M-en a d elektronok számának további növelése ($d^3$, $d^4$) a $b_{2g}$ és $b_{1u}$ nemkötő pályák feltöltődését eredményezi, további elektronszámnövelés ($d^5$, $d^6$) hatására a $2e_u$ pályák fognak feltöltődni, gyengítve az M—N kötéseket és stabilizálva az N—N kötést, végül ha a 2 $e_g$ pályák töltődnek fel ($d^7$, $d^8$), gyengül mind az M—N és az N—N kötés.

Egészében véve a kísérleti eredmények jól illenek az előzőekben vázolt képbe. Pl. egy lineáris M—N≡N—M kétmagvú $d^6$ fémkomplexben az N—N kötés nem gyengébb mint a megfelelő egymagvú komplexben. $d^1$ komplexek esetében (pl. $[\pi C_2H_5)_2Ti(III)R]_2N_2$) a nitrogén redukciója csak akkor játszódik le, ha a Ti(III) Ti(II)-vé redukálódik valamilyen egyéb redukálószer hatására, egyébként csak nitrogén fejlődik belőle, ha savat adunk hozzá [12]. Ebből az következik, hogy két d elektron nem elegendő a nitrogén redukálásához. $d^2$ komplexek (pl. Ti(II), Zr(II) [15] esetén mikor négy elektron van és az N—N kötés jóval gyengébb, hidrazin keletkezik, ha sósavval bontjuk a komplexet. A fenti megfontolások alapján arra a következtetésre kell jutnunk, hogy egy M fém kétmagvú komplexben jobb katalizátor, mint egymagvúban,* továbbá az

* Mivel kisebb változás szükséges az M fém oxidációs állapotában a nitrogén redukciója során.

$M_2N_2$ komplexek sorozatában hasonló redukáló tulajdonságú fémek esetén a katalízis akkor kedvező, ha a komplex átalakulhat lineáris szerkezetűből planárisba, mely esetben a N—N kötés a leggyengébb, és a nitrogénen az elektronsűrűség a legnagyobb. Ebből következik, hogy hasonló redoxipotenciálú M fém és lineáris átmeneti komplex esetében a katalitikus hatás $d^0$-tól $d^2$-ig nő, és $d^5$-től $d^{10}$-ig csökken.

A $d^3$ és $d^4$ elektronszerkezet külön megfontolásokat igényel. A $b_{2g}$ és a $b_{1u}$ elektronpályák egy elektronnal való betöltése megakadályozza az elektronátmenetet az 1 $e_g$ pályáról a $b_{2g}$ és $b_{1u}$ szintekre (ezeken a szinteken a kis energiakülönbség miatt az elektronok elhelyezkedésére a Hund-szabály érvényes, és $d^2$ elektronszerkezet esetében egy ilyen átmenet növeli az N—N kötés erősségét és csökkenti a nitrogénen a negatív töltést).

Az átmenet $d^2$-ből $d^3$-ba így kedvezően befolyásolja a katalízist. A további két elektronnal való feltöltődés ($d^4$) az optimális katalitikus tulajdonság szempontjából már kedvezőtlen, mert a $b_{2g}$ és $b_{1u}$ szintek lesznek a legmagasabb energiájú teljesen betöltött pályák és ezekről elektronátmenet a kötött nitrogénre kisebb valószínűségű. Hasonló következtetésre jutunk, ha meggondoljuk azt, hogy $d^4$ konfiguráció esetén a ligandumtér-felhasadás miatt egy elektron magasabb energiaszintre kerül, és ez nagyobb különbségre vezet redoxipotenciálban, mikor a rendszer egyelektronos redukálószerből kételektronossá válik (pl. a Cr(II) igen erős egyelektronos redukálószer, kételektronosnak messze gyengébb). Tehát, ha két fémion egyelektronos redukálószerként egyforma, akkor 2 elektron átmenete róluk a nitrogénre a $d^3$ esetében jóval kedvezőbb. Így az átmeneti fémek sorában a $d^3$ konfigurációjúak a $N_2$-redukció legmegfelelőbb katalizátorai protonos közegben, fenti legkedvezőbbnek ítélt mechanizmust figyelembe véve. Erős redukálószereket tartalmazó aprotonos közegben a lineáris kétmagvú M—N≡N—M komplex kialakulása nem szükséges feltétel, ezért a $d^5$—$d^{10}$ átmeneti fémek is alkalmasnak bizonyulhatnak a nitrogén aktiválására, ahogy Chatt és munkatársai [9, 16] kimutatták, a koordinált nitrogén redukciója protonálódáson keresztül végbemegy egymagvú W(O) és Mo(O) komplexekben is.

## 3. Nitrogénfixáló rendszerek protonos közegben

### 3.1. *A nitrogenáz*

Az enzimes nitrogénredukció esetén a víz protonjai vesznek részt az ammóniaképződésben, ami a reakció elsődleges terméke. Tudva azt, hogy az enzimekben hidrofób részek is vannak, nem biztos, hogy helyesen illetjük „protonos közeg" elnevezéssel azt az oldatot melyben az enzimes nitrogén-megkötés lejátszódik. Mindenesetre annyi biztos, hogy nitrogén távollétében az aktív centrumok a víz protonjai számára megközelíthetővé válnak, és megtörténik a hidro-

génné való redukciójuk. A nitrogenáz működésének tanulmányozása ezért igen lényeges a nitrogén nem biológiai, protonos közegbeni redukciója szempontjából, mert megvilágíthatja a módszer előnyeit és korlátait.

A nitrogenáz működése és szerkezete már a hatvanas évek elejétől intenzíven foglalkoztatja a kutatókat, mikor is először sikerült előállítani egy nyersterméket, majd pedig magát az enzimet.

Sok elképzelés látott napvilágot [21, 22 és hivatkozásai] ezzel kapcsolatban, de itt csak a leglényegesebb eredményeket foglaljuk össze. A mikroorganizmusokból izolált enzim két proteinből áll. Ezek egyike az ún. „Mo-Fe protein" két Mo atomot, 24—32 Fe atomot és valószínűleg szulfid és merkapto csoportokat, a másik az ún. „Fe protein" négy vas és négy kénatomot tartalmaz.

A nitrogén redukciója „in vitro" végrehajtható, ha redukálószerként nátrium-ditionitot alkalmazunk. Ammónia képződik és köztitermékként hidrazint nem lehet kimutatni a rendszerben. Azonban, ha savat vagy lúgot adtak a rendszerhez, akkor hidrazin nyomokat találtak [23], ami meglehetős bizonyossággal jelzi egy N—N kötést tartalmazó köztitermék létezését. Ez azonban nem lehet a szabad hidrazin, mert annak redukciója a nitrogenázzal igen lassan megy végbe, viszont az ammóniaképződés sebessége nagy.

Nagy szerepe van a reakcióban az ATP-nek (melynek hidrolízise párosul az elektronátmeneti reakcióval), a redoxipotenciál növelésében. A vas redukciója először a „Fe proteinben" történik meg, ezután az elektron továbbmegy a „Mo-Fe proteinre" és valószínűleg ez az a lépés, ahol az ATP bekapcsolódik a reakcióba. Feltehető, hogy az ATP hatásmechanizmusa tartalmazza egy „Mo-Fe protein" nemegyensúlyi protonálódását, megnövelve az elektronátvétel lehetőségét a „Fe proteinről". A ligandum ezt követő egyensúlyi deprotonálódása hatására nő a „Mo-Fe protein" redoxipotenciálja, nagyobbá válik mint a „Fe protein" kezdeti redoxipotenciálja volt, ami gyakorlatilag elektronátmenetet jelent a „Mo-Fe proteinre" a „Fe proteinről". LIHTENSTEIN és munkatársai [24] szerint lényeges, hogy a vasatomok mintegy clustert képezve egymáshoz is kapcsolódjanak, biztosítva az elektronok vándorlását az aktív helyek felé. A reakció sebességmeghatározó lépése az ATP hidrolízise és az elektronátmenet együttesen.

Az ammóniaképződés és a hidrogénképződés egymással versengő reakciók, a hidrogénfejlődés visszaszorul a nitrogénnyomás növekedtével. A hidrogén részaránya azonban 25% alá sohasem csökken. Tehát nagy nitrogénnyomásoknál a reakció sztöchiometriája a következőképpen írható:

$$N_2 + 8\,e^- + 8\,H^+ \rightarrow 2\,NH_3 + H_2$$

Ebből nyilvánvaló, hogy a nitrogénbevezetéssel csökkenthető ún. független hidrogénfejlődés mellett számolni kell a másik hidrogénfejlődéses (ún. csatolt)

reakcióval, mely bármilyen nitrogénnyomáson felemészti az elektronok 25%-át. A nitrogén mellett más hármas kötést tartalmazó molekulák, mint a $C_2H_2$, $CN^-$, $N_3^-$, $N_2O$, $CH_3CN$ és a $CH_3NC$ is redukálódnak a nitrogenáz jelenlétében.

A szénmonoxid gátolja a nitrogén redukcióját, de nem gátolja a hidrogénfejlődést. Érdekes még, hogy az acetilén csak etilénné redukálódik, amely nem alakul tovább etánná, de nem is inhibiálja sem az ammóniaképződést, sem a hidrogénfejlődést. A deuteroacetilén cisz-deuteroetilénné alakul.

A nitrogénátalakulás sebessége kb. 0,1—1 molekula nitrogén aktív centrumonként és másodpercenként, az aktiválási energia az elektronátmenetre 14 kcal 20 °C-on.

A molibdén nyilvánvalóan jelentős szerepet játszik a nitrogén és az egyéb szubsztrátumok reakciójában, és részvétele az átmeneti komplexben bizonyosnak látszik. Röntgenspektroszkópiásan kimutatták, hogy a molibdént kénatomok veszik körül, és a közelében vasatom is van. Figyelembe véve, a vas—kéndonor clusterek sajátságait, azt feltételezhetjük, hogy e cluster elektronátmeneti lánca egy molibdénatommal végződik, mely kénhídon keresztül kapcsolódik.

### 3.2. *Ti(III), Cr(II) és V(II) hidroxidok Mo(III) részvételével*

Ezeket a rendszereket 1970-ben fedezték fel [26—29] a nitrogénredukció fenti elmélete alapján. Ezek voltak az első reprodukálhatóan nitrogént redukáló rendszerek vizes ill. alkoholos közegben, elegendően nagy kitermeléssel szolgáltatva hidrazint, vagy ammóniát. Az irodalomban részletesen tárgyalták már tulajdonságaikat (1. és hivatkozásai) amit az 1. táblázatban foglaltunk össze.

Az adott kísérleti körülmények között a $Ti(OH)_3$ és a $Cr(OH)_2$ MO(III) nélkül gyakorlatilag nem hat a nitrogénre. A Mo(III) képes még aktiválni a nem frissen készített $V(OH)_2$-ot, míg a frissen lecsapott vanádium-magnézium-hid-

**1. táblázat**

*A nitrogén redukciójának eredményei $Ti(OH)_3$—Mo(III) és $Cr(OH)_2$—Mo(III) rendszerben*

| $c_M/c_{red}$ | $p_{N_2}$ (atm) | T(C) | idő (perc) | $N_2H_4$/Mo |
|---|---|---|---|---|
| Red = $Ti(OH)_3$ | közeg: metanol + víz (mólarány 6,5 : 1) $c_{KOH}$ = 1 M | | | |
| $2.0\times10^{-5}$ | 100 | 85 | 15 | 87,5 |
| $2.7\times10^{-4}$ | 120 | 95 | 15 | 46,2 |
| $1\times10^{-2}$ | 100 | 85 | 10 | 2 |
| Red = $Cr(OH)_2$ | közeg: metanol + víz (mólarány 5,5 : 1) $c_{KOH}$ = 0,4 M | | | |
| $1\times10^{-3}$ | 40 | 90 | 15 | 0,8 |
| $1\times10^{-3}$ | 40 | 24 | 180 | 0,35 |

roxid enélkül is aktív. A molibdén bevitele $MoOCl_3$ vagy $MoO_4^{2-}$ formában történhet, és ez redukálódik a jelenlevő redukálószerek hatására a $d^3$ elektronkonfigurációjú Mo(III)-má, amit ESCA adatokból derítettek ki. A $Mo(OH)_3$ önmagában nem képes redukálni a nitrogént, így a $Ti(OH)_3$, és a $Cr(OH)_2$ esetében feltétlen együttes hatásuknak tulajdonítható a reakció, savas oldatban a $Mg^{2+}$-ionok tovább javítják a rendszer katalitikus hatását (80 °C-on). A reakció egyenlete a következőképpen írható:

$$4\,Ti(OH)_3 + N_2 + 2\,H_2O \xrightarrow{Mo(III)} N_2H_4 + 4\,TiO_2$$

Nitrogén távollétében a rendszer a vízből hidrogént fejleszt, de ehhez a reakcióhoz a molibdén nem szükséges, $Mg(OH)_2$ jelenlétében ez a reakció lelassul. Ez megmagyarázza a Mg gyorsító hatását annak ellenére, hogy az aktiválási energia nagyobbá válik (7 kcal/mól-ról 13 kcal/mólra). A kinetikai vizsgálatok eredményéből kiderül [31], hogy az elektronátmenetre gyakorolt hatás összefügg azzal, hogy a molibdén nitrogénkomplexe elektroncsapdaként a Ti és $OH^-$-ionok láncaiba beépül. A száraz titán(III)-hidroxid elektromos vezetőképességét (félvezető) megvizsgálva ezzel egyező eredményeket kaptak, ui. Mo-vegyületek adagolására a vezetőképesség csökkent, összhangban azzal, hogy a katalitikus hatás a Mo-koncentráció növekedésével csökken. A vezetőképesség a hőmérséklettel növekszik, és az ehhez rendelhető látszólagos aktiválási energia megegyezik a reakció aktiválási energiájával, jelezve azt, hogy oksági összefüggés van a reakciókészség és a clusteren lehetséges elektronvándorlás között. Ezzel szemben a $Cr(OH)_2$ és a $V(OH)_2$, melyek szigetelők, nem mutatnak olyan katalitikus hatást, mint a $Ti(OH)_3$, de a reakciót ki lehet váltani velük még szobahőmérsékleten is.

A CO gátolja a nitrogén redukcióját a Mo(III) jelenlétében. Szénmonoxid atmoszférában mindhárom esetben sárga színű Mo-komplex kerül az oldatba [34], amelyből szénmonoxid szabadul fel. A komplexeket kinyerve a vizes oldatból, és belőle 1 mól szénmonoxidot felszabadítva, olyan molibdénkarbonil származékokhoz jutottak, mely a röntgendiffrakció tanúsága szerint négy $Mo(CO)_3$-t tartalmazó részecskéből áll, és oxigén hidligandum köti össze őket. A molibdén oxidációs állapotát nullának találták [35], ami arra utal, hogy szénmonoxid jelenlétében továbbredukálódik és alacsony oxidációs állapotban stabilizálódik. Ez a komplex azonban újra aktiválható, ha Ti(III)- vagy Cr(II)-hidroxidot adunk hozzá. A nitrogén-redukció nyilván csak akkor következik be, ha előbb a CO a komplex koordinációs szférájában redukálódik (metanollá) a $Ti(OH)_3$ felületén. A Mo aktivitása a nitrogénfixálásban indirekt módon alátámasztja azt a feltevést, hogy a hidroxokomplexei polimer szerkezetűek.

A $Ti(OH)_3$ alkalikus közegben erősebb redukálószer mint a hidrogén, így a $Ti(OH)_3$-Mo(III) rendszer nem képes katalizálni a nitrogén hidrogénezését hidrazinná a hidrogénfejlődés miatt. Azonban a keletkezett hidrogén a Ti(IV)-et

képes sav hatására Ti(III)-má redukálni. A rendszer így alkalmazható redukálószerként a nitrogén számára, a keletkező hidrazin pedig a pH-t folyamatosan növeli. Összegezve ezt az elképzelést, alkalikus közegben hidrazin képződik a nitrogénből, míg savas közegben a Ti katalizátor regenerálódik, az energiaszükségletet pedig a neutralizációs reakció biztosítja. Ezen munkák szerzői [36, 37] azt javasolták, hogy ebben a reakcióban a sav hatása ugyanolyan mint az ATP hatása a biológiai nitrogénrögzítésben, habár ez utóbbiban az ATP hidrolízise csak az aktív centrumokban játszódik le, ami még messze megközelíthetetlen a modellrendszerekben.

Egyéb szubsztrátumok esetén nem szükséges a Mo(III) és a redukálószerek együttes jelenléte, pl. az acetilén a $Ti(OH)_3$, a $Cr(OH)_2$, vagy a $V(OH)_2$ hatására, de csak $Mo(OH)_3$ jelenlétében is redukálódik etilénné és etánná. Az etilén viszont nem redukálódik e rendszerek hatására, ami egyértelműen jelzi, hogy négyelektronos redukcióról van szó.

$$4\ Cr(OH)_2 + C_2H_2 + 4\ H_2O \rightarrow 4\ Cr(OH)_3 + C_2H_6$$

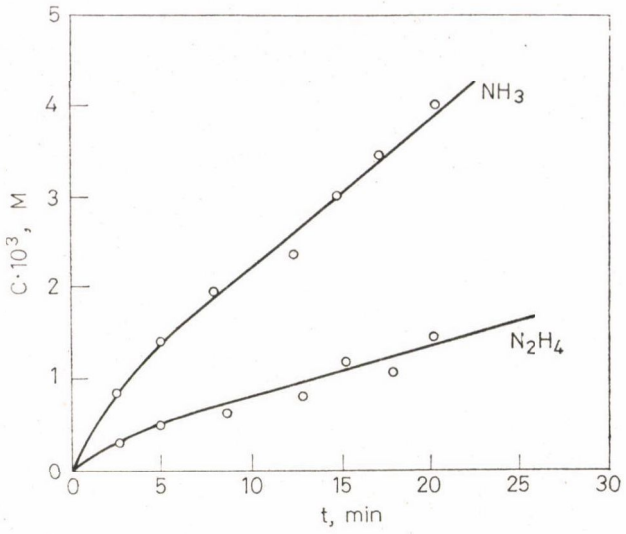
### 3.3. *Az alkálifémek amalgámjai, mint redukálószerek*

A $Ti(OH)_3$-Mo(III) rendszer reakciójának mechanizmusa ismeretében arra gondoltak [39], hogy ha az elektronátmenet az aktivált nitrogénmolekulára a titánhidroxid közvetítésével történik, akkor erősebb redukálószerek a közvetítőrendszer jelenlétében szintén képesek a nitrogént redukálni, pl. a kálium és a nátrium amalgámjai.

A kísérletek eredményei valóban azt mutatták, hogy a katalitikus aktivitás megnövekedett (3. ábra). Érdekes vonása volt azonban az így vezetett reakcióknak, hogy a hidrazin és az ammónia egyidejű képződését figyelték meg, ami arra utal, hogy a hidrazin nem köztiterméke az ammóniaképződésnek [40]. Ezt a feltevést jelzett hidrazin adagolásával alá is támasztották. Nitrogén jelenlétében és távollétében a hidrazin ugyan redukálódott ammóniává, de olyan lassan, hogy nem volt összemérhető az ammóniaképződés sebességével. Azonban az előző észlelés arra utal, hogy a rendszerben kétféle aktív centrum található, az egyiken hidrazin, a másikon pedig ammónia képződhet, köztitermék nélkül.

Ha a $Ti(OH)_3$ csak az elektronátvitelt könnyíti meg, az amalgámról a nitrogén molibdénkomplexére akkor e nélkül is menni kell a reakciónak, amit Mo-komplexek metanolos oldatában ki is mutattak [34, 41]. A reakció terméke hidrazin volt, és egy molibdénkomplex nagyszámú katalitikus ciklusban vett részt.

A reakciók mindenesetre kis molibdénkoncentrációknál mentek végbe jó hatásfokkal ($10^{-5}$—$10^{-7}$), egyébként a hidrogénfejlődés került előtérbe. Jól reprodukálható eredményeket akkor kaptak, ha a molibdént Mo(V) vegyületek




*3. ábra.* Az ammónia- és hidrazinképződés időbeli alakulása a Na(Hg)—$Ti(OH)_3$—Mo(III) rendszerben (víz-metanol elegye T = 20 C p = 100 atm)

formájában adták a rendszerekhez magnéziumsók jelenlétében, amelyek valószínűleg az aktív helyek kialakulását segítik elő [41].

A Na(Hg)-Mo(III) rendszerekben az azid-ion redukálható nitrogénné és ammóniává, az acetilén etilénné és etánná, és az etilén is etánná. Ezek az eredmények, különösen az etilén redukciója az amalgámrendszerek nagy redoxipotenciáljának a következményei lehetnek ($E_0 = -1{,}85$ V).

### 3.4. *A nitrogén elektrokémiai redukciója*

Az alkálifém amalgámok, mint redukálószerek azt mutatták, hogy higany katódot is lehet alkalmazni a nitrogén redukálására, ahol az amalgám elektrolitikusan képződhet. Ennek megfelelően mérhető mennyiségű hidrazin és ammónia képződését mutatták ki a Na(Hg)—$Ti(OH)_3$—Mo(III) rendszerben, ahol az amalgámot a metanolos szuszpenzió elektrolízisével állították elő ([39, 42]). A Mo-komplexek homogén vizes oldatában csak kevés hidrazint találtak a higanykatódos elektrolízis során, de Ti(III)- és Mo(III)-metilát jelenlétében metanolos oldatban, ellenőrzött potenciálú higanykatódos elektrolízissel, már jelentős mennyiségű hidrazint termeltek reprodukálhatóan. Az optimális potenciál értéket kisebbnek találták az amalgámképződés potenciáljánál [44].

Az acetilén elektrolitikusan jó kitermeléssel etiénné és etánná redukálható különböző oldott molibdén-komplexek jelenlétében [45—48]. A redukció során jórészt etán képződött köztitermék nélkül. A reakció a katódon ment végbe, a Mo-komplexek magukban az acetilént nem redukálták.

### 3.5. *A vanádiumhidroxid-, magnéziumhidroxid rendszer*

Ha frissen lecsapott vizes-alkoholos $V(OH)_2$ szuszpenzión nitrogént vezetünk át, akkor $Mg(OH)_2$ jelenlétében hidrazin keletkezik akkor is, ha molibdént nem tartalmaz a rendszer. Ebben az általunk 1970-ben felfedezett egyszerű rendszerben [27] a reakció igen nagy sebességgel játszódik le, szobahőmérsékleten is jelentős mennyiségű hidrazint és ammóniát termelve (2. táblázat). $Mg^{2+}$-

**2. táblázat**

*A nitrogén redukciója $V(OH)_2$—$Mg(OH)_2$ katalizátorral*[a]

| $c_{Mg}/c_V$ | T (C) | $p_{N_2}$ (atm) | Idő (óra) | Kitermelés | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | $N_2H_2$ | $NH_3$ |
| 20 | −20 | 1 | 8,0 | 14,4 | nyomok |
| 6 | −20 | 100 | 0,16 | 40 | nyomok |
| 6 | −20 | 100 | 2,0 | 62 | nyomok |
| 20 | +20 | 1 | 1,0 | 5 | 44 |

[a] Vizes metanolban (20%), KOH = 6 M.

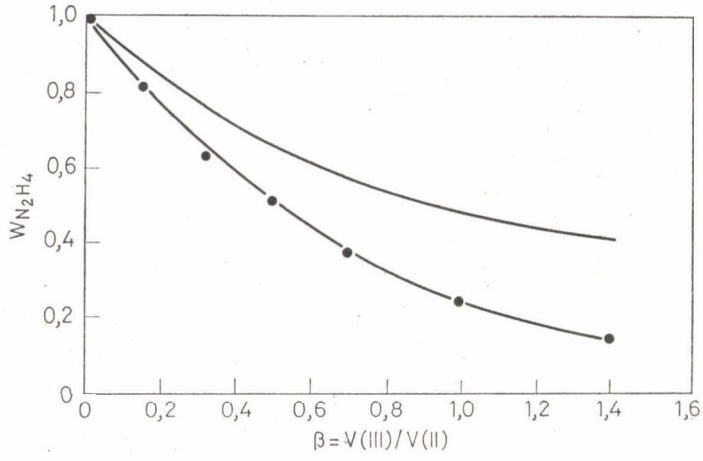
ionok jelenléte rendkívül kedvezően befolyásolja a reakciót, míg távollétükben látszólag le sem játszódik. A rendszer tulajdonságait vizsgálva azt találtuk, hogy a reakció mind hidrazin (nagy nyomás és pH) mind ammóniaképződés irányába is végbemehet, a következő reakcióegyenletek szerint:

$$4\,V(OH)_2 + N_2 + 4\,H_2O \xrightarrow{Mg(OH)_2} 4\,V(OH)_3 + N_2H_4$$

$$6\,V(OH)_2 + N_2 + 6\,H_2O \xrightarrow{Mg(OH)_2} 6\,V(OH)_3 + 2\,NH_3$$

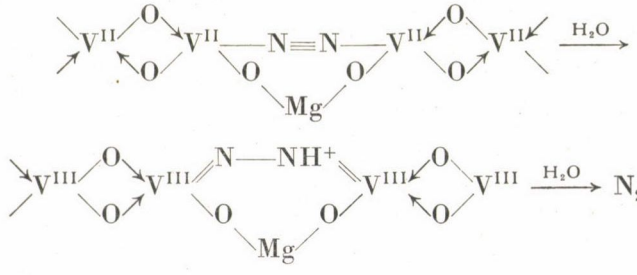
A kinetikai mérések arra utaltak, hogy ebben a rendszerben az ammónia a hidrazin további redukciójának terméke. A rendszer aktivitását jól jellemzi az a tény, hogy a levegőből is képes a nitrogént redukálni, a kitermelés ilyenkor körülbelül fele, mint a tiszta nitrogén esetén, továbbá a szénmonoxid nem gátolja olyan erősen a reakciót [40] metanol képződése közben [50]. Az acetilén $Mg(OH)_2$ jelenléte nélkül is redukálódik etilénné és etánná. A tiszta $V(OH)_2$-dal ellentétben a magnézium tartalmú csapadék képes az etilént is etánná redukálni [38].

Mivel a nitrogén redukciója inhibiálható $V^{3+}$-ionokkal, arra lehet következtetni, hogy az aktív helyeken $V^{2+}$-ionoknak kell jelen lenni [51] (4. ábra). A magnézium-ionok szerepe valamelyest világosabbá válik, ha megvizsgáljuk a rendszer mágneses szuszceptibilitását. A hidroxid effektív mágneses momentuma a $Mg^{2+}$-ionok jelenlétében növekszik, mutatva, hogy lecsökken a vanádium-ionok közötti spinkicserélődés [52].



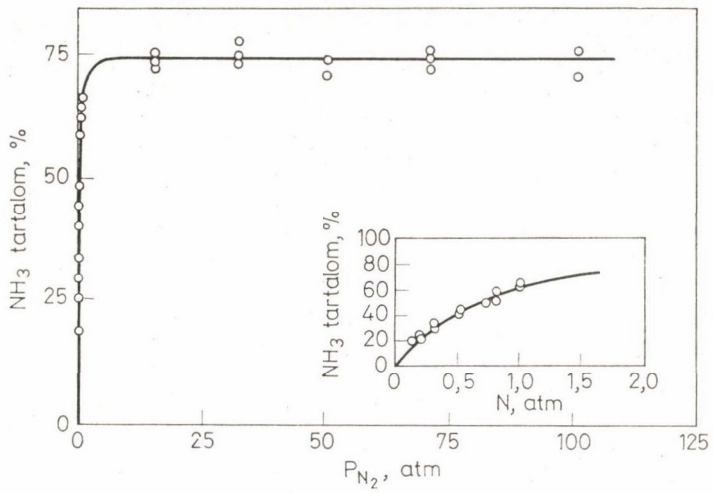

*4. ábra.* A $V^{3+}$ gátló hatása a hidrazinképződésre a $V(OH)_2$—$Mg(OH)_2$ rendszerben. Az 1. görbét $(V^{2+})_2$, a 2. görbét $(V^{2+})_4$ asszociátumokat feltételezve, a $V^{2+}$ és $V^{3+}$ ionoknak a komplexbe azonos valószínűséggel való beépülése alapján számítottuk. A pontok a kísérletileg kapott eredményeket mutatják

SCHRAUZER és munkatársai [53, 54] ezzel homlokegyenest ellenkező következtetésekre jutottak, a $V(OH)_2$—$Mg(OH)_2$ rendszer hatásmechanizmusával kapcsolatban. Azt írták le, hogy a $C^{2+}$-ion minden szubsztrát esetében $V^{4+}$-ionná oxidálódik, és köztitermékként egy diimidet tételeztek fel. Azonban szerintünk, a többmagvú aktív centrumok miatt a nitrogén redukciója hidrazinig megy, az acetiléné pedig etánig köztitermék nélkül. Mint ahogy [55]-ből és hivatkozásaiból kiderül a $V^{2+}$-ionok a keverék felületére diffundálnak és clustert képezve alkalmasak a nitrogén és az acetilén redukálására a következő mechanizmus alapján:




### 3.6. *A vanádium(II) pirokatehinnel és rokonvegyületeivel alkotott komplexei*

1972-ben kimutatták, hogy a nitrogén jó termeléssel redukálható ammóniáig, homogén vizes, vagy alkoholos oldatban V(II)-pirokatehin és egyéb aromás diol komplexszekkel [56—58]. A pirokatehin esetén a reakció pH = 8,5—13,5 tartományban ment, a maximális kitermelés pH = 10 értéknél volt.




*5. ábra.* A képződött ammónia mennyiségének függése a nitrogénnyomástól V(II)-pirokatechin katalizátor jelenlétében metanolban

A megfelelő hőmérséklet 25 °C vagy annál kisebb érték volt. Alkoholos oldatban 760 Hgmm nyomáson a kitermelés vanádiumra számolva 60%-os volt, vizes oldatban hasonló eredményhez nagyobb nitrogénnyomás volt szükséges. Nitrogén távollétében a V(II) párhuzamos oxidációs reakciója az oldószer protonjaiból hidrogént eredményezett. Az ammóniatermelés növekedett, a hidrogénfejlődés pedig visszaszorult a nitrogén parciális nyomásával, de csak a redukálószer mennyiségének 75%-áig (5. ábra). A V(II) elektronjainak 25%-a mindig a hidrogénfejlődésre fordítódott. Ez nyilvánvalóan azt jelenti, hogy ez a hidrogénfejlődés az ammóniaképződéshez tartozik, sőt a kinetikai mérések azt mutatták, hogy sebessége azzal párhuzamosan növekszik, ha növeljük a nitrogén nyomást. (Ez teljesen analóg a biológiai nitrogénrögzítésnél észlelt jelenséggel.) A reakció sztöchiometriája a következő:

$$8\,V^{2+} + N_2 + 8\,H_2O \rightarrow 8\,V^{3+} + 2\,NH_3 + H_2 + 8\,OH^-.$$

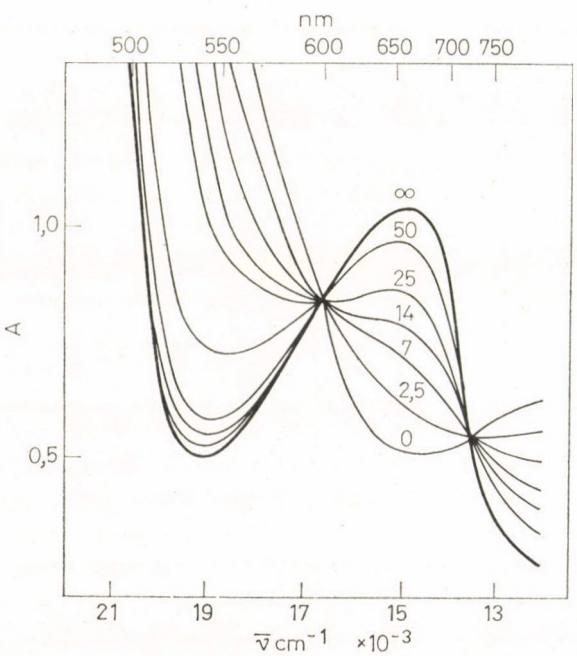
Ugyanúgy mint a biológiai rendszerben, a szénmonoxid gátolja az ammóniaképződést de a hidrogénfejlődést nem, sőt elősegíti azt [58]. Metanolban a hidrogénkitermelés szénmonoxid jelenlétében azonban jóval kisebb, mint az a $V^{2+}$-ion sztöchiometrikus oxidációjának megfelelne. Ezt a jelenséget jelzett szénmonoxiddal megvizsgálva azt találtuk, hogy fő tömegében a szénmonoxid redukálódik metanollá, amit később vizes oldatban is tapasztaltunk [50].

Az acetilént kvantitatíven lehetett etilénné redukálni, deuteroacetilénből pedig cisz-deutero-etilén képződött. Az optimális pH-tartomány ebben az esetben jóval szélesebb volt mint a nitrogénnél (pH-5-től egészen koncentrált alkalikus közegig).

A V(II)-pirokatehin komplex oxidációjára nitrogén atmoszférában következő sebességi egyenletet találtuk (6. ábra) [59]:

$$-\frac{d\,V(II)}{dt} = k_1\,V(II)^2\,N_2 + k_2\,V(II)^{1/2}\,.$$

Az első tag az ammóniaképződésre jellemző, a második pedig az ezzel párhuzamos és ettől független hidrogénfejlődésre, mely az oldószer protonjaiból történik. A hidrazin, ami valószínűleg köztiterméke a reakciónak, a V(II)-pirokatehin komplexszel könnyen tovább redukálható ammóniává. Ha a reakciót kezdeti állapotában befagyasztjuk, savval, vagy oxidálószerrel, hidrazint lehet kimutatni a rendszerben, ami a fenti feltételezés helyességét bizonyítja [60]. A hidrazin redukciója valamint a befagyasztott rendszer tanulmányozása azt mutatta, hogy az utóbbi esetben a sebességi állandó több mint két nagyságrenddel kisebb, amiből az következik, hogy a köztitermékként keletkező hidrazin energiaállapota eltér a szabad hidrazinétól. Ez azt jelenti, hogy a keletkezett hidrazin nem lép ki a koordinációs szférából. Hasonló jelenséget észleltek a nitrogenáz enzim esetén, mikor is hidrazin keletkezik az enzim elbontásakor. Mindkét esetben köztitermékként egy hidrazinszerű vegyület tételezhető fel, amely sav hatására hidrazinná alakul, a reakciót továbbvive viszont ammóniává. A sebességi egyenletben a vanádium rendűsége mindkét tagban, az átmeneti




*6. ábra.* A V(II)-pirokatehin komplex metanolos oldata spektrumának változása az idő függvényében, nitrogén atmoszférában

állapotban többmagvú komplex kialakulására utal. A hidrogénfejlődés egy kételektronos folyamat. Összevetve a kinetikai rendűséget és azt a tényt, hogy nyolc elektron szükséges a nitrogén redukciójához az átmeneti állapotban, érvényesnek feltételezve a korábban felírt sztöchiometriai egyenletet és a vázolt reakciómechanizmust a folyamatot a következőképpen lehet elképzelni. Tételezzük fel, hogy pH = 8,5 és 13,5 között négy vanádiumot tartalmazó részecskék vannak jelen az oldatban. Egy ilyen részecske komplexet képez a nitrogénnel, ami egy egyensúlyi folyamatban egy hidrazinszerű köztitermékké alakul:



Az irreverzíbilis redukció ammóniává, egy másik négymagvú részecskével történő ütközés hatására történik meg, az N—N kötés elhasad egy ammóniaszerű komplex képződik, amely ezt követően ammóniává hidrolizál. A két „különleges" („extra") elektron pedig ezalatt a hidrogénmolekula képződésére fordítódik.

Egy másik lehetőség az, ha két kétmagvú részecske $V^{2+} \rightarrow V^{4+}$ átmenet közben redukálja a nitrogént ammóniává és emellett hidrogén fejlődik. Ezt követi a keletkezett $V^{4+}$-ionok redukciója a feleslegben levő $V^{2+}$-ionok hatására $V^{3+}$-má. A kinetikai adatok azt viszont kétségkívül megmutatják, hogy legkevesebb négy mag szükséges, de számításba véve az energiaviszonyokat nyolc mag jelenléte még valószínűbb az átmeneti állapotban. A feles rend megmagyarázható annak feltételezésével, hogy a komplex egyensúlyi folyamatban két, a proton számára reaktív részre hasad. A nemdisszociált állapothoz rendelhető reakcióút hiánya a sebességi egyenletből arra utal, hogy ebben az állapotban az aktív helyek nem hozzáférhetőek az oldószer protonjai számára, és így a nitrogén aktívabb szubsztrátum az oldószer proton tartalmú molekuláinál.

A CO katalitikus hatását a hidrogénfejlődésre, valamint az ammóniaképződést gátló hatását azzal értelmezhetjük, hogy a négymagvú vanádiumkomplex egy könnyen disszociáló adduktumot képez a szénmonoxiddal, és a képződő kétmagvú komplex most már gyorsabban reagál a vízzel.

A ligandum természetének hatását is tanulmányozták, egyéb vanádiumkomplexekkel [61]. Azok a fenolok, melyek két hidroxid csoportot tartalmaztak, hatásosnak bizonyultak a nitrogén redukciójára. Ha mindkét hidroxidot, vagy valamelyiket merkapto csoportra cserélték, a V(II)-komplexek nagyobb mértékben képződtek, de a nitrogénredukció nem következett be, noha továbbra is hatásosak maradtak a szénmonoxidra és az oldószerre, valamint az acetilénre.

A vanádium pirogallol és galluszsav komplexei képesek redukálni a nitrogént, csak jóval alkalikusabb közegben mint a pirokatehin, a protokatehusav komplexei viszont inaktívnak bizonyultak. Ezek a tények arra utalnak, hogy csak meghatározott típusú vanádiumkomplexek léteznek a reakcióhoz szükséges asszociált formában.

### 3.7. *Egyéb nitrogénredukáló rendszerek protonos közegben, a Schrauzer-féle nitrogenáz modell*

Az ismertetett eredményeket a szerző és munkacsopoportja érte el az utóbbi kilenc évben, a nitrogén nem biológiai megkötésének tanulmányozása közben.

Ez idő alatt számos más rendszert is leírtak, melyek alkalmasak a nitrogén redukálására protonos közegben kis mennyiségű ammóniát termelve. Az ezekről megjelent összefoglaló munka [2] már tartalmazza a jelzett nitrogénnel végzett kísérleteket is, amelyek arra utalnak, hogy ezekben az esetekben az ammónia nem a nitrogénből, hanem a reagensek nitrogéntartalmú szennyeződéseiből képződik. Másrészt viszont nem kétséges, hogy a nitrogenáz más szubsztrátumai redukálhatók voltak ezekkel a rendszerekkel, úgymint a $N_2O$, $CN^-$, $CH_3CN$, $CH_3NC$ és az acetilén, de a molekuláris nitrogénre nagyon kevéssé, vagy egyáltalán nem hatottak [2].

Ki kell azonban emelni SCHRAUZER és munkatársai eredményeit [62].* Ezek a rendszerek molibdént és szerves merkapto csoportokat tartalmazó ligandumokat (cisztein, glutation, tioglicerin), valamint nátriumborohidridet tartalmaztak. Redukálni tudták a $N_2O$-ot, a CN-ot, az RCN-okat és az azidot. Az acetilént részben etilénné, részben etánná alakították. Abban különböztek a nitrogenáztól, hogy képesek voltak az etilént etánná redukálni, és acetilénből nagy kitermeléssel butadiént adtak az etilén és az etán mellett [64]. Deuteroborohidridet alkalmazva kimutatták, hogy ahidrid ionoknak nagy szerepe van a reakcióban [65]. SCHRAUZER szerint különösen az egymagvú molibdénkomplexek mutatnak katalitikus aktivitást, és ezt a rendszert a nitrogenáz hű modelljének tekinti. Az ATP aktiváló hatásának mechanizmusa azonban más a két rendszerben. Kimutattuk [66], hogy az ATP hidrolízise ebben a rendszerben nem megy végbe, és így a makroerg kötés energiája nem játszik szerepet, ellentétben az ATP biológiai hatásmechanizmusával. Jelentős még az is, hogyha az adagolt ATP-nek a pH-ja megegyezik az oldatéval, akkor semmilyen hatás sem mutatkozik, viszont egyéb protonos savak, pl. az ADP és a kénsav erős aktiváló hatást fejtenek ki, ami egyértelműen hozzárendelhető a molibdénkomplexek protonálódásához, elősegítve a hidrid ion felvételét a borohidridről. Későbbi munkáikban SCHRAUZER és munkatársai elfogadtak egy hasonló mechanizmust [67], de fenntartották az ATP, ADP és a foszforsav különleges szerepét a reakcióban.

A nitrogén redukciójának a lehetősége a Schrauzer-féle rendszerekben nyitott kérdés. SCHRAUZER egy korábbi munkájában [68] publikált adatokat ammónia képződéséről (0,06—0,1% Mo-enként 5 nap alatt 140 atm nyomáson, más esetben [69] 4% 116 óra alatt 1 atm nitrogénnyomásnál). Közöltek még

* Az első eredmények a molibdén-tiol komplexekről 1970-ben láttak napvilágot [63], néhány hónappal a molibdéntartalmú hidroxidok után [22].

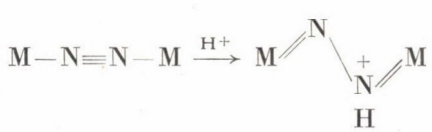
hasonló rendszerekben 1,5 mól ammónia/1 mól Mo kitermelést [70], de ezt nem lehetett reprodukálni [15]. Szintén negatív eredmények születtek jelzett nitrogént alkalmazva ezekben a rendszerekben [71, 72].

SCHRAUZER, közleményében azt állítja, hogy az első reakciólépés terméke a diazin, „amely felhalmozódik a rendszerben az első 40 perc alatt" [73]. A diazin jól ismert reakciókészsége miatt azonban ez az állítás jogos kételyeket ébreszt, és nehezen érthető az, hogy ez a reaktív vegyület miért nem redukálódik nyomban tovább hidrazinná és ammóniává, diszproporcionálódás útján. Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a Schrauzer-féle modellek nitrogénnel szembeni aktivitása igen kicsi (ha egyáltalán van), össze sem hasonlítható az ezt megelőzően tárgyalt rendszerekkel.

## 4. Következtetések

Nagyszámú, a nitrogén protonos közegben történő redukciójával kapcsolatos kísérleti eredmény birtokában a következő megállapításokat tehetjük:

Az összes ismert esetben a reakció a katalizátorkomplex koordinációs szférájában játszódik le, szabad $N_2H$, és $N_2H_2$ köztitermék képződése nélkül, és néhány esetben pl. a nitrogenáznál szabad hidrazin sem képződik. Néhány más szubsztrát esetében is kétségtelen, hogy egy vagy kételektronos köztitermék nem képződik (pl. az acetilén etilén képződése nélkül alakul etánná). A nitrogén esetében két rendszerben mutattuk ki a közvetlen redukciót ammóniává. Világosnak látszik az is, hogy diimiden keresztül a reakció termodinamikailag igen kedvezőtlen, látszólag lehetetlen ilyen gyenge redukálószerek alkalmazása esetén, melyekkel az etilén redukciója etánná sem hajtható végre. Továbbá azt sincs okunk feltételezni, hogy a keletkező diimid stabilizálódik a koordinációs szférában, mert a reakció kielégítően leírható az alábbi egyenlettel



1. 2.

mely szerint sem az 1-es sem a 2-es komplex nem tartalmaz imidszerű kötést. Az természetes, hogy a redukció során a nitrogén kötésrendje háromtól egyig változik (később nulla lesz), és így nem maradhat ki a kettes kötésrend sem, azonban a potenciális energiája ennek a kettős kötésnek nem szükségképpen egyezik az imidkötés energiájával. Jelenleg még nem világos az M—N kötés hasadásának és az N—N kötés protonálódásának a sorrendje, de az már bizonyos, hogy a hidrazinszerű kötés a köztitermékben, a kettőskötések konjugáció-

jának eredményeképpen stabilizálódik, ami összhangban van a nitrogénkomplexekhez szükséges kisebb redoxipotenciállal.

A témával kapcsolatos nagyszámú sikertelen kísérlet arra utal, hogy több különböző feltétel egyidejű találkozására van szükség az eredmény eléréséhez, amelyek az eddigiek alapján a következők:

1. A nitrogén redukciójára a $d^3$ és $d^4$ átmeneti fémek komplexeiben lehet számítani, erre különösen a Mo(III) és V(II) látszik alkalmasnak. Ezt alátámasztja a molibdén jelenléte a nitrogenázban, valamint a vele végzett sikeres modellkísérletek. Ezek a kísérleti eredmények összhangban vannak a $d^3$ konfiguráció optimális sajátságát leíró elméleti megfontolásokkal.

2. A redukálószer redoxipotenciáljának megfelelően nagynak kell lenni, rendszerint nagyobbnak mint a $N_2 + 2\,e^- + 4\,H^+ \rightarrow N_2H_2$ rendszeréé. A 3. táblázat összegzi azt a különböző nitrogénmegkötő rendszerekre az alkalmazott pH-kon. Látható, hogy egyedül a nitrogenáz kivétel ez alól, amit magyarázandó fel kell tételeznünk, hogy az aktív helyeken az aktuális redoxipotenciál az ATP hidrolízise miatt megnövekszik, aminek következtében a nitrogenáz sem tekinthető kivételnek a fenti megállapítás alól. A hidrazinszerű kötés a köztitermék komplexekben kevéssé stabilizálódik, ezért kell nagyobbnak lenni a szükséges redoxipotenciálnak a nitrogén-hidrazin rendszerénél. Ezt kísérletileg az a tapasztalat igazolja, hogy mind a nitrogenáznál, mind a vanádium-pirokatehin komplexnél a hidrazinszerű köztitermék nem távozik el a reakció során a koordinációs szférából.

**3. táblázat**

*A nitrogénrögzítő rendszerek redoxipotenciáljai*

| Reakció | $E = E_{pH_0} - a\,pH$ | alsó pH határ | aktuális redox pot. (V) | $E(V)^a$ $N_2H_4$ |
|---|---|---|---|---|
| $S_2O_4^{2-} + 4\,OH^- - 2e \rightleftarrows 2\,SO_3^{2+} + 2\,H_2O$ (4 ATP → 4 ADP + 4 P) | +0,56 — 0,118 pH | 7 | —0,27[b] (—1,12)[c] | —0,73 |
| $V^{2+}(cat) + 2\,OH^- - e \rightleftarrows VO^+(cat) + H_2O$ | +0,10 — 0,118 pH | 8,5 | —0,903 [74] | —0,82 |
| $2\,Cr(OH)_2 + 2\,OH^- - 2e \overset{Mo(III)}{\rightleftharpoons} Cr_2O_3 + 3\,H_2O$ | —0,56 — 0,059 pH | 8,9 | —1,06 | —0,82 |
| $2\,V(OH)_2 - 2\,OH^- - 2e \rightleftarrows V_2O_3 + 3\,H_2O$ | —0,55 — 0,059 pH | 13 | —1,32 | —1,08 |
| $Ti(OH)_3 + OH^- - e \overset{Mo(III)}{\rightleftharpoons} TiO_2 + 2\,H_2O$ | —0,80 — 0,059 pH | 10 | —1,4 | —0,91 |
| $Na(Hg) - e \rightleftarrows Na^+$ | —1,85 | | —1,85 | |

[a] $N_2 + 4\,H_2O + 4e^- \; N_2H_4 + 4\,OH^-$ rendszer aktuális redoxipotenciálja.
[b] $E_{min} = 0{,}27$ V a $S_2O_4^{2-}$ redoxipotenciálja az ATP hozzájárulása nélkül.
[c] $E_{max} = 1{,}12$ azzal a feltételezéssel számított redoxipotenciál, hogy négy ATP molekula hidrolizál $S_2O_4^{2-}$-iononként, megnövelve a redoxipotenciált [75].

3. A katalizátorrendszernek többmagvúnak kell lenni és képesnek arra, hogy elektronokat adjon át az aktív helyeken levő nitrogénnek. A V(II)-hidroxid esetében, amely redukálószere és katalizátora egymagában a hidrazinképződésnek, legalább négy vanádium-ionnak kell lenni az aktív helyen, melyek oxidációs száma a reakció alatt egy egységgel növekszik.

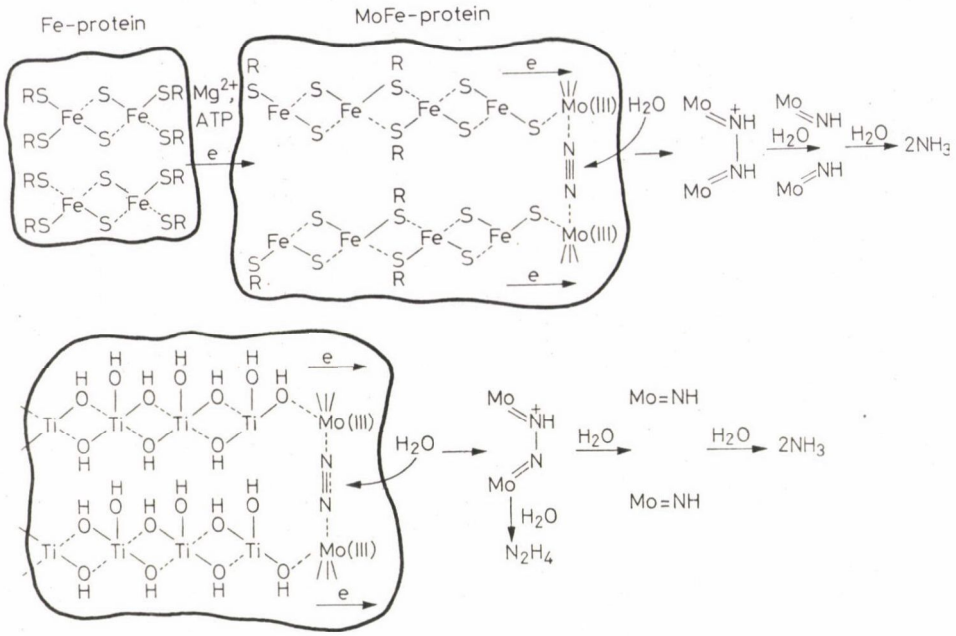
Nagy biztonsággal állítható, hogy a vanádium-pirokatehin komplex esetén, egy oktavanádium átmeneti polimer részecske váltja ki a redukciót ammóniává, párhuzamosan a protonok redukciójával.

A molibdéntartalmú nitrogén-megkötő rendszerek (hidroxidkeverékek, nitrogenáz) minimálisan két molibdént tartalmaznak az erős redukálószerekhez koordinálva. A molibdén önmagában nem elég erős redukálószer a nitrogén számára, és végeredményben az is elképzelhető, hogy oxidációs állapota változatlan marad a reakció folyamán, ha az elektronok forrása egy másik redukálószer. A nitrogenázban és a molibdéntartalmú modellrendszerekben a nitrogénrögzítés mechanizmusa (7. ábra) lényegében hasonló lehet, sőt ez a megállapítás valószínűleg az aktív helyek szerepére is helytálló, minek alapján ezek további tanulmányozása biztatónak ítélhető a biológiai nitrogénrögzítés szempontjából is. A vanádium-pirokatehin komplexszel végrehajtott nitrogénredukció mechanizmusa a tulajdonságok nagyfokú hasonlósága miatt alkalmazható a nitrogenáz leírására is.

A nitrogenázban két molibdén és néhány vas ion van az aktív centrumokban, melyek képesek átvenni elektronokat a jelenlevő redukálószertől. A szükséges elektronok száma, ebből következően az aktuális redoxipotenciál is különböző szubsztrátumok esetén különböző. A maximális elektronszám és így a maximális redoxipotenciál is valószínűleg a nitrogén redukciójához szükséges. Négy elektron megy át először a nitrogénre, majd újabb kettő míg két további elektron a hidrogén-ionok redukciójához kell. Az ún. csatolt hidrogénfejlődés valószínűleg hidrid ionokon keresztül megy végbe, ez magyarázza a nitrogenáz esetén észlelt H—D cserét, és azt is hogy a modellrendszerekben ezt mindeddig nem sikerült azonos módon megvalósítani.

Egyéb szubsztrátumok redukciója kevesebb elektronnal indul, és a reakciókat nem követi hidrogénfejlődés. A nitrogenáz redoxipotenciálja nitrogénredukció esetén nagyobb, mint egyéb szubsztrátumoknál, de valószínűleg kisebb, mint a nem biológiai nitrogénrögzítő rendszereké, amit etilénre való hatástalansága jelez.

Három körülményt említettünk meg, melyeket feltétlenül meg kell teremtenünk ahhoz, hogy a rendszerünk „jól szervezett" legyen, hogy a nitrogént aktívabb szubsztrátummá tegyük, a kémiailag egyébként aktívabbnak ismert vegyületeknél (pl. etilén). Ha ezek közül legalább egy is hiányzik, a nitrogén redukciója protonos közegben az eddigiek alapján nem történik meg. Egyéb szubsztrátumok esetén ezek a feltételek nem szükségesek, pl. az acetilén etilénné, vagy a dinitrogéndioxid nitrogénné és vízzé történő redukciójához. Ennek




*7. ábra.* A nitrogenáz és a $Ti(OH)_3$—Mo(III) rendszerek hatásának mechanizmusa

oka elsődlegesen az, hogy ezek csak kételektronos rendszerek. Acetilén etánná, vagy a cianid ammóniává való átalakítása viszont már megköveteli a többmagvú komplexek jelenlétét, hiszen itt már négy- illetve hatelektronos redukcióról van szó. Azonban ez utóbbi rendszerekben a Mo(III) vagy a V(II) részvétele a reakciókban korántsem annyira jelentős, és katalitikus tulajdonságaik sem annyira kifejezettek. A Schrauzer-féle rendszerek gyenge hatásfoka (vagy hatástalansága) nitrogénre, nem eléggé erős redukáló tulajdonságukkal és/vagy nem kielégítő szerkezeti sajátságaikkal magyarázható, ugyanis nem tud kialakulni a Mo—N≡N—Mo típusú szerkezeti egység.

Látható, hogy a többmagvú rendszerek igen kedvezőek a nitrogén redukciójára, bár ilyen általánosításhoz természetesen több kísérleti eredmény szükséges, mint amennyi jelenleg rendelkezésre áll.

**Összefoglalás**

Szerző a saját kísérleti adatai és az irodalmi adatok értékelése során összefoglalja a nitrogén protonos közegben történő redukciójával kapcsolatos ismereteket. Megállapítja, hogy a folyamat a katalizátor-komplex koordinációs szférájában játszódik le, és rámutat a katalizátor-komplexnek — a folyamat szempontjából kedvező — összetételére és szerkezeti paramétereire.

**Summary**

On the basis of the evaluation of data of own experiments and of data of literature, a survey is given of the present knowledge concerning the reduction of nitrogen in a protonic medium. It is established that the process takes place in the coordination sphere of the catalyst complex, and the composition of the catalyst complex and its structural parameters favourable from the aspect of the process are pointed out.

## IRODALOM


1. SILOV, A. E.: „Biological Aspects of Inorganic Chemistry" c. könyvből, szerk. D. DOLPHIN, J. Wiley and Sons, New York, (1977) 197. o.
2. SILOV, A. E.: Uszpehi Him. **43**, 863 (1974)
3. VOLPIN, M. E., SUR, V. B.: Dokladü Akad. Nauk SZSZSZR **156**, 1102 (1964)
4. ALLEN, A. D., SENOFF, C. V.: Chem. Comm. 621 (1965)
5. SILOV, A. E., SILOVA, A. K., BOROGYKO, JU. G.: Kinetika i kataliz **7**, 768 (1966)
6. BOROGYKO, JU. G., SILOV, A. E.: Uszpehi Him. **38**, 761 (1969)
7. CHATT, J., RICHARDS, R. L.: „The Chemistry and Biochemistry of Nitrogen Fixation" Plenum Press, London 1971. 57. o.
8. ALLEN, A. D., HARRIS, R. O., LOESCHER, B. R., STEVENS, J. R., Whitely, R. N.: Chem. Rev. **73**, 11 (1973)
9. CHATT, J., DILWORTH, J. R., RICHARDS, R. L.: Chem. Rev. közl. alatt
10. SILOV, A. E., SILOVA, A. K., KVASINA, E. F.: Kinetika i kataliz **10**, 1402 (1969)
11. SILOV, A. E., SILOVA, A. K.: Zs. Fiz. Him. **44**, 288 (1970)
12. TEUBEN, J. H., DE MEIJER, H. J.: Rec. Trav. Chim. **90**, 360 (1971)
13. BROITMAN, M. O., GYENYISZOV, N. T., SUVALOVA, N. I., SILOV, A. E., Kinetika i kataliz **13**, 61 (1972)
14. BOROGYKO, JU. G., BROITMAN, M. O., KACSAPINA, L. M., SILOV, A. E., UHIN, L. JU.: Chem. Comm. 1185 (1971)
15. MANRIQUEZ, J. M., SANNER, R. D., MARSH, R. E., BERCAW, J. E.: J. Amer. Chem. Soc. **98**, 3042 (1976)
16. CHATT, J.: J. Organometallic Chem. **170**, 100 (1975)
17. KRÜGER, C., TSAY, Y. H.: Angew. Chem. **85**, 1051 (1973)
18. JONAS, K., BRAUER, D. J., KRÜGER, C., ROBERTS, P. J., TSAY, Y.-H.: J. Amer. Chem. Soc. **98**, 74 (1976)
19. TREIFEL, I. M., FLOOD, M. T., MARSH, R. E., GRAY, H. B.: J. Amer. Chem. Soc. **91**, 6512 (1969)
20. CHATT, J., LEIGH, G. J.: Chem. Soc. Rev. **1**, 121 (1972)
21. HARDY, R. W. F., BURNS, R. C., PARSHALL, G. W.: Adv. Chem. Ser. **100**, 219 (1971)
22. LIHTENSTEIN, G. I., GVOZGYEV, R. I., LEVCSENKO, L. A., SZÜRCSOVA, L. A.: Izveszt. Akad. Nauk SZSZSZR biol. 165 (1978)
23. THORNELEY, R. N. F., EADY, R. R., LOWE, D. J.: Nature **272**, 557 (1978)
24. GVOZGYEV, R. I., SZADKOV, A. P., KOTYELNYIKOV, A. I. LIHTENSTEIN, G. I.: Izveszt. Akad. Nauk SZSZSZR biol. 488 (1973)
25. CRAMER, S. P., HODGSON, K. O., GILLUM, W. O., MORTENSON, L. E.: J. Amer. Chem. Soc. **100**, 3398 (1978)
26. GYENYISZOV, N. T., SUVALOV, V. F., SUVALOVA, N. I., SILOVA, A. K., SILOV, A. E.: Kinetika i kataliz **11**, 813 (1970)
27. GYENYISZOV, N. T., EFIMOV, O. N., SUVALOVA, N. I., SILOVA, A. K., SILOV, A. E.: Zs. Fiz. Him. **44**, 2694 (1970)
28. GYENYISZOV, N. T., SUVALOV, V. F., SUVALOVA, N. I., SILOVA, A. K., SILOV, A. E.: Dokladü Akad. Nauk SZSZSZR **195**, 879 (1970)
29. SILOV, A. E., GYENYISZOV, N. T., EFIMOV, O. N., SUVALOV, N. F., SUVALOVA, N. T., SILOVA, A. K.: Nature (London) **231**, 460 (1971)
30. BOROGYKO, JU. G., GYENYISZOV, N. T., JOFFE, M. S., KOROSZTYELEVA, A. I., MORAVSZKAJA, T. M.: Dokladü Akad. Nauk SZSZSZR **238**, 596 (1978)
31. GYENYISZOV, N. T., SILOV, A. E., SUVALOVA, N. I., PANOVA, T. P.: React. Kinet. and Catal. Lett. **2**, 237 (1975)
32. GYENYISZOV, N. T., KOROSZTYELEVA, A. I., MOROZOV, JU. I., KOBELEVA, S. I.: Kinetika i kataliz **18**, 758 (1977)
33. GYENYISZOV, N. T., SUVALOVA, N. I.: React. Kinet. and Catal. Lett. **5**, 431 (1976)
34. SILOV, A. E., SILOVA, A. K., VORONCSOVA, T. A.: React. Kinet. and Catal. Lett. **3**, 143 (1975)
35. BAZSENOVA, T. A., JOFFE, M. S., KACSAPINA, L. M., LOBKOVSZKAJA, R. M., SIBAJEVA, R. P., SILOV, A. E., SILOVA, A. K.: Zs. Sztrukt. Him. **19**, 1047 (1978)
36. ABALJAJEVA, V. V., GYENYISZOV, N. T., HIDEKEL, M. L., SILOV, A. E.: Izveszt. Akad. Nauk. SZSZSZR Him. 196 (1974)
37. ABALJAJEVA, V. V., GYENYISZOV, N. T., HIDEKEL, M. L., SILOV, A. E.: Izvezst. Akad. Nauk SZSZSZR Him. 2638 (1975)
38. OVCSARENKO, A. G., SILOV, A. E., NYIKONOVA, L. A.: Izveszt. Akad. Nauk. SZSZSZR Him. 534 (1975)

39. NYIKOLAJEVA, G. V., EFIMOV, O. N., BRINKENSTEIN, A. A., GYENYISZOV, N. T.: Zs. Fiz. Him. **50,** 3030 (1976)
40. NYIKOLAJEVA, G. V., EFIMOV, BRINKENSTEIN, A. A., SILOV, A. E.: React. Kin. and Katal. Lett. **6,** 349 (1977)
41. GYIGYENKO, L. P., OVCSARENKO, A. G., SILOV, A. E., SILOVA, A. K.: Kinetika i Kataliz **18,** 1078 (1977)
42. EFIMOV, O. N., CSARJEV, V. N., BRINKENSTEIN, A. A.: Zs. Fiz. Him. **51,** 1200 (1977)
43. ZUJEVA, A. F., EFIMOV, O. N., SZTIRKASZ, A. D., SILOV, A. E.: Zs. Fiz. Him. **46,** 760 (1972)
44. KULAKOVSZKAJA, S. I., SILOV, A. E., EFIMOV, O. N.: Kinetika i Katalaiz **18,** 1045 (1977)
45. ICHIKAWA, M., MESITSUKA, S.: J. Amer. Chem. Soc. **95,** 3411 (1973)
46. LEDWITH, D. A., SCHULTZ, F. A.: J. Amer. Chem. Soc. **97,** 6591 (1973)
47. EFIMOV, O. N., ZUJEVA, A. F., PETROVA, G. N., SILOV, A. E.: Koord. Him. **2,** 62 (1976)
48. PETROVA, G. N., ZUJEVA, A. F., EFIMOV, O. N., SZTRELECS, V. V.: Zs. Fiz. Him. **52,** 3155 (1978)
49. GYENYISZOV, N. T., RUDSTEIN, E. I., SUVALOVA, N. I., SILOV, A.: E. Doladü Akad. Nauk. SZSZSZR **202,** 623 (1972)
50. NYIKONOVA, L. A., ISZAJEVA, S. A., PERSIKOVA, A. E., SILOV, A. E.: Kinetika i Kataliz **18,** 1606 (1977)
51. GYENYISZOV, N. T., SUVALOVA, N. I., SILOV, A. E.: Kinetika i Kataliz **14,** 1325 (1973)
52. GYENYISZOV, N. T., SUVALOVA, N. I., IVLEVA, N. N., SILOV, A. E.: Zs. Fiz. Him. **48,** 2238 (1978)
53. ZONES, Z. I., VICKREY, T. M., PALMER, J. G., SCHRAUZER, G. N.: J. Amer. Chem. Soc. **98,** 7289 (1976)
54. ZONES, Z. I., PALMER, M. R., PALMER, J. G., DOEMENY, J. M., SCHRAUZER, G. N.: J. Amer. Chem. Soc. **100,** 2113 (1978)
55. GYENYISZOV, N. T., OVCSARENKO, A. G., SZVIRIN, V. G., SILOV, A. E., SUVALOVA, N. I.: Nouveau J. Chim. közlés alatt
56. NYIKONOVA, L. A., OVCSARENKO, A. G., EFIMOV, O. N., AVILOV, V. A., SILOV, A. E.: Kinetika i kataliz **13,** 1602 (1972)
57. NYIKONOVA, L. A., PERSIKOVA, N. I., BOGYEJKO, M. V., OLJEJINYIK, G. L., SZOKOLOV, D. N., SILOV, A. E.: Dokl. Akad. Nauk. SZSZSZR **216** 140 (1974)
58. NYIKONOVA, L. A., ISZAJEVA, S. A., PERSIKOVA, N. I., SILOV, A. E.: J. Mol. Catal. **1,** 367 (1975—1976)
59. LUNYEVA, N. P., NYIKONOVA, L. A., SILOV, A. E.: React. Kinet. Catal. Lett **5,** 149 (1976)
60. LUNYEVA, N. P., NYIKONOVA, L. A., SILOV, A. E.: Kinetika i Kataliz **18,** 254 (1977)
61. ISZAJEVA, S. A., NYIKONOVA, L. A.: Izveszt. Akad. Nauk SZSZSZR Him. 1968 (1977)
62. SCHRAUZER, G. N.: Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **14,** 514 (1975)
63. SCHRAUZER, G. N., SCHLESINGER, G.: J. Amer. Chem. Soc. **92,** 1808 (1970)
64. CORBIN, J. L., PARIYADATH, N., STEIFEL, E. J.: J. Amer. Chem. Soc. **98,** 7862 (1976)
65. HRUSCS, A. P., VORONCSOVA, T. A., SILOV, A. E.: J. Amer. Chem. Soc. **96,** 4987 (1974)
66. VORONCSOVA, T. A., SILOV, A. E.: Kinetika i Kataliz **14,** 1326 (1973)
67. SCHRAUZER, G. N., KIEFER, G. W., TANO, K., ROBINSON, P. R.: J. Amer. Chem. Soc. **97,** 6088 (1975)
68. SCHRAUZER, G. N., SCHLESINGER, G., DOEMENY, P. A.: J. Amer. Chem. Soc. **93,** 1083 (1971)
69. SCHRAUZER, G. N., KIEFER, G. W., TANO, K., DOEMENY, P. A.: J. Amer. Chem. Soc. **96,** 641 (1974)
70. HILL, R. E. E., RICHARDS, R. L.: Nature (London) **233,** 144 (1971)
71. WERNER, D., RULLEL, S. A., EVANS, H. J.: Proc. Nat. Acad. Sci. USA **70,** 339 1973)
72. VORONCSOVA, T. A., HRUSCS, A. P., SILOV, A. E.: Kinetika i Kataliz **16,** 1618 (1975)
73. SCHRAUZER, G. N., KIEFER, G. W., TANO, K., DOEMENY, P. A.: J. Amer. Chem. Soc. **96,** 641 (1974)
74. SZTRELEC, V. V., EFIMOV, O. N., NYIKONOVA, L. A., ZOLOTOVICKIJ, JA. M.: Zs. Fiz. Him. **50,** 1018 (1976)
75. WATT, G. D., BULEN, W. A., BURNS, A., HADFIELD, L.· Biochemistry **14,** 4266 (1975)

Fordította:

BÁNYAI ISTVÁN

*Kémiai Közlemények 55. kötet 1981 p. 39—62*

# ÁTMENETIFÉMEK PIRIDINSZÁRMAZÉKOKKAL KÉPZETT KELÁTKOMPLEXEI. SZTÉRIKUS ÉS ELEKTROMOS TÉNYEZŐK HATÁSA A KOMPLEXEK SZERKEZETÉRE*

E. UHLIG

*(Sektion Chemie der Friedrich-Schiller-Universität, Jena DDR)*

Érkezett 1979. október 26-án

## 1. Bevezetés

Az ötvenes évekig a 3d-elemek +2 és +3 oxidációs-számú ionjainak csak 6-os és 4-es koordinációs számú komplexeit ismerték. A ligandumok az első esetben oktaéderes, a másodikban planáris vagy tetraéderes elrendeződés szerint veszik körül a központi atomot. Később CIAMPOLINI [1, 2] és SACCONI [3] a 3d-elemek 5-ös koordinációs számú, trigonális bipiramisos ill. tetragonális piramisos szimmetriájú komplexeit is leírták. (Az esetek többségében torzult szerkezetekről van szó, melyeket ebben a dolgozatban csak kivételes esetekben tárgyaltunk.) Újabban trigonális prizma szerkezetű vegyületeket is ismertettek [4].

Ez a szerkezeti sokrétűség egyrészt központi atomok és a ligandumok elektromos tulajdonságainak, másrészt sztérikus tényezőknek a következménye. Mindenekelőtt a donorcsoportok térigénye és az esetleg képződő kelátgyűrűk alakja gyakorolhat hatást a komplex szerkezetre. Vizsgálataink az I és II típusú, potenciálisan kétértékű ligandumok koordinációs tulajdonságainak megismerésére irányultak azzal a céllal, hogy segítségükkel jobban megértsük az említett sztérikus és elektromos hatások szerepét.

Az I és II ligandumok (1. táblázat) különösen alkalmasnak mutatkoznak ilyen vizsgálatok elvégzésére:

— Minden esetben számtalan, jól kristályosodó, piridinbázist tartalmazó komplexet kapunk:

— Ezeknél a komplexeknél 5 (I) és 6 (II) tagú kelátgyűrűk képződnek;

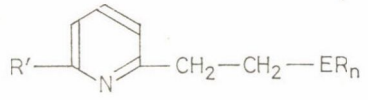
— Az oldalláncok pillér donor csoportjainak bázicitása ($NH_2 \rightarrow NR_2 \rightarrow NHR$) irányában csökken, míg a polarizálhatósági paraméter a ($OH \rightarrow NR_2 \rightarrow SR \rightarrow$ $\rightarrow PR_2$, $AsR_2$) sorozatban mutat csökkenést;

— A funkciós csoportok térigénye tág határok között változik.

* A Koordinációs Kémiai Munkabizottság 1979. júniusában tartott ülésén elhangzott előadás.

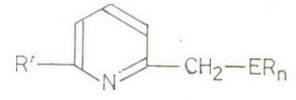
**1. táblázat**

*A vizsgált ligandumok összefoglalása*



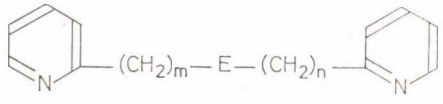
I

| | R′ | $ER_n$ | |
|---|---|---|---|
| Ia: | H | OH | N1OH |
| Ic: | H | $NH_2$ | N1$NH_2$ |
| Id: | H | NHMe | N1NHMe |
| If: | H | NH(iPr) | N1NH(iPr) |
| Ih: | H | $NMe_2$ | N1$NMe_2$ |
| Ii: | H | $NEt_2$ | N1$NEt_2$ |
| Ik: | Me | $NH_2$ | MeN1$NH_2$ |
| Il: | H | SMe | N1SMe |
| n: | H | $PEt_2$ | N1$PEt_2$ |
| o: | H | $PPh_2$ | N1$PPh_2$ |
| p: | Me | $PPh_2$ | MeN1$PPh_2$ |
| q: | H | $AsMe_2$ | N1$AsMe_2$ |
| r: | H | $AsPh_2$ | N1$AsPh_2$ |



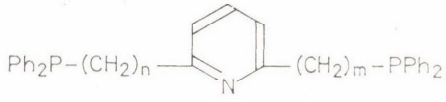
II

| | R′ | $ER_n$ | |
|---|---|---|---|
| IIa: | H | OH | N2OH |
| IIc: | H | $NH_2$ | N2$NH_2$ |
| IId: | H | NHMe | N2NHMe |
| IIe: | H | NHEt | N2NHEt |
| IIf: | H | NH(iPr) | N2NH(iPr) |
| IIg: | H | NHPh | N2NHPh |
| IIh: | H | $NMe_2$ | N2$NMe_2$ |
| IIi: | H | $NEt_2$ | N2$NEt_2$ |
| IIl: | SMe | N2SMe | |
| IIm: | H | SH | N2SH |
| IIn: | H | $PEt_2$ | N2$PEt_2$ |
| IIo: | H | $PPh_2$ | N2$PPh_2$ |
| IIp: | Me | $PPh_2$ | MeN2$PPh_2$ |
| IIr: | H | $AsPh_2$ | N2$AsPh_2$ |



III

m, n = 1,2 E = NR, S



m = 1 $Ph_2P1N1PPh_2$
m = 2 $Ph_2P2N2PPh_2$

Vizsgálatainkat a kobalt(II)-, nikkel(II)-, réz(II)- és cink(II)-komplexekre korlátoztuk. E fémionoknál a „soft" donor-atomú hárommértékű ligandumok esetében a különböző térszerkezetű (két 5 tagú vagy két 6 tagú gyűrű, esetleg egy 5 és egy 6 tagú gyűrű kombinációja) kelátrendszerek képződhetnek [5]. Az Ia és IIa ligandumok komplexképződését [6, 7, 8, 9] jelen dolgozatban nem tárgyaljuk.

**2. táblázat**

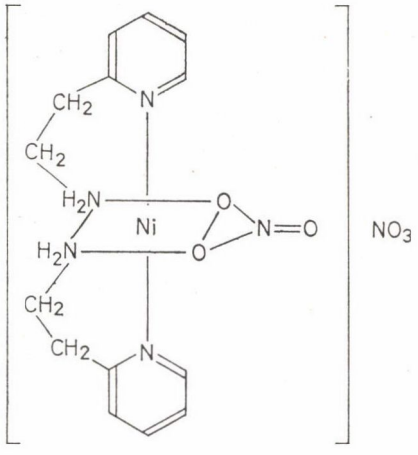
A 3d elemek komplexei amin-ligandumokkal*
(1. táblazat II. c.—II. i. jelű ligandumai)

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $[Ni(N2NH_2)_2(NO_2)_2]$ | (IV) | tr.-o. | [11] | $[Co(N2NH_2)_2(NCS)_2]$ | | o. | [10] |
| $[Ni(N2NH_2)_2(NO_2)]I$ | (V) | c.-o. | [11] | $[Co(N2NH_2)_2(H_2O)_2]Cl_2$ | | o. | [10] |
| $[Ni(N2NH_2)_2(NO_3)]NO_3$ | (VI) | c.-o. | [12] | [Co(2NHMe)(NCS)] | (XXVI) | o. | [21] |
| $[Ni(N2NHEt)_2Cl_2]$ | (VII) | c.-o. | [13] | $[Co(N2NHMe)Cl_2]$ | (XXVII) | t. | [27] |
| $[Ni(N2NHEt)I]I$ | (VIII) | trig.-bipy. | [13] | $[Co(N2NHPh)Br_2]$ | (XXVIII) | t. | [27] |
| $[Ni(N2NH_2)_2I]I$ | (IX) | | [14] | $[Co(N2NMe_2)I_2]$ | (XXIX) | t. | [27] |
| $[Ni(N2NH_2)_2](ClO_4)_2$ | (X) | q.-pl. | [14] | $[Co(N2NEt_2)Cl_2]$ | (XXX) | t. | [21] |
| $[Ni(N2NHMe)_2](ClO_4)_2$ | (XI) | q.-pl. | [15] | | | | |
| $[Ni(N2NH_2)_2]I_2$ | (XII) | q.-pl. | [14] | | | | |
| $[Zn(N2NH_2)Br_2]$ | | t. | [10] | $[Zn(N2NHMe)_2](ClO_4)_2$ | | t. | [30] |
| $[Zn(N2NH_2)_2](ClO_4)_2$ | | t. | [10] | $[Zn(N2NEt_2)I_2]$ | | t. | [30] |
| $[Zn(N2NHMe)Cl_2]$ | | t. | [37] | $[Zn(N2NEt_2)_2](ClO_4)_2$ | (XXXVI) | t. | [30] |

* Rövidítések: o. oktaéderes
tr.-o. transz-oktaéderes
c.-o. cisz-oktaéderes
trig.-bipy. trigonalis bipiramisos
q.-pl. négyzetes-planáris
t. tetraéderes

## 2. Amin-típusú ligandumok

A IIc—IIi alatt szereplő ligandumok réz(II)-, nikkel(II)-, kobalt(II)- és cink(II)-ionok kétfogú kelátgyűrűket képeznek. Az 1,3 összetételű kelát-komplexek előállítására irányuló vizsgálatok a kistérigényű IIc ligandum esetében sikertelenek voltak [10]. Nikkel(II)-komplexek infra és látható színképei, moláris vezetőképességük és mágneses momentumuk alapján megbízható szerke-



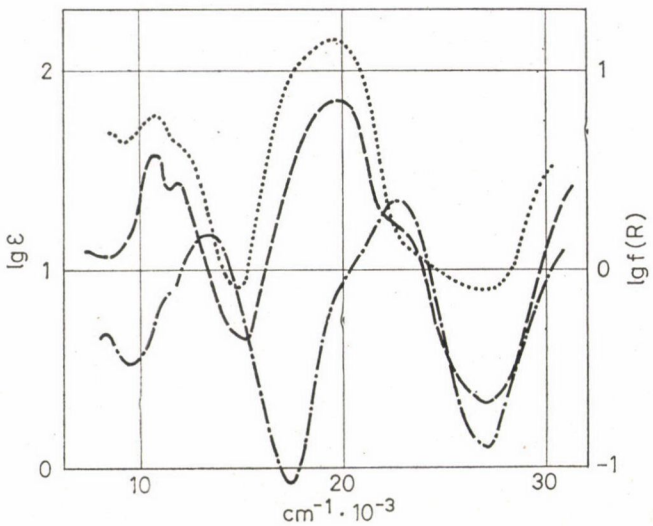

*1. ábra*

zetmeghatározást végezhettünk el. Egyes esetekben a koordinációs poliéder szerkezetét röntgen szerkezetvizsgálattal is igazoltuk. A primér(IIc) ill. szekunder (IId, IIe) aminok ezekkel a központi atomokkal inkább 1,2 összetételű kelátokat képeznek, melyeknek szerkezetét minden esetben az anion befolyásolja (2. táblázat). Transz-oktaéderes nitro-(IV), cisz-oktaéderes kloro-(VII) és trigonális bipiramis szerkezetű jodo-komplexek (VIII) és (IX) csakúgy megtalálhatók, mint planáris négyzetes, perklorát komplexek (X, XI). A nikkel(II)-jodidok 1,2 összetételű kelátja IIc-vel sárga(XII) és sötétzöld(IX) izomért ad. Az előbbi szerkezet planáris négyzet, az utóbbi a korábbi feltevésekkel [14] ellentétben trigonális bipiramis. Az (V) és (VI) vegyületek is érdekesek, amelyekben a nitrit (l. 1. ábra) ill. a nitrát kétértékű kelátligandumként szerepel [16].

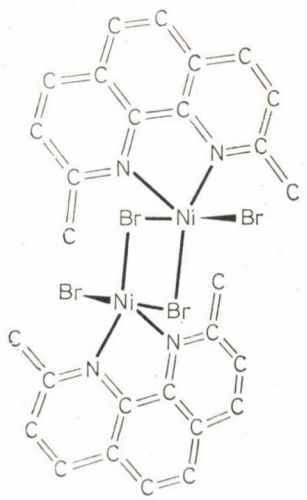
A IIh és IIi nagytérigényű ligandumok nikkel(II)-halogenidekkel 1,1- és 1,2-összetételű komplexeket képeznek acetonban [13]. Az 1,2-komplex stabilitása az aminligandum nagyságától és polarizálhatóságától függ. Kristályos formában azonban csak az 1,1-összetételű kelátok kaphatók meg (2. táblázat). Színük alapján három típus különböztethető meg. A vöröseslila és a mélyzöld vegyületeknek két abszorpciós sávja van a látható színképtartományban és a közeli infravörösben [17, 18]. Acetonban színváltozás nélkül oldódnak. A sárgásbarna komplexeknek ugyancsak két sávja van a látható reflexiós spektrum-

ban, a vöröseslilához képest kék eltolódással. Az oldat színe azonban mégis vöröseslila színű vegyületeknek felel meg (2. ábra).

Mindkét komplextípus szerkezetanalízisét elvégezték [19]: a vöröseslilák ill. a mélyzöld komplexek szerkezete torzult tetraéder. A sárgásbarnák ezekkel ellentétben dimérek és szimmetriájuk torzult trigonális bipiramis, három halogén és két nitrogén atommal a központi atom körül. Az asszociációk halogénhidakkal jönnek létre. Analóg szerkezeteket találtak az 1,10-fenantrolinnál és újabban annak helyettesített termékeinél, lásd 3. ábra [20]. A zöld Ni(N2 $NMe_2$)




*2. ábra*




*3. ábra*

$(NCS)_2$ komplexeinél egy harmadik fajta elrendeződés valósul meg: négy NCS-híddal a központi atom 6-os koordinációs számú lesz [21].

Jelentős térgátlást okozó szubsztituensek esetén az 5-ös kelátgyűrűt képező Ic és alkilezett származékai perkloráttal vagy jodiddal, mint elenionnal 1,1,3-összetételű komplexeket adnak (4. táblázat: XIII, XIX, XX, XVI, XVII, XVIII). Az 1,2-összetételű kelátok vizsgálata az anion hatását a szerkezetre is tükrözte. Kimutatták, hogy a bromid (XIX) komplexek oktaéderek, a jódokomplexek (XX, XXI) pentakoordináltak, a perklorátok (XXII) planárisak. Az 1,1-összetételű vegyületek előállítása különleges reakció-körülményeket igényel. Így például a XXIII-ból csak termikus bomlás útján volt lehetséges a megfelelő 1,2-komplexek szintézise.

A nikkel(II) kétértékű anion-ligandumokkal képzett kelátjainak vizsgálataiból az alábbi következtetéseket vontuk le:

a) A komplexképződés az Ic öttagú kelátgyűrűt képző ligandummal és származékaival kedvezményezett, míg a IIc hattagú kelátgyűrűt-képző akadályozza a komplexképződést. Ezért az Ic és származékai jellemzően 1,3- és 1,2-komplexeket, a IIc és származékai pedig 1,2- és 1,1-komplexeket képeznek.

b) az 1,2-összetételű kelátoknál az oktaéderesből → tetraéderes ill. oktaéderes → planáris átalakulás lehetősége az ionos ligandumok csökkenő térerősségével nő:

$$NCS \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow I \rightarrow ClO_4.$$

c) Az 1,1-komplexeknél az anionos ligandumok növekvő ionrádiusza és növekvő polarizálhatósága és az aminoalkil-piridinek növekvő térigénye és bázicitása kedvez a monomérek képződésének (lásd 3. táblázat). A XXIV és XXV vegyületek példája arra mutat, hogy az aminok és a halogenidek alkalmas megválasztásával izomérek is előállíthatók.

**3. táblázat**

*Nikkel(II)-halogenidek $N1NR_2$ és $N2NR_2$ típusú aminokkal képezett komplexeinek szerkezete**

| | | Sugár, polarizálhatóság → | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | Cl | Br | | I |
| Térigény | N2NHMe | d | d | | m |
| Bázicitás | N2NHPh | d | d | | m |
| ↓ | $N1NMe_2$ | d | d | | m |
| | N2NHEt | d | d, m | (XXIV) | m |
| | N2NHiPr | d | d, m | (XXV) | — |
| | $N2NMe_2$ | d | m | | m |
| | $N1NEt_2$ | d | m | | m |
| | $N2NEt_2$ | m | m | | m |

* Rövidítések: d dimer, trigonális-bipiramisos; m monomer, tetraéderes.

**4. táblázat**

*A 3d elemek komplexei amin-ligandumokkal**
*(1. táblázat I. c.—I. l. jelű ligandumai)*

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $[Ni(N1NH_2)_3](ClO_4)_2$ | (XIII) | o. | [22] | $[Co(N1NH_2)_3](ClO_4)_2$ | | o. | [22] |
| $[Ni(N1NH_2)_3]I_2$ | (XIV) | o. | [22] | $[Co(N1NHiPr)_3](ClO_4)_2$ | | o. | [24] |
| $[Ni(N1NHMe)_3](ClO_4)_2$ | (XV) | o. | [23] | $[Co(N1NMe_2)_2(NCS)_2]$ | | o. | [24] |
| $[Ni(N1NHiPr)_3](ClO_4)_2$ | (XVI) | o. | [24] | $[Co(N1NHiPr)_2Br]Br$ | (XXXI) | f. | [24] |
| $[Ni(N1NMe_2)_3](ClO_4)_2$ | (XVII) | o. | [24] | $[Co(N1NEt_2)_2I]I$ | | f. | [24] |
| $[Ni(MeN1NH_2)_3](ClO_4)_2$ | (XVIII) | o. | [25, 26] | $[Co(MeN1NH_2)_2I]ClO_4$ | | | [28] |
| $[Ni(N1NHiPr)Br_2]$ | (XIX) | o. | [24] | $[Co(MeN1NH_2)_2](ClO_4)_2$ | (XXXII) | t. | [28] |
| $[Ni(N1NEt_2)_2I]I$ | (XX) | trig.-bipy | [24] | $[Co(N1NHiPr)Br_2]$ | | t. | [24] |
| $[Ni(MeN1NH_2)_2I]ClO_4$ | (XXI) | trig.-bipy | [26] | $[Co(N1NEt_2)Br_2]$ | | t. | [24] |
| $[Ni(N1NHiPr)_2](ClO_4)_2$ | (XXII) | q.-pl. | [24] | | | | |
| $[Ni(N1NMe_2)Cl_2]$ | | trig.-bipy | [24] | | | | |
| $[Ni(N1NEt_2)Br_2]$ | (XXIII) | t. | [24] | | | | |

* Rövidítések: o oktaéderes
trig.-bipy. trigonális bipiramisos
q.-pl. négyzetes planáris
t. tetraéderes
f. ötösen koordinált, pontos szerkezete nem adható meg.

A kobalt(II) koordinációs tulajdonságaiban különbözik a nikkel(II)-től különösen látható ez ha Ic és IIc és származékaikkal képzett komplexeiket hasonlítjuk össze (2. és 4. táblázat). A ligandumok térigényének növekedésével 1,3-, 1,2-, és 1,1-komplexek képződnek. A hatos gyűrűt képző IIc N-alkilazett származékainak termékei közül csak egyetlen oktaéderes komplexet, a tiocianátot (XXVI) sikerült izolálni. Különben az 1,1-komplex keletkezése tűnik előnyösebbnek (XXIV—XXX). Ezek monomér és tetraéderes szerkezetű vegyületek. Koordinációs polimerizációs a $Ni(N2\ NMe_2)Cl_2$ vagy a rózsaszínű $Co(C_5H_5N)_2Cl_2$ esetében nem következik be [29].

Ötös gyűrűt képző ligandumok (Ic stb.) kobalt(II)-val ritkábban képeznek 1,3-komplexet, mint a nikkel(II)-nél. A nagytérigényű ligandumok, mint pl. Ii és Ik 1,2 összetételű kelátokat adnak. Szerkezetüket egyértelműen az anion határozza meg. A várakozásnak megfelelően az ötös koordinációs számú vegyületek keletkezése előnyösebb (vö. XIX és XXXI!).

Érdekes, hogy a XXXII térszerkezete tetraéderes. Az analóg nikkel(II) komplex $Ni(MeN1\ NH_2)_2(ClO_4)_2$ a hatos koordinációt csak víz felvételével éri el [26]. Ebben ismét tükröződik a kobalt(II) különös tetraéderes komplexképzési hajlama. Gondoljunk a következőkre is: két aminoalkil-piridin ligandum tetra-

**5. táblázat**

*Cu(II) komplexek $N1NR_2$ és $N2NR_2$ típusú aminokkal*

| | | $u_{eff}$ (293 K) | Szerkezeti típus | |
|---|---|---|---|---|
| $[(N2NHMe)Cu(OH)ClO_4]_2$ | | 1,60 B. M. | $\beta$* | [31] |
| $[(N2NHEt)Cu(OH)ClO_4]_2$ | | — | $\beta$ | [32] |
| $[(N2NHiPr)Cu(OH)ClO_4]_2$ | | 1,56 B. M. | $\beta$* | [31] |
| $[(N2NMe)Cu(OH)ClO_4]_2$ | (XXXVII) | 1,76 B. M. | $\alpha$ | [31, 33] |
| $[(N2NMe_2)Cu(OH)ClO_4]_2$ | (XXXVIII) | — | $\beta$ | [34] |
| $(N1NEt_2)Cu(OH)ClO_4$ | (XXXIX) | 1,78 B. M. | — | [31] |
| $(N1NEt_2)Cu(OH)NO_3$ | (XL) | 1,82 | — | [31] |

| | | | |
|---|---|---|---|
| $Cu(N2NH_2)Cl_2$ | | $CuN_2Cl_4$ | [35] |
| $Cu(N2NH_2)Br_2$ | | $CuN_2Br_4$ | [36] |
| $Cu(N2NHMe)Cl_2$ | | $CuN_2Cl_3$ (t.-pyr.)** | [37] |
| $Cu(N2NMe_2)(NO_3)_2$ | | $CuN_2O_4$ | [38] |
| $Cu(N1NH_2)Br_2$ | | $CuN_2Br_4$ | [39] |
| $Cu(N2NMe_2)Cl_2$ | | $CuN_2Cl_2$ | [31, 39] |
| $Cu(N2NEt_2)Br_2$ | (XXXIV) | $CuN_2Br_2$ | [31, 39] |
| $Cu(N1NEt_2)Br_2$ | (XXXV) | ? | [31] |
| $[Cu(N2NH_2)_2(ClO_4)_2]$ | (XLI) | $CuN_4O_2$ | [40] |
| $[Cu(N2NH_2)_2(NCS)_2]$ | (XLII) | $CuN_6$ | [41] |
| $[Cu(N2NH_2)_2Br]Br$ | (XLIII) | $CuN_4Br$ | [42] |
| $[Cu(N2NH_2)_2]I_2$ | (XLIV) | $CuN_4$ | [43] |
| $Cu(N2NMe_2)_2(ClO_4)_2$ | | ? | [31] |
| $Cu(N1NEt_2)_2Cl_2$ | | ? | [31] |
| $Cu(N1NEt_2)_2Br_2$ | (XXXVI) | ? | |
| $[Cu(MeN1NH_2)_2(NO_3)_2]$ | | $CuN_4O_2$ | [44] |

* Mágneses tulajdonságok alapján.
** t.-pyr. = tetragonalis pyramisos.

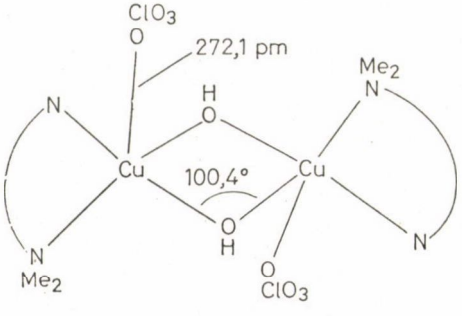
éderes elrendeződésekor a szubsztituensek által okozott térbeli gátlás a planáris elrendeződéshez képest kisebb lesz. Emiatt nem is lehetséges sztöchiometrikus arányú komponensek reakciójával $Ni(N2\ NEt_2)_2(ClO_4)_2$ vegyületet előállítani. Ebben a vegyületben eddigi ismereteink szerint planáris négyzetes térszerkezetnek kellene létrejönnie. A megfelelő tetraéderes cinkkelát(XXXIII) ismert vegyület.

Ezek a kísérleti tapasztalatok mutattak rá arra, hogy az aminoalkil-piridinek nikkel(II) és kobalt(II) komplexeinek típusai korlátozottak. Bár meghatározott koordinációs poliéderek kialakulását nem lehet előre jelezni, mégis egyszerűbb elméleti feltételezések alapján szerkezetük (képződésük után) megmagyarázható. A megfelelő réz(II) vegyületeknek (lásd 5. táblázat) olyan mélyreható vizsgálatát, amelyet HATFIELD, HODGSON és munkatársaik alkalmaztak, nem lehetett elvégezni.

A IIc ligandum 1,1- és 1,2-összetételű komplexeket képez [10]. A ligandumon elvégzett N-szubsztitució a réz(II)-halogenideknél a várakozásnak megfelelően az 1,1-típusú koordinációnak kedvez, ez különösen a hatos gyűrűképző (XXXIV, XXXV, XXXVI) ligandumok esetében jelentős. Binukleáris hidroxokomplexek $((N2\ NR_2)Cu(OH)ClO_4)_2$ képződnek, ha réz(II)-perklorát és szekunder- ill. tercier amin (IId, IIe, IIf és IIh) reakciójakor nem zárjuk ki víz jelenlétét tökéletesen. A szobahőmérsékleten meghatározott mágneses momentum részben normális, részben csökkent értékű.

A binukleáris hidroxokomplexek mágneses tulajdonságainak különbsége szerkezeti különbségekkel magyarázható. A $\beta$-formában (4. ábra) a perklorát egyértékű ligandum és a réz(II) koordinációs száma 5. A központi helyzetű planáris $Cu_2O_2$ négyes gyűrűk hidroxo-hídjain keresztül spin-spin kölcsönhatás jelentkezik, amely szingulet és triplett elektronszerkezethez vezet. A szingulett állapot energetikailag alacsonyabb (kicserélődési integrál $2J < 0$); a $\beta$-formák ezért tehát antiferromágnesesek [45].

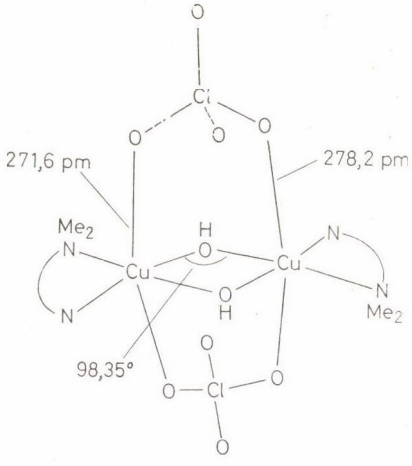
A dipy(Cu)OH$(NO_3)_2$ összetétellel csak egy vegyület ismeretes, melynek szerkezete az ionoalkilpiridin-komplexek $\beta$-formájának felel meg [48]. A kicse-



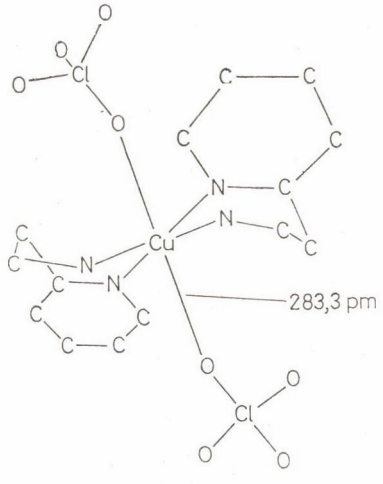

N⌒NMe2 = N2NMe2

*4. ábra*

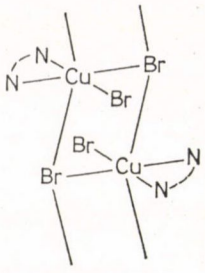
rélődési integrál a J0; az anyag ferromágneses. A $\beta$-formák mágneses tulajdonságainak eltéréseit a hídban résztvevő hidrogénatomok $\Phi$ vegyértékszöge okozza. Ha ez a szög 90°, a Cu—O—Cu kötések az oxigén p pályáinak részvételével képződnek. Ez triplett állapotot hoz létre. Ha ezzel szemben $\Phi$ nagyobb 90°-nál, az oxigén s-orbitáljainak fokozódó részvételét várhatnánk a Cu—O—Cu kötésben, ami spin-spin kölcsönhatásban jelentkezik. Az s-elektronok részvétele azonban a szingulett állapotnak kedvez [45, 47]. HATFIELD és munkatársai a réz(II) N-szubsztituált 1,2-diaminoetán komplexeire is kiterjedő szerkezetanalízisek során a vegyértékszög kritikus értékét $\Phi = 97{,}6°$-nak találták (5. táblázat [46]. Ha egy vegyületben $\Phi$ kisebb mint 97,6°, akkor ferromágneses, más



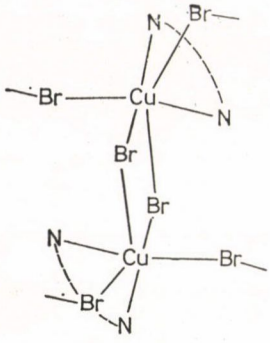

*5. ábra*



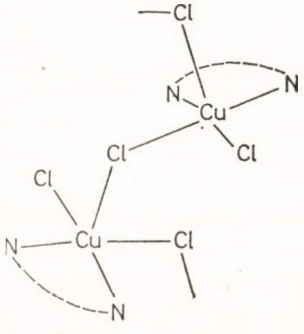

*6. ábra*



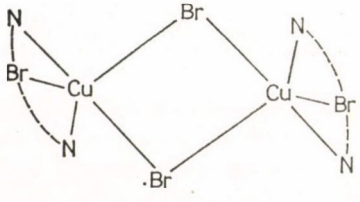
$Cu(N1NH_2)Br_2$



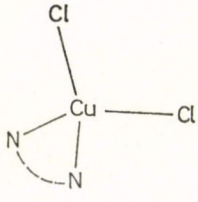
$Cu(N2NH_2)Br_2$



$Cu(N2NHMe)Br_2$



$Cu(N2NHMe)Br_2$



$Cu(N2NMe_2)Cl_2$

*7. ábra*

esetben viszont antiferromágneses tulajdonság jellemzi az anyagot. A $\Phi$ szög és 2 J között az összefüggés közel lineáris.

A binukleáris $((N2\ NR_2)CU(OH)(ClO_4))_2$ komplex $\alpha$-módosulata a $\beta$-módosulatra emlékeztet. Mégis van köztük különbség, mert a perklorátanion az előbbi módosulatban hidligandumként helyezkedik el a két réz(II)-atom között (5. ábra). Ezáltal a spin-spin kölcsönhatás egy második módja is lehetővé válik, ami szobahőmérsékleten végülis az egyes központi atomok normális mágneses állapotához vezet.

Az $\alpha$- és $\beta$-módosulatok esetén a központi atomból és az aminoalkil-piridinből 6-os, kád-alakú gyűrűs szerkezet képződik. Megfigyelhető, hogy a XXXVII és XXXVIII izomérek $\alpha$-módosulata esetén lehetővé válik a perklorátion keresztül két központi atom kapcsolata [53]. Az ötös gyűrűt képző XXXIX és XL szerkezetek, melyek szobahőmérsékleten normális mágneses momentummal rendelkeznek, sajnálatos módon ezidáig nem ismeretesek.

A $CuN(2\ NH_2)_2X_2$ 1,2-komplexekből példaként a perklorátot (XLI) választottam ki (6. ábra). A koordinációs szám 6, a piridin ligandumok és az anionok transzállásúak. A nagy Cu—O távolság a „szemikoordináció" értelmében mindkét perklorát-ligandum helyzetét értelmezi. A perklorátok helyettesítése más anionokkal különböző szerkezeti változásokkal jár együtt. Akárcsak a megfelelő nikkel(II) komplexeknél: 6-os (tiocianát XLII), 5-ös (trigonális bipiramis bromid XLIII) és 4-es (transzplanáris jodid XLIV) koordinációs számokkal találkozhatunk. Nikkel(II)komplexek esetén viszont az anionos ligandum ligandumtér erőssége a szerkezetmeghatározó tényező [40].

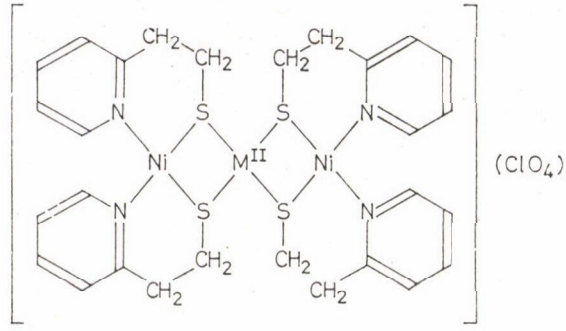
Kevesebb adatot közöltek az 1,1-komplexre vonatkozóan. A 7. ábra ábrázolja a jelenlegi ismert szerkezeteket. A téralkatok sokrétűsége a központi réz(II) atom plaszticitásának kifejezője [48]. Másodlagos hatások, melyek legtöbb esetben nem a ligandum elektronszerkezete miatt lépnek fel, hanem többnyire a képződő kelátgyűrű konformációjából és a kristályrács szerkezetéből erednek, lesznek a téralkatot meghatározó tényezők.

### 3. Kéndonoratomú ligandumok

Legegyszerűbb kéntartalmú donor-csoportok a merkaptánok (RSH ill. $RS^-$) és a tioéterek ($R_2S$). Komplexeikben elektrosztatikus vagy kovalens jellegű koordinatív fém—kén kötést tételezhetünk fel, mely az alkoholos és éteres komplexek fém—oxigén kötéséhez hasonló stabilitással rendelkezik [49]. Elsősorban elektronokban gazdag központi atomok esetén $d\pi$—$d\pi$ kölcsönhatás által erősödhet meg a fém—kén kötés. Nem hagyható figyelmen kívül a „soft" kénatomok polarizálhatóságának a hatása sem, mely a tioéterektől a merkaptidionok felé növekedik. Ezért különösképpen a VIII. mellékcsoport polarizáló fémeivel várható merkaptido komplexek képződése.

A következő két példa alapján képet alkothatunk az egyszerűbb kéntartalmú funkciós csoportok általános tulajdonságait és különbségeit illetően is: A nikkel(II) és a palládium(II) etilmerkaptánnal nagy stabilitású polimer $(M^{II}(SET)_2)_n$ komplexet alkotnak vizes oldatban [49]. Az $(R_2S)_2PdX_2$ általános képletű komplexek is jól ismertek, nikkel(II) analógjaikat mégsem állították elő.

Az I 1 és II 2 ligandumokban a tioétercsoportok helyzete aszerint változik, a piridingyűrű szubsztituensei mennyire kerülnek be a koordinációs térbe. Az I 1 ligandum 1,1-összetételű komplexeket képez vizes oldatban, amelyekben




$M^{II}$ = Co, Ni

*8. ábra*

a kelátgyűrű 5-ös tagszámú [50]. Kristályos fázisokat 1,2-komplexek is tartalmazhatnak. $M^{II}$ (N1 SMe)$_2X_2$, ahol $M^{II}$ = Co, Ni és X = halogén; hasonló példa a (Cu(N1 SMe)$_2$(ClO$_4$)$_2$ [51]. Ezzel ellentétben a II 1 esetében csak a réz(II) kelát előállítása sikerült, a nikkel(II)- és kobalt(II)-keláté nem [52].

A IIm merkaptoligandum a 3d-elemek komplexeiben többnyire anionként épül be [53, 54]. Normális belső komplexei, mint pl. az ($M^{II}$(N2 S)$X_2$) ($M^{II}$ = Ni, Pd és Pt) és $M^{II}$(N2 S) mellett, melyek az N1 $O^-$ és N2 $O^-$ alkoholátligandumokkal képezett komplexekkel analógok [6, 7, 8, 9] szerkezetileg új, trinukleáris komplexei is képződnek (8. ábra). Az $M^{II}$S kovalens kötés jelenléte következtében ezek a belső komplexek minden esetben az elektronspinek erősebb delokalizációját okozzák, így a párosított spinek képződését megkönnyítik. (Általában kisspinű állapot jelenik meg.)

Az N2 $S^-$ réz(II)komplexei nem izolálhatók. A reaktánsok diszulfidok és réz(I) keletkezése közben redoxi reakcióba lépnek [55]. Az N1 $S^-$ típus komplexei sem ismertek, bár ennek a ligandumnak réz-kelátjaival biológiailag fontos redoxfolyamatok volnának modellezhetők [35]:

$$2\ Cu^{2+} + 2\ RS^- \rightleftharpoons 2\ Cu^{1+} + RSSR.$$

## 4. Foszfin donorcsoportú ligandumok

Az In, Io, IIn és IIo ligandumok nitrogénjei kevésbé, foszfor atomjai jobban polarizálható donor csoportok. Ezért a hibridligandumok közé sorolhatók. Nelson és munkatársai [57] Ip és IIp-vel két további hasonló típusú ligandumot vizsgáltak meg, melyeknél 6-os helyzetű metilcsoportok erős sztérikus gátlása terheli a nitrogénatomok környezetét a komplexképződéskor.

A nikkel(II)-ion a 6-os gyűrűt képező IIo ligandummal 1,1- és 1,2-komplexeket alkot (6. táblázat) [58]. Az 1,1-kelátok szerkezete az anionos ligandum

**6. táblázat**

*A 3d elemek komplexei $N2PR_2$ és $MN2PR_2$ típusú ligandumokkal* [57, 58, 59]*

| | | |
|---|---|---|
| $[Ni(N2PPh_2)_2](ClO_4)_2$ | (XLVIII) | q.-pl. |
| $Ni(N2PPh_2)_2I_2$ | (IL) | ? |
| $[Ni(N2PPh_2)(NCS)_2]$ | (XLV) | q.-pl. |
| $[Ni(N2PPh_2)Cl_2]$ | (XLVI) | t. |
| $[Ni(N2PPh_2)Br_2]$ | (XLVII) | t. |
| $[Co(N2PPh_2)Cl_2]$ | (L) | t. |
| $[Zn(N2PPh_2)Cl_2]$ | (LI) | t. |
| $Cu(N2PPh_2)Cl$ | (LII) | ? |
| $Ni(N2PEt_2)(NCS)_2$ | (LIII) | q.-pl. |
| $[Co(MeN2PPh_2)Br_2]$ | | t. |
| $[Ni(MeN2PPh_2)_2](ClO_4)_2$ | | q.-pl. |
| $[Ni(MeN2PPh_2)_2(NCS)_2]$ | (LXXVI) | q.-pl. |
| $[Ni(MeN2PPh_2)_2Cl_2]$ | (LXXVII) | q.-pl. |

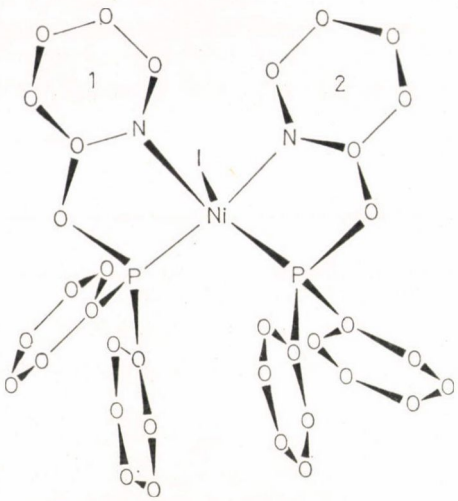
* Rövidítések: q.-pl. négyzetes planáris; t. tetraéderes.

térerejétől függ: a XLV tiocianát planáris, a XLVI és a XLVII halogenidek azonban tetraéderesek, amint a látható színkép és a mágneses tulajdonságok összhangja az aminoalkil-piridinek monomér kelátokkal összehasonlítva mutatja. A sárga, diamágneses XLVIII és IL 1,2-komplexek (perklorátok) planárisak. A jodidok szerkezete biztonsággal nem adható meg; az elektromos vezetőképesség acetonban mért értéke azonban 5-ös koordinációra utal. Kobalt(II) és cink(II) 1,1-komplexek körül csak a tetraéderes szerkezetűeket izolálták (lásd L és LI vegyületek). A réz(II) oxidálja a IIo-t [60, 64]. Ezzel ellentétben a réz(I) halogén komplexei (LII) stabilisak.

A IIn kelátjainak kristályképzési hajlama nem kifejezett. Az LIII esetében mégis lehetséges volt a tiocianát komplex izolálása, amely alkatilag a XLV-tel rokon [59].

Mindkét 5-ös kelátgyűrűképző (In és Io) a IIo ligandummal ellentétben csak 1,2 összetételű nikkel(II) és kobalt(II) komplexeket képez (7. ábra) [62—64]. Az $M^{II}X_2$: N1 $PR_2 = 1:1$ sztöchiometrikus arányú kationból és tetraéderes $M^{II}X_4^{2-}$ anionból állnak (LIV, LV, LVI, LVII). Az 1,2-összetételű komplexek képződési hajlama egyértelműen az elektromos és nem a sztérikus hatások következménye. A vas(III) LVIII-tel kis spin állapotú 1,3-komplexet alkot.

Az LVIII, LIX, LX, LXI, LXII, LXIII, LXIV és LXV vegyületek szerkezete a látható színkép és a mágneses momentum alapján 6-os koordinációs számmal jellemezhető, LXV és LXVIII esetében a 4-es koordinációs szám a valószínű. A nikkel(II) LXVIII és LXIX kelátjai csakúgy, mint a LXX, LXXI és LXXII kobalt(II) kelátok színképei és elektromos vezetőképességük 5-ös koordinációs számú, kis spinű szerkezettel vannak összhangban [65, 66]. A LXXIII jódkomplexek feketészöld színe külön magyarázatra szorul. Kristályszerkezeti analízisük a következő érdekes eredményeket adja (9. ábra) [67]:




*9. ábra*

A LXXIII-nál torzult tetragonális cisz-szerkezetet észleltek, erősen megnövekedett (307,7 pm) Ni-I távolsággal. Több szerző utal arra is, hogy cisz-állású, kétértékű ligandumok esetén, ha a ligandum legalább egy piridin gyűrűvel is rendelkezik (erre a legismertebb példa az α,α'-dipiridil [68], az orto-helyzetű hidrogénatomok között sztérikus gátlás alakul ki. Ez a térbeli feszültség a szóbanforgó esetekben a kelátgyűrű torzulásával jár. Így mindkét piridin-mag egymásra csúszhat és az ortohidrogénatomok is egymás fölé kerülnek. A „felső" (2) gyűrű egyidejűleg az „alsó" (1) gyűrű felé nyomja át a jód ligandumot.

A LXXIV és LXXV komplexek mágneses anomáliát mutatnak. A reflexiós színképek bonyolultak, 5-ös koordinációs számú nagy spinű és kis spinű nikkel(II) komplexek keverékével értelmezhetők. Sacconi [69] mutatott rá, hogy a pillératomok elektronegativitás értékei és a mágneses tulajdonságok közötti összefüggés nikkel(II) és kobalt(II) 5-ös koordinációs számú komplexeinek esetén a következő:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $\Sigma\mathcal{H}$ nagy spin | $NiN_2P_2Cl$ | LXXIV | 13,09 | izomérek különböző spinnel |
| ∨ | | | | |
| 13,0 | $NiN_2P_2Br$ | LXXV | 13,06 | |
| ∨ | | | | |
| $\Sigma\mathcal{H}$ kis spin | $NiN_2P_2O$ | LXIX | 12,47 | kisspinű komplexek |

A magnetofor $NiN_2P_2Cl$ és $NiN_2P_2Br$ esetében az elektronegativitások összege ($\Sigma\mathcal{H}$) értéke éppen a nagy és kis spinű állapotok határán áll. A nagy és kis spinű elektron komplexek keverékének jelenléte ezáltal indokolttá válik. Másfelől viszont a LXVIII diamágneses tulajdonsága mutatja, hogy a $\Sigma\mathcal{H} \sim$ $\sim$ 13,0 érték szükséges, de nem elegendő feltétele a különböző spinállapotú

izomerek keletkezésének. Hasonló megfigyelésekről számoltak be NELSON és munkatársai a magnetofor $NiP_2NCl_2$ vonatkozásában ($\Sigma\mathcal{H} = 12{,}85$) [70]. Az $Ni(Ph_2P1\ N1\ PPh_2)Cl_2$ kisspinű komplex, az $Ni(Ph_2P2\ N2\ PPh_2)Cl_2$ esetén viszont hőmérséklet függő szingulet-triplet egyensúlyi folyamat észlelhető. Ez a jelenség alátámasztja az izomérek keletkezésének elméletét LXXIV és LXXV vegyületeknél. Mindezek alapján ismét érthetővé válik a kelátgyűrű nagyságának hatása a koordinációs vegyületek fizikai paramétereire.

Összehasonlíthatók a 3d-elemek aminoalkil- és foszfin-alkil-piridinekkel képzett komplexei is. Két kérdés vetődik fel:

— Hogyan befolyásolja a „kemény" nitrogén donoratom „puha" foszfor donoratomra történő cseréje a komplextípusok keletkezését és ezek fizikai viselkedését?

— Hogyan határozza meg a térbeli „blokkolás" (metilcsoport a piridingyűrű 6-os helyzetében) mindkét ligandumtípus viselkedését?

A foszfincsoport erősebb nefeloauxetikus hatása az elektron spinek nagyobb mérvű delokalizációját teszi lehetővé, ezáltal megkönnyíti a spin párosodást. A nikkel(II) esetében (gyengébb mértékben a kobalt(II)-nél is) ez a folyamat párosított spinű, 4-es vagy 5-ös koordinációs számú 1,2-komplex stabilizálódásához kell vezessen, ami gátolja az 1,3-összetételű komplex kialakulását. Vas(II) esetén ezzel ellentétben a megkönnyített spin-delokalizáció folyamata az 1,3-összetételű komplexek képződésének kedvez. Mindkét posztulátumot kísérletileg igazolták. Felismerték továbbá, hogy a spin párosításnak a tiszta alifás foszfinligandumok(In) jobban kedveznek, mint az alifás-aromás típusok (Io).

A 2-aminometil-piridinekben (Ik ligandum) a 6-metilcsoport megjelenése a 6-osnál kisebb koordinációs számú komplexeknek kedvez (2. ábra). Azonos hatás figyelhető meg Ip és IIp ligandumoknál, amint azt a kobalt(II) és a vas(II) 1,1-komplexeinek esetében tapasztalhatjuk (6. és 7. táblázat). Új mozzanat az eddigiekhez képest, hogy ezek a ligandumok a nikkel(II) egyes 1,2-komplexeiben (LXXVI, LXXVII, LXXVII, LXXVIII) csak egyértékűek. Ezekben az esetekben a foszfor körül történik meg a koordinációs szféra kialakulása, a sztérikus gátlást a 6-metilcsoport okozza. Az 1,1-komplexekben (például LXXIX) ez a sztérikus gátlás kisebb, Ip-nél pedig két koordinációs elrendeződés történhet meg.

Említésre méltó, hogy LXXIX oldatban tetraéderes monomér szerkezetű. Kristályos állapotban a $(Ni(N1\ NMe_2)Cl_2)$-hez hasonlóan dimér. Összehasonlítva LXXIX-et XLVI-tal, bebizonyosodik, hogy a nikkel(II)-halogenidek aminoalkilpiridin komplexeinél már megismert tendencia: nagy a dimerizációs hajlama azoknak a vegyületeknek, amelyeknél 5-ös kelátgyűrű kapcsolódik (3. táblázat).

**7. táblázat**

*A 3d elemek komplexei $N1PR_2$ és $MeN1PR_2$ típusú ligandumokkal**

| | | $u_{eff}$ (293 K) | | |
|---|---|---|---|---|
| $[Ni(N1PPh_2)_2(NCS)_2]$ | (LIX) | 3,23 B. M. | o. | [62] |
| $[Ni(N1PPh_2)_2Cl_2]$ | (LX)[a] | 3,21 B. M. | o. | [62] |
| $[Ni(N1PPh_2)_2Br]Br$ | (LXVIII)[b] | diam. | f. | [62] |
| $[Ni(N1PPh_2)_2I]I$ | (LXXIII)[c] | diam. | t.-pyr. | [62] |
| $[Ni(N1PPh_2)_2](ClO_4)_2$ | (LXVI) | diam. | q.-pl. | [62] |
| $[Co(N1PPh_2)_2(NCS)_2]$ | (LXI) | 4,67 B. M. | o. | [62] |
| $[Co(N1PPh_2)_2Cl_2]$ | (LXII) | 4,84 B. M. | o. (?) | [62] |
| $[Co(N1PPh_2)_2Br_2]$ | (LXIII) | 4,88 | o. (?) | [62] |
| $Co(N1PPh_2)_2I_2$ | | 2,47 | f. (?) | [62] |
| $[Co(N1PPh_2)_2(ClO_4)]ClO_4$ | (LXX) | 1,74 B. M. | f. | [62] |
| $[Zn(N1PPh_2)_2(NCS)_2]$ | (XCIV) | diam. | o. | [64] |
| $[Co(MeN1PPh_2)Br_2]$ | | 4,52 B. M. | t. | [57] |
| $[Fe(MeN1PPh_2)Br_2]$ | | 5,36 B. M. | t. | [57] |
| $[Ni(MeN1PPh_2)_2](ClO_4)_2$ | | — | q.-pl. | [57] |
| $[Ni(MeN1PPh_2)_2(NCS)_2$ | (LXXVIII) | diam. | q.-pl. | [57] |
| $[Ni(MeN1PPh)Cl_2]_2$ | (LXXIX) | 3,25 B. M. | f. | [57] |

| | | $u_{eff}$ (293 K) | | |
|---|---|---|---|---|
| $[Ni(N1PEt_2)_2(NCS)_2]$ | (LXIV) | 3,13 B. M. | o. | [63] |
| $Ni(N1PEt_2)_2Cl_2$ | (LXXIV)[d] | 2,26 B. M. | ? | [63] |
| $Ni(N1PEt_2)_2Br_2$ | (LXXV)[e] | 2,37 B. M. | ? | [63] |
| $[Ni(N1PEt_2)_2I]I$ | (LXIX)[f] | diam. | f. | [63] |
| $[Ni(N1PEt_2)_2](ClO_4)_2$ | (LXVII) | diam. | q.-pl. | [63] |
| $[Ni(N1PEt_2)_2][NiCl_4]$ | (LIV) | 2,80 B. M. | ? | [63] |
| $[Ni(N1PEt_2)_2][NiBr_4]$ | (LV) | 2,73 | ? | [63] |
| $[Co(N1PEt_2)_2(NCS)_2]$ | (LXV) | 4,66 | o. | [63] |
| $[Co(N1PEt_2)_2I]I$ | (LXXI) | 2,58 | f. | [63] |
| $[Co(N1PEt_2)(ClO_4)]ClO_4$ | (LXXII) | 1,97 | f. | [63] |
| $[Co(N1PEt_2)_2][CoCl_4]$ | (LVI) | 3,34 | ? | [63] |
| $[Co(N1PEt_2)_2][CoBr_4]$ | (LVII) | 3,72 | ? | [63] |
| $[Fe(N1PEt_2)_3](ClO_4)_2$ | (LVIII) | 1,18 | o. | [63] |
| $[Zn+N1PEt_2)_2](ClO_4)_2$ | | diam. | t. | [63] |

[a] sárgászöld, [b] vörösbarna, [c] szürkészöld, [d] vörös, [e] vörös, [f] borvörös
* Rövidítések: o., f., t.-pyr., q.-pl. (lásd 4. táblázat), diam. diamágneses.

## 5. Arzin-csoportot tartalmazó ligandumok

3d-elemek ionjainak koordinációs hajlama egyszerű arzin-csoportokkal szemben viszonylag kicsi. Az arzin-csoportoknak kelátligandumokba való beépítésével a koordinációs képesség növelése érhető el [71]. Az arzén pillératom hatása így legcsekélyebb mértékben a kétértékű kelátligandumok komplexeiben érvényesül (8. táblázat, Iq, Ir és IIr). A IIr a kobalt(II) és a cink(II) tetraéderes 1,2-komplexeiben (LXXX ls LXXXI) pl. csak a nitrogénen keresztül, egyfogúként kapcsolódik és ezzel α-szubsztituált piridin funkciót igazol. A nikkel(II)-jodidok [75] ill. tiocianátok [76] 1,2-komplexeiben sztérikusan gátolt, planáris szerkezetű piridin tételezhető fel. A LXXXII (mélyvörös) ill. LXXXIII (sötétzöld) vegyületek diamagnetizmusa ezzel érthetővé válik. Ellentétben az eddigiekkel, a IIr gyengén donor anionok (perklorát) jelenlétében mind a két 1,1-komplexben (LXXXIV, LXXXV, LXXXVI) kétfogúként szerepel. A LXXXVI tiocianát polimer, a LXXXV bromid dimér (vö. $Ni(N2\ NMe_2)(NCS)_2$ és $Ni(N2\ NHPh)Br_2$; 2. ábra). A LXXXV acetonban tetraéderes monomérként oldódik. Nikkel(II)kloriddal és IIr-rel nem sikerült komplexeket előállítani.

A IIr egyértékű, α-szubsztituált piridinként viselkedik a 3d-sorozatbeli központi atomokkal kapcsolódva, mintha a koordinative gyengén telítetlen $(Ni(N2\ AsPh_2)_2(ClO_4)_2$-al lenne analóg.

Az α-szubsztitúció sztérikus gátlást eredményez. Ha nagy térigényű difenilarzincsoportok az oldallánc megrövidülésével közelebb kerülnek a maghoz, mint pl. Ir esetében, a gátlás növekszik. Ezáltal a koordinációs képesség ténylegesen olyan erősen korlátozottá válik, hogy csak kobalt(II) és nikkel(II) tiocianátokkal állíthatók elő izolálható komplexek.

Az Ir-Iq átmenet a sztérikus gátlás csökkenését jelenti, de számottevő az arzén pillératomok donorerősségének növekedése is. Ezért lehetséges Iq-val a planáris XC perklorát szintézise, mely szerkezeti szempontból a LXXXIV analóg vegyülete. Ez az analógia Iq ill. Ir jód és tiocianát komplexei esetén nem valósul meg: XCI és XCII paramágnesesek és oktaéderesek (az arzén koordinációba lép) LXXXII és LXXXIII ellenben diamágneses és planáris (az arzén nem lép koordinációba).

Az Ir-Iq átmenet a sztérikus gátlás számottevő csökkenését követeli meg, de ez az arzénatomok donorerősségének növekedésével is jár.

Fel kell tennünk, hogyha Iq és Ir egyszer már a piridin nitrogénjén keresztül kötött állapotba került, az arzin-csoportok olyan közel kerülnek a központi atomhoz, hogy koordinációs kölcsönhatás többé nem következhet be. Az Iq ligandumnak nikkel(II) ill. kobalt(II)kloriddal képzett komplexeinek előállítására irányuló kísérletek mindmáig sikertelenek.

A IIr nikkel(II) komplexeinek koordinációs típusai a „kemény" donor tulajdonságú nitrogént érthető módon előnyben részesítik a „puha" donor arzénnel szemben. A magasabb palládium homológoknál a „puha" központi atom

**8. táblázat**

*A 3d elemek komplexei $N1AsR_2$ és $N2AsR_2$ típusú ligandumokkal* [72, 21, 73, 74, 77]*

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $[Ni(N1AsMe_2)_2I_2]$ | (XCI) | o. | $[Ni(N2AsPh_2)_2(NCS)_2]$ | (LXXXII) | q.-pl. |
| $[Ni(N1AsMe_2)_2(NCS)_2]$ | (XCII) | o. | $[Ni(N2AsPh_2)_2I_2]$ | (LXXXIII) | q.-pl. |
| $[Ni(N1AsMe_2)_2](ClO_4)_2$ | (XC) | q.-pl. | $[Ni(N2AsPh_2)_2](ClO_4)_2$ | (LXXXIV) | q.-pl. |
| $[Co(N1AsMe_2)(NCS)]$ | | o. | $[Ni(N2AsPh_2)Br_2]_2$ | (LXXXV) | f. |
| $[Co(N1AsMe_2)(NCS)_2]$ | | t. | $Ni(N2AsPh_2)(NCS)_2$ | (LXXXVI) | o. (?) |
| $Cu(N1AsMe_2)Cl$ | | ? | | | |
| $[Ni(N1AsPh_2)_2(NCS)_2]$ | (LXXXVII) | o. | $Co(N2AsPh_2)_2I_2$ | (LXXX) | t. |
| $[Co(N1AsPh_2)_2(NCS)_2]$ | (LXXXVIII) | o. | $Zn(N2AsPh_2)_2Br_2$ | (LXXXI) | t. |
| $Cu(N1AsPh_2)Cl$ | (LXXXIX) | ? | $Cu(N2AsPh_2)Cl$ | | ? |
| | | | $[Pd(N2AsPh_2)_2](ClO_4)_2$ | (XCIII) | q.-pl. |
| | | | $[Pd(N2AsPh_2)_2Cl_2]$ | (XCIV) | q.-pl. |

* Rövidítések: o., q.-pl., t., f. (lásd 4. táblázat).

jelenléte miatt ez a viszony megfordul [77]. Bár IIr a XCIII perklorátban kétértékű, a XCIV klorokomplexben ezzel szemben az arzin-csoporton csak egy koordinációt létesít. A IIc palládium(II) komplexeivel analóg módon viselkedik.

## 6. Értékelés

A bemutatott vizsgálati eredmények alapján általánosan értékelhetjük a sztérikus és elektromos tényezők kölcsönhatásait a 3d-fémek piridinszármazékokkal képzett komplexei körében: vagy priméren a ligandumok, vagy a központi atomok e kölcsönhatások kiinduló pontjai. Megfelelő elővigyázatossággal az eredmények más kétértékű nitrogéntartalmú kelátligandumok tulajdonságainak értelmezésére is felhasználhatók.

### 6.1. *Ligandumtól függő hatások*

A vizsgálatok kezdetén a ligandumokat „kemény" donoratommal állították elő (Ic-Ik ill. IIc-IIk aminok). Amint a 2. ábrán már látható volt, az 5-ös gyűrűképző ligandum esetén az 1,3- és az 1,2 összetételű a 6-os gyűrűképzők esetén az 1,2- és az 1,1 összetételű komplexek keletkezése előnyösebb. Sztérikus gátlás a 6-os gyűrű-pozíció szubsztituciója esetén vagy nagy térigényű csoport fellépése az oldalláncon megnehezíti az 1,3- és 1,2-kelátok képződését. Ez az állítás azonban 1,2-komplexek esetében csak akkor igaz, ha a 4-es koordinációs számú központi atom körül planáris és nem tetraéderes elrendeződés valósul meg.

A nikkel(II) és a kobal(II) 1,2-összetételű aminoalkilpiridin komplexeinek szerkezete nagymértékben függ a jelenlevő anion-ligandum térerősségétől; az átmenet az oktaéderestől a trigonális bipiramis és a planáris szimmetriájú komplexek felé a következő sorrendben növekvő:

$$NCS^- \rightarrow Cl^- \rightarrow Br^- \rightarrow I^- \rightarrow ClO_4^- .$$

A réz(II) 1,2-kelátjai esetén is tapasztalható ez a jelenség ugyanezekkel a ligandumokkal. A koordinációs szám megvalósulásakor az aminok kontakt térfogatának van meghatározó szerepe.

A nikkel(II) halogenidek 1,1-komplexei egyes esetekben monomérek és tetraéderesek, máskor dimerizáció miatt 5-ös koordináció is megvalósul. Az anionos ligandum növekvő ionrádiusza és növekvő polarizálhatósága és az aminoalkilpiridinek növekvő térigénye és bázicitása a diméreknek monomérekké való átalakulásával jár. Amint arra már rámutattunk ezeknek a fémionoknak fosz-

fin- és arzinpiridinekkel alkotott 1,1-kelátjai tökéletesen azonosan viselkednek.

Hibridligandumok esetén — donor a piridin „kemény" nitrogénatomja és donor a „puha" pillératom is — a különbség egyfelől a foszfinek (Io, Ip, IIa és IIp) és merkaptidok (N2 $S^-$) között, másfelől az arzinek és tioéterek között különösen jelentős. A tercier foszfin és a piridincsoportok koordinációs hajlama a 3d fémek esetében összehasonlítható. Ez legkifejezettebben abban a tényben tükröződik, hogy az Ip és IIp ligandumok sztérikusan gátolt 6-metil-csoport esetében 1,2-komplexekben (LXXVI, LXXVII és LXXVIII) egyértékű ligandumként lépnek kölcsönhatásba a foszforatomon keresztül koordinálódva. A foszfinalkilpiridinek vizsgálati eredményei között az aminoalkilpiridinekkel közös vonások jelentkeznek az 1,1- és az 1,2-kelátképzési hajlam terén. Ugyanez érvényes anionos ligandumoknak az 1,2-komplexek szerkezetére gyakorolt hatását illetően. Újabb mozzanat, hogy a foszfor pillératomok erős nefeloauxetikus hatása miatt a spin párosítás folyamata könnyebben végbemegy. Ezért nikkel(II) és kobalt(II) 1,2-komplexei 4-es (négyzetes planáris) és 5-ös koordinációs számúak a vas(II)-vel oktaéderes 1,3-kelátok képződnek, melyek minden esetben kisspinű állapotúak. Hasonlóan viselkedik az N2 $S^-$ ligandum is. Azonban a merkaptid redukáló hatása miatt az izolálható komplexek száma erősen korlátozott.

A tioéter és arzincsoportok 3d-fémekkel mutatott koordinációs hajlama nem mérhető össze a piridin nitrogénatomjáéval. Figyelembe veendő azonban az is, hogy a tanulmányozott arzinok (Iq, Ir, IIr) komplexeiben az oldallánc szerkezete miatt összehasonlíthatatlanul nagyobb sztérikus gátlást jelentkezik, mint az Ie és IIe tioéterek komplexeiben.

A ligandumok következő tulajdonságait vehetjük figyelembe:

— Kéttagú koordináció nitrogén- és arzén- ill. kén-donorokkal. Előfeltétel ezekben az esetekben a központi atom nagyfokú telítetlensége. (1,1-összetételű komplexek képződése vagy perklorát esetleg tiocianát anionokkal kialakult 1,2-komplexek.)

— Egytagú nitrogén-koordináció. Ez a jelenség látható a 6-os gyűrűképző IIr-nél, Ir esetében azonban nem. A 6-os kelátgyűrű képződésének csökkent tendenciája az anionos ligandumok és a difenilarzin-csoportok eredményes vetélkedését teszi lehetővé. Másrészt az oldalláncok hosszúsága miatt a nagytérigényű gyökök olyan mértékben távolodnak el a központi atomoktól, hogy ezek a koordinációs szférát már csak feltételesen tudják befolyásolni. A IIe tioéter egyfogú ligandumként történő koordinációja mindeddig ismeretlen. Kérdéses azonban, hogy valamennyi preparatív lehetőséget figyelembe vettük-e?

— Nincs koordináció. Ir és kisebb mértékben Iq esetében is az arzén és a nitrogén olyan közel kerül egymáshoz, hogy vagy mindkettő koordinálódik, vagy egyik se. Ir esetében az arzén donor hatása dominálna. 3d-fémekkel a komplexképzés emiatt csak kivételes esetben következik be (5. ábra). Az Iq-nál a sztérikus gátlás lecsökken és a koordináció kialakulása könnyebb lesz. Említésre

méltó, hogy bár a jód komplexeket (XCl) izolálták, a megfelelő klórvegyületek egyikét sem sikerült előállítani. Valószínűleg a $I^-$ és az $AsR_3$ „lágy" donorcsoportok közötti szimbiotikus hatás fellépése játszik szerepet.

### 6.2. *A fém által szabályozott hatások*

A nikkel(II) és kobalt(II) komplexei a bemutatott ligandumokkal egymásnak analógjai. A kobalt(II)-nél az 5-ös koordináció kerül előtérbe, míg a nikkel(II) esetében a négyzetes planáris és az oktaéderes szerkezetek jellemzőek. A kobalt(II) 1,1-kelátjainál hangsúlyozott a tetraéderek kialakulása, a nikkel(II)-nél emellett az 5-ös koordinációs számú dimer szerkezetek is megjelennek. Ezeket a kísérleti tapasztalatokat a kristálytér elmélet segítségével értelmezhetjük [78].

A réz(II) érthetően különbözik mindkét előbbi központi atom viselkedésétől. Az izolálható 1,3-komplexeknél a JAHN-TELLER-torzulási effektussal járó $d^9$ elektronkonfiguráció miatt nem képződnek oktaéderes alapszerkezetek. Számtalan 1,2- és 1,1-komplexben a központi atom koordinációs száma 4,5 vagy 6. A réz(II) plaszticitásának kifejezője a koordinációs poliéderek kisebb-nagyobb torzulása. A réz(II) hajlamos binokleáris hidroxokomplexek képzésére, melyeknek mágneses tulajdonságai egyértelműen összhangba hozhatók szerkezeti paramétereikkel (pl. a $\Phi$ szöggel, 6. ábra).

A nikkel(II) és kobalt(II) „kemény" központi atom. Ezért komplexeiben „kemény" donor nitrogénhez nagyobb affinitásuk van, mint az arzénhez. Palládium(II) esetében, mely a 4d-sorozat „puha" központi atomja, ezzel pontosan fordított a helyzet.

**Összefoglalás**

A dolgozat a sztérikus és elektronos kölcsönhatások törvényszerűségeivel foglalkozik a 3d-elemek piridinszármazékokkal alkotott komplexeinek körében. Részletesen elemzi a ligandumok illetve a központi atomok tulajdonságaiból levonható koordinatív sajátságokat, egységes magyarázatát adja szerteágazó kísérleti tapasztalatoknak.

**Summary**

Regularities of the steric and electronic interactions among the 3d-metal—pyridine derivative complexes were investigated. The coordinative properties derivable from the properties of the ligands and of the central atoms, respectively, are analyzed in detail. A consistent explanation of the manifolded experimental results is given.

## IRODALOM

1. Campolini, M., Nardi, N.: Inorg. Chem. **5,** (1966) 40
2. Ciampolini, M., Speroni, G.: Inorg. Chem. **5,** (1966) 45
3. Sacconi, L., Orioli, P., Di Vaira, M.: J. Amer. Chem. Soc. **87,** (1965) 2059
4. Parks, J., Wagner, B., Holm, R.: J. Amer. Chem. Soc. **92,** 3501 (1970)

5. Uhlig, E., Borek, B., Glänzer, H.: Z. Anorg. allg. Chem. **348,** (1966) 189, **425,** (1976) 217
Uhlig, E., Hepp, W., Le My Ngu, Schmiedeknecht, K.: Rev. Roum. Chim. **22,** (1974) 1165
6. Uhlig, E., Schön, H.: Z. Anorg. allg. Chem. **316,** (1962) 25
7. Uhlig, E., Raimann, H., Staiger, K.: Z. anorg. allg. Chem. **351,** (1967) 296
8. Murakami, Y., Makato, T.: Bull. Chem. Soc. Japan **38,** (1965) 828
9. Shindo, H., Walter, J., Hooper, R.: J. Inorg. Nucl. Chem. **27,** (1965) 871
Choong, W., Stephenson, N.: Cryst. Struct. Commun. **4,** (1975) 275
10. Uhlig, E., Maaser, M.: Z. anorg. allg. Chem. **322,** (1963) 25
11. Uhlig, E., Bergmann, H.-J., Schneider, U.: Z. anorg. allg. Chem. **354,** (1967) 130
12. Uhlig, E., Unger, E.: Z. Chem. **12,** (1972) 112
13. Unger, E., Uhlig, E.: Z. anorg. allg. Chem. **380,** (1971) 275
14. Uhlig, E., Maaser, M.: Z. anorg. allg. Chem. **328,** (1964) 127
15. Maaser, M.: Dissertation Jena 1966, S. 15
16. Uhlig, E.: Coord. Chem. Rev. **10,** (1973) 227
17. Uhlig, E., Unger, E., Dinjus, U.: Z. anorg. allg. Chem. **380,** (1971) 181
18. Uhlig, E., Császár, J., Maaser, M.: Z. anorg. allg. Chem. **331** (1964) 324
19. Haase, W.: Chem. Ber. **106,** (1973) 2468
20. Butcher, R., Sinn, E.: Inorg. Chem. **16,** (1977) 2334
21. Uhlig, E., Maaser, M.: Z. anorg. allg. Chem. **349,** (1967) 300
22. Sutton, G.: Austral. J. Chem. **13,** (1960) 74, 222, 473
23. Nicholson, A., Sutton, G.: Austral. J. Chem. **22,** (1969) 59
24. Uhlig, E., Krähmer, R., Wolf, H.: Z. anorg. allg. Chem. **361,** (1968) 157
25. Sutton, G.: Austral. J. Chem. **16,** (1963) 371
26. Utsuno, S.: J. Inorg. Nucl. Chem. **32,** (1970) 1631
27. Maaser, M.: Dissertation Jena 1966, S. 22
28. Utsuno, S.: J. Inorg. Nucl. Chem. **32,** (1970) 183
29. Dunitz, J.: Acta Crystallogr. **10,** (1954) 304
30. Maaser, M.: Dissertation Jena 1966, S. 24
31. Krähmer, R., Maaser, M., Staiger, K., Uhlig, E.: Z. anorg. allg. Chem. **354** (1967) 242
32. Lewis, D., Hatfield, W., Hodgson, D.: Inorg. Chem. **11,** (1972) 2216
33. Lewis, D., Hatfield, W., Hodgson, D.: Inorg. Chem. **13,** (1974) 147
34. Lewis, D., McGregor, K., Hatfield, W., Hodgson, D.: Inorg. Chem. **13,** (1974) 1013
35. Copeland, V., Hatfield, W., Hodgson, D.: Inorg. Chem. **12,** (1973) 1340
36. Copeland, V., Singh, P., Hatfield, W., Hodgson, D.: Inorg. Chem. **11,** (1972) 1827
37. Bream, R., Estes, D., Hodgson, D.: Inorg. Chem. **14,** (1975) 1672
38. Lewis, D., Hodgson, D.: Inorg. Chem. **12,** (1973) 2935
39. Hodgson, D., Goodman, W., Wilson, R., Morgan, A.: Inorg. Chem. **16,** (1974) 2412
Wilson, R., Wasson, J., Hartfield, W., Hodgson, D.: Inorg. Chem. **17,** (1978) 641
40. Lewis, D., Hodgson, D.: Inorg. Chem. **13,** (1974) 143
41. Koslowski, D., Hodgson, D.: J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1975, 55
42. Singh, P., Copeland, V., Hatfield, W., Hodgson, D.: J. Phys. Chem. **76,** (1972) 2887
43. Copeland, V., Hodgson, D.: Inorg. Chem. **12,** (1973) 2157
44. Bailey, N., Bowler, S.: J. Chem. Soc. A 1971, 1763
45. Hodgson, D.: Progr. Inorg. Chem. **19,** (1975) 173
46. Crawford, H., Richardson, W., Wasson, J., Hodgson, D., Hatfield, W.: Inorg. Chem. **15,** (1976) 2107, 3174
47. Hay, P., Thibeault, J., Hoffmann, R.: J. Amer. Chem. Soc. **97,** (1975) 4884
48. Gazo, J., Bersuker, I. et. al.: Coord. Chem. Rev. **10,** (1976) 253
49. Akbar Ali, M., Livingstone, S.: Coord. Chem. Rev. **13,** (1974) 101
50. Kahmann, K., Sigel, H., Erlenmeyer, H.: Helv. Chim. Acta **47,** (1964) 1754
51. Chia, P., Livingstone, S., Lockyer, T.: Austral. J. Chem. **20,** (1967) 239
52. Chia, P., Livingstone, S., Lockyer, T.: Austral. J. Chem. **19,** (1966) 1835
53. Wrathall, J. u. Busch, D.: Inorg. Chem. **2,** (1963) 1182
54. Uhlig, E., Heinrich, G.: Z. anorg. allg. Chem. **328,** (1964) 124
55. Warner, L., Ottensen, T., Seff, K.: Inorg. Chem. **13,** (1974) 2819 u. 1904
56. Kroneck, P., Naumann, E., Hemmerich, P.: Inorg. Nucl. Chem. Letters **7,** (1971) 659
57. Dahlhoff, W., Dick, T., Ford, G., Nelson, S.: J. Inorg. Chem. **33,** (1971) 1799
58. Uhlig, E., Maaser, M.: Z. anorg. allg. Chem. 344 (1966) 205
59. Maaser, M.: Dissertation Jena 1966, S. 63
60. Issleib, K., Zimmermann, H.: Z. anorg. allg. Chem. **353** (1970) 197
61. Ondrejevic, G., Malzánová, D., Valigura, D., Gazo, J.: Z. Chem. **13,** (1973) 193
62. Uhlig, E., Schäfer, M.: Z. anorg. allg. Chem. **359** (1968) 67

63. Uhlig, E., Schäfer, M.: Z. anorg. allg. Chem. **407** (1974) 23
64. Schäfer, M.: Dissertation Jena 1968, S. 14
65. Barcley, G., Nyholm, R., Parish, R.: J. Chem. Soc. 1961, 4433
66. Dyer, G., Meek, D.: J. Amer. Chem. Soc. **89,** (1967) 3983
67. Haase, W.: Z. anorg. allg. Chem. **404** (1974) 273
68. Carty, A., Chieh, P.: J. Chem. Soc. Comm. 1972, 158
Henamoto, M., Ooi, S., Kuroya, H.: J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1972, 356
69. Sacconi, L.: J. Chem. Soc. A 197, 248; Coord. Chem. Rev. **8,** (1972) 351
70. Kelly, W., Ford, G., Nelson, S.: J. Chem. Soc. A. 1971, 388
71. Booth, G.: Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **6,** (1964) 1
72. Goodwin, H., Lions, F.: J. Amer. Chem. Soc. **81** (1959) 311
73. Uhlig, E., Schäfer, M.: Z. anorg. allg. Chem. **359,** (1968) 178
74. Uhlig, E., Schäfer, M.: Wiss. Z. Karl-Marx-Univ. Leipzig Math.-Naturwiss. R., **21,** (1972) 63
75. Ludwig, W., Wittmann, G.: Helv. Chem. Acta **47,** (1964) 1265
76. Downs, A., Ongley, P.: Chem. and Ind. 1963, 493
77. Uhlig, E., Keiser, S.: Z. anorg. allg. Chem. **406,** (1974) 1
78. Paoletti, P., Ciampolini, M.: Inorg. Chem. **6,** (1967) 64

Fordította
Fábry László

*Kémiai Közlemények 55. kötet 1981 p. 63—79*

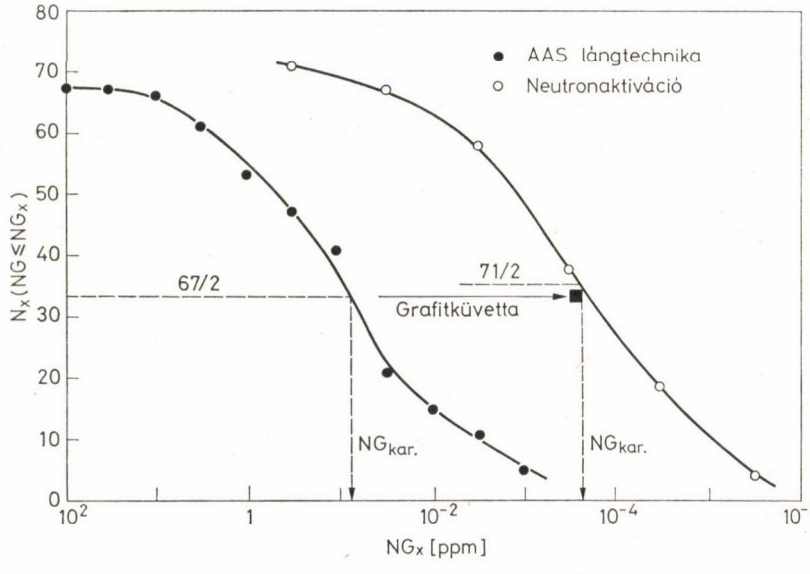
# ATOMABSZORPCIÓS MÓDSZEREK A KOMPLEXKÉMIAI KUTATÁSBAN*

MAGYAR BALÁZS

*(Laboratorium für Anorganische Chemie, Eidgenössische Technische Hochschule, ETH-Zentrum, 8092 Zürich, Svájc)*

Érkezett 1979. november 3-án

Az atomabszorpciós spektrofotometria (AAS) Svájcban manapság [1] a legelterjedtebb módszer oldatok fémtartalmának a meghatározására. A grafitkályhás technika bevezetésével a kimutatási képesség kb. 100—1000-szeresére növekedett és ez különösen a nyomelemzés [2] szempontjából előnyös. Az 1. ábrán látható, hogy a grafitkályhás AAS kimutatási képessége eléri a neutronaktivációs analízisét (NAA). A karakterisztikus kimutatási határ meghatározása céljából az y-tengelyen azoknak az elemeknek az $N_x$ számát ($NG \geq$




*1. ábra.* Az AAS és az NAA érzékenységének összehasonlítása és a karakterisztikus kimutatási határ ($NG_{kar.}$) meghatározása (szaggatott nyilak). $NG_{kar.}$ (láng) $\simeq 10^3 \cdot NG_{kar.}$ (grafitkályha)

* Elhangzott az MTA Spektrokémiai Munkabizottságának ülésén, Budapesten, 1978 szeptemberében.

$\geq NG_x$) tüntettük fel, amelyek egy bizonyos, önkényesen választott $NG_x$ kimutatási határral kimutathatók. Ha ez a határ egyre kisebb lesz, úgy természetesen $N_x$ mind jobban csökken. Azt az $NG_{kar.}$ kimutatási határt, ahol az S-görbéknek a kezdeti értéke a felére csökken, karakterisztikusnak tekinthetjük. Mivel $NG_{kar.}$ a grafitkályhás AAS és az NAA módszernél kb. azonos, a két eljárás kimutatási képessége is egyenlőnek tekinthető, és így kézenfekvőnek tűnt, hogy a nehezen oldható $ML_n$ komplexek összetétele nemcsak radioanalitikai módszerekkel, hanem grafitkályhás AAS-sel is tanulmányozhatók. Habár ez a két analitikai módszer teljesen eltérő fizikai jelenségen alapszik, ugyanazt az analitikai információt szolgáltatja: $[M]_t$ értékét, a meghatározandó M fém összes (totális) koncentrációját. Egyensúlyi állandókat ezért csak kétfázisú rendszerek vizsgálatával nyerhetünk [3]. Elvileg két lehetőség van, ezeket egy-egy példán mutatom be:

1. Az extrakciós megoszlási hányados, $q_M = [M]_{t,o}/[M]_t$ meghatározása az $L^-$ szabad ligandum [L] koncentrációjának függvényében, pl. Cu(II) (8-hidroxi-kinolin rendszer tanulmányozása.

2. Az oldható $[M]_t$ meghatározása lehetőleg nagy [L]-tartományban, pl. Cd(III)(oxin.

A dolgozat súlypontját azok az atomabszorpciós technikai problémák képezik, amelyek a komplexkémiai alkalmazásnál különösen fontosak.

3. Az atomabszorpciós módszerek kimutatási képessége.

4. A háttérabszorpció kompenzálása.

## 1. Egyensúlyi állandók meghatározása extrakciós eljárással

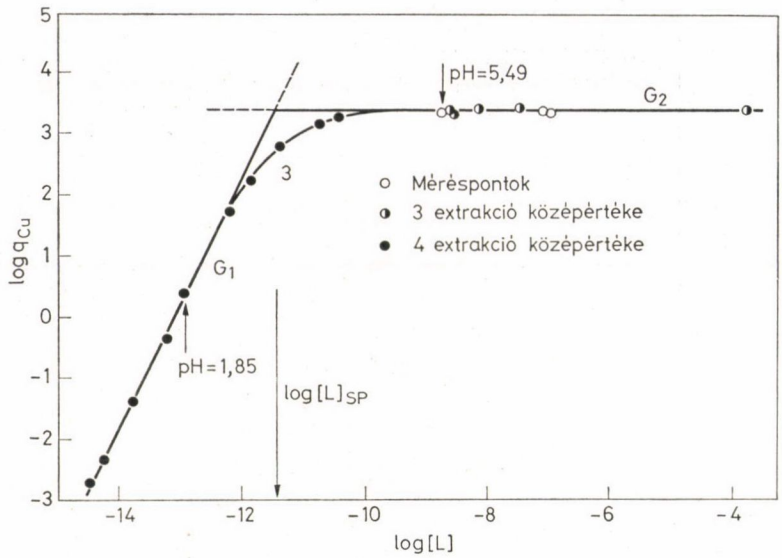
Ha extrakciós mérésekből pontos adatokat akarunk nyerni, úgy a csapadék kiválását el kell kerülni. Ezért reextrakciót végeztünk: a szerves fázist (index „o"), ami a ligandumot (oxin = HL, $[HL]_0 = 0{,}01$ M) és a semleges komplexet ($CuL_2$, $[CuL_2]_0 = 2 \cdot 10^{-4}$ M) tartalmazta, egy adott pH-jú és ionerősségű ($I = 0{,}1$ M, $Me_4NNO_3$) vizes fázissal hoztuk 25 °C-on egyensúlyba. A pH és az oxin Nernst-féle $D_{HL}$ megoszlási együtthatójának ismeretében a szabad oxinátion koncentrációját a következő összefüggésből számoltuk:

$$[L] = (HL_0 D_{HL}) \cdot 10^{(pH-pK_1)} = [HL]_0 \cdot 10^{(pH-12{,}17)}. \qquad (1.1.)$$

A 2. ábra $\log q_{Cu}$-t ábrázolja $\log L$ függvényében.

Mivel a Cu(II) általában sík négyzetes komplexeket képez, a következő munkahipotézissel kezdtük a kiértékelést:

$$q_{Cu} = \frac{[CuL_2]_0}{[Cu^{2+}] + [CuL^+] + [CuL_2]} = \frac{K_N \cdot \beta_2 \cdot [L]^2}{(1 + \beta_1 L + \beta_2 \cdot [L]^2)}. \qquad (1.2.)$$




*2. ábra.* A Cu(II) eloszlási hányadosának ($q_{Cu}$) függése a szabad 8-hidroxi-kinolinát-ion (oxinátion, $L^-$) koncentrációjától 25 °C-on. Az üres, félig üres, ill. telt körök koordinátái 1, 3, ill. 4 extrakcióból származnak

Ha ez a feltételezés a valódi állapotot írja le, úgy két aszimptotát kapunk:

$$A_1: \log q_{Cu}([L] \to 0) = \log K_N + \log \beta_2 + 2 \cdot \log [L] \qquad (1.3.)$$

$$A_3: \log q_{Cu}([L] \to \infty) = \log K_N . \qquad (1.4.)$$

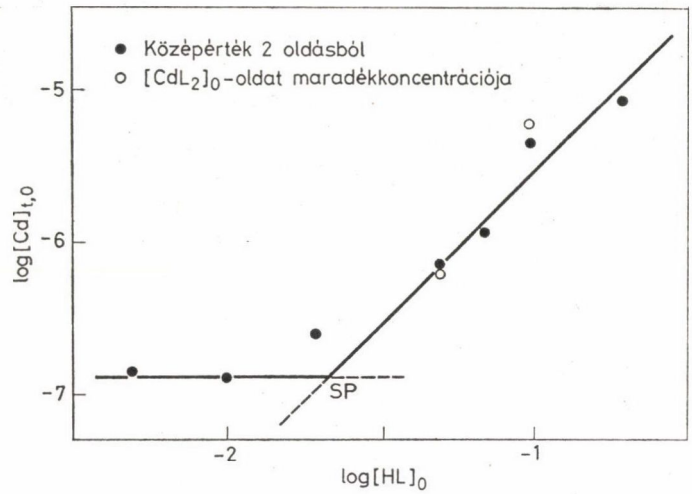
A 2. ábrán ezeket az aszimptotákat a $G_1$ és $G_2$ egyenesekkel közelítettük meg: $G_1 = (26{,}51 \pm 0{,}14) + (2{,}03 \pm 0{,}03) \cdot \log L_1$, és $G_2 = (3{,}38 \pm 0{,}03) = \log K_N$. A két aszimptotát reprezentáló egyenesek metszéspontjából a $\log \beta_2$-t kaptuk meg:

$$\log \beta_2 = -2 \cdot \log[L]_{SP} = 22{,}83 \pm 0{,}12 . \qquad (1.5.)$$

Ha a 3-as tartományban mért $(q_{Cu})_3$-értékeit, valamint a már megkapott $K_N$-t és $\beta_2$-t az 1. egyenletbe behelyettesítjük, úgy megkapjuk $\beta_1$-t is: $\log \beta_1 = 11{,}92 \pm 0{,}05$. A megadott hibák a korrigált tapasztalati szórást jelentik.

## 2. Egyensúlyi állandók meghatározása oldhatósági adatokból

A Cd(II) oxin rendszer vizsgálatához az extrakciós eljárást nem tudtuk alkalmazni, mivel ebben a rendszerben olyan szilárd fázis szerepel, amelyik mindkét fázisban rosszul oldódik: $CdL_2 \cdot 2\,H_2O$. A szerves fázisban (vízzel




*3. ábra.* A $CdL_2 \cdot 2\,H_2O$ oldhatósága oxint tartalmazó, vízzel telített kloroformban 25 °C-on. Telt körök: két $CdL_2 \cdot 2\,H_2O$ minta feloldásából nyert érték. Üres körök: maradékkoncentráció a $CdL_2 \cdot 2\,H_2O$ kiválása után $10^{-4}$ M-os $[CdL_2]_0$-oldatból

telített $CHCl_3$) az oldhatóság, $[Cd]_{t,0}$ nem függ az oxin koncentrációjától, ha $-2{,}3 < \log [HL]_0 < -2$ (3. ábra). Ebben a tartományban $\log [Cd]_t$, tehát a telítettségi koncentráció logaritmusának felel meg: $\log[CdL_2(H_2O)_2]_{0,s} = -6{,}88 \pm 0{,}05$. Ha az oxin koncentrációja növekszik, ligandumcsere következik be:

$CdL_2(H_2O)_2 \rightarrow CdL_2(H_2O, HL) \rightarrow CdL_2(HL)_2$. Mivel a két különböző adduktmolekulát tartalmazó komplex kis koncentrációban van jelen, csak a bruttó adduktképződési állandót

$\beta_A^0 = [CdL_2(HL)_2]_0/[CdL_2]_0 \cdot [HL]_0^2$ tudtuk a két egyenes metszéspontjából meghatározni:

$$\log \beta_A^0 = -2 \cdot \log[HL]_{0,SP} = 3{,}33 \pm 0{,}16\,. \qquad (2.1.)$$

A $CdL_2 \cdot 2\,H_2O$ oldhatóságát a vizes fázisban ($I = 0{,}1$ M, $Me_4NNO_3$) 25 °C-on a 4. ábra szemlélteti. Mivel az oldhatóság kis és nagy oxinátion-koncentrációknál egyaránt növekszik, a kiértékelést a következő hipotézisre alapoztuk:

$$[Cd]_t = [Cd^{2+}] + [CdL^+] + [CdL_2] + [CdL_3^-] =$$

$$= K_{s0}([L^-]^2 + K_{s0}\beta_1)[L^-] + K_{s0}\beta_2 + K_{s0}\beta_3 \cdot [L^-] \qquad (2.2.)$$

ahol

$$[L^-] = [HL]_t \cdot [1 + 10^{(pH-pK_1)} + 10^{(pK_1+pK_2-2\,pH)}]^{-1}\,. \qquad (2.3.)$$

(Az oxin pK-értékeit 25 °C-on, 0,1 M $Me_4NNO_3$ oldatban potenciometrikus titrálással határoztuk meg: $pK_1 = 9{,}579 \pm 0{,}009$ és $pK_2 = 4{,}923 \pm 0{,}007$). Ha a (2.2.) feltétel érvényes, két aszimptotát kell kapnunk:

$$A_1: \log[Cd]_t([L^-] \to 0) = \log K_{s0} + 2 \cdot pL \qquad (2.4.)$$

$$A_3: \log[Cd]_t([L^-] \to \infty) = \log K_{s0} \cdot \beta_3 - pL \qquad (2.5.)$$

Mivel a 4. ábrán kihúzott egyenesek $G_1$ és $G_2$ meredeksége $1{,}90 \pm 0{,}12$, ill. $-0{,}95 \pm 0{,}09$, az aszimptoták a következő egyenesekkel közelíthetők meg:

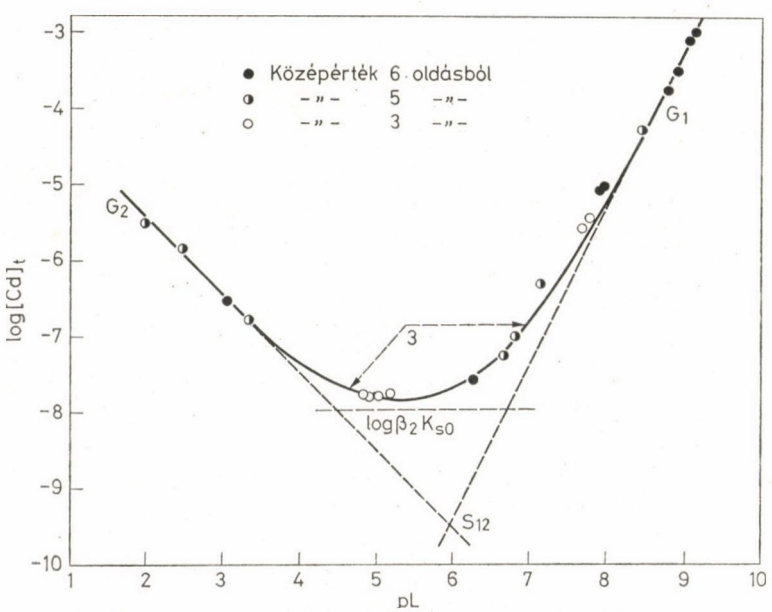
$$G_1: y_1 = \log[Cd]_{t,1} = \bar{y}_1 + 2 \cdot (x_1 - \bar{x}_1) \qquad (2.6.)$$

$$G_2: y_2 = \log[Cd]_{t,2} = \bar{y}_2 - (x_2 - \bar{x}_2) \qquad (2.7.)$$

$(\bar{x}, \bar{y})$ az egyenes súlypontjának koordinátáját és $x_1$ ill. $x_2$ a $pL_1 = -\log[L^-]_1$-t, ill. $pL_2 = -\log[L^-]_2$-t jelöli. Az egyenesek y-tengelymetszetéből $K_{s0}$ és $K_{s0} \cdot \beta_3$ értékeit nyerjük:

$$y_1^0 = \log K_{s0} = \bar{y}_1 - 2 \cdot \bar{x}_1 = 21{,}39 \pm 0{,}06 \qquad (2.8.)$$

$$y_2^0 = \log K_{s0} \cdot \beta_3 = \bar{y}_2 + \bar{x}_2 = -3{,}42 \pm 0{,}05. \qquad (2.9.)$$




*4. ábra.* A $CdL_2 \cdot 2\,H_2O$ oldhatósága a vizes fázisban 25 °C-on (I = 0,1 M, $Me_4NNO_3$) a szabad oxinátion L koncentrációjának a függvényében. Az üres, félig üres, ill. telt körök (log $[Cd]_t$, $-\log[L]$) koordinátái 3, 5, ill. 6 feloldási kísérletből származnak

A két egyenes metszéspontjából $\beta_3$ közvetlenül is kiszámítható:

$$3 \cdot pL_{12} = \log \beta_3 = 2 \cdot \bar{x}_1 - \bar{y}_1 + \bar{x}_2 + \bar{y}_2 = 17{,}96 \pm 0{,}08. \qquad (2.10.)$$

A 3. tartományban $[CdL^+]$, $[CdL_2]$ és $[CdL_3^-]$ összehasonlítható értékűek és így egyidejűleg kell azokat számításba venni. Ha az atomabszorpcióval mért $[Cd]_{t,3}$-ból a már ismert adatokkal kiszámolt $[Cd^{2+}]$-t és $[CdL_3^-]$-t levonjuk, a következő egyenest kapjuk:

$$y_3 = [Cd]_{t,3} - K_{s0}/[L^-]^2 - K_{s0}\beta_3 \cdot [L^-] =$$
$$= \beta_2 \cdot K_{s0} + K_{s0} \cdot \beta_1/[L^-] = A + B/[L^-] \qquad (2.11.)$$

A regressziós egyenes (A, B) paramétereiből és azok $\sigma(A)$, $\sigma(B)$ szórásából a következő értékeket kaptuk:

$$\log \beta_2 = \log(AK_{s0}) \pm \{[0{,}434 \cdot (A)A]^2 + [\sigma(\log K_{s0})^2]\}^{1/2} =$$
$$= 13{,}44 \pm 0{,}08 \qquad (2.12)$$
$$\log \beta_1 = \log(BK_{s0}) \pm \{[0{,}434 \cdot \sigma(B)B]^2 + [\sigma(\log K_{s0})]^2\}^{1/2} =$$
$$= 7{,}34 \pm 0{,}07.$$

Ezek a kiértékelési eljárások a Sillén-féle grafikus „curve-fitting" módszerhez [4] hasonlóak, de egy lényeges pontban különböznek: mi az aszimptoták grafikus számítása helyett ezeket a mért adatokból számított egyenesekkel reprezentáljuk. Így egyúttal megkapjuk az egyensúlyi állandók szórását is. Ennek csak kisebb részét teszi ki a fémmeghatározás hibája. Az előkészítési hiba, azaz az egyensúly nem tökéletes beállása, a fázisok nem tökéletes szétválasztása és a szétválasztott fázisok utólagos szennyeződése általában a fontosabb hibaforrások.

### 3. Az atomabszorpciós meghatározások érzékenysége

Mi érzékenységen a hitelesítő görbék kezdeti meredekségét értjük. Amennyiben a monokromátor csak a mérendő $I_0$ ill. I vonalintenzitást engedi át, a mérhető D optikai sűrűség a következő összefüggéssel [5] becsülhető a kvázilineáris tartományban:

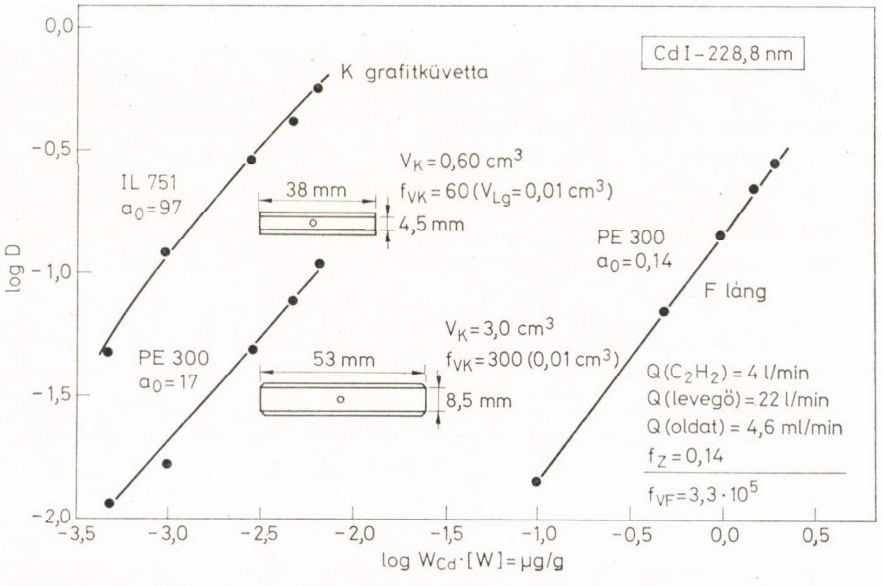
$$D = \log \frac{I_0}{I} = \qquad (3.1.)$$
$$= (2{,}175 \cdot 10^5 \,\mathrm{cm} \cdot \mu\mathrm{mol}) \frac{d_{Lg} L \cdot f_C(1 - f_I)}{A_r \cdot f_V} \cdot \frac{(gf) \cdot f_{Aj} \cdot \lambda_0^2}{(\Delta\lambda_{ab}^2 + \Delta\lambda_{em}^2)^{1/2}} \cdot w_A = a_0 w_A$$

ahol

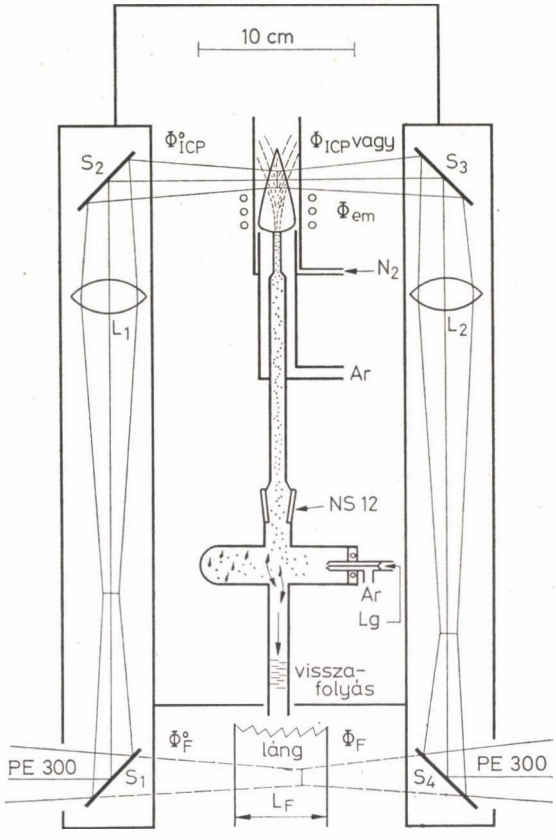
$d_{Lg}$ = az atomrezervoárba bevezetett oldat sűrűsége [g/cm³]
L = a sugárnyaláb úthossza az atomrezervoárban [cm]
$f_C$ = a kémiai disszociációfok (0—1)
$f_I$ = az ionizációs fok (0—1)
$A_r$ = a meghatározandó elem viszonylagos atomtömege
$f_V$ = a hígítási faktor (5. ábra)
(gf) = $g_i g_{ij} = g_j g_{ji}$ = a súlyozott oszcillátorerősség
$\lambda_0$ = a rezonanciavonal hullámhossza [cm]
$\Delta\lambda_{ab}$ = az abszorpciós profil félértékszélessége [cm]
$\Delta\lambda_{em}$ = az emissziós profil félértékszélessége [cm]
$w_A$ = a meghatározandó elem A koncentrációja az atomrezervoárba bevitt Lg oldatban [$\mu$g A/g Lg = ppm]
$f_{Aj}$ = az alsó nívó j populációfaktora

$$= \{\exp[-(E_j - E_0)kT]\} \cdot \left\{\sum_{m=0}^{m^*} (2J_m + 1) \cdot \exp[-(E_m - E_0)kT]\right\}^{-1}$$

$E_m$ = az m-ik energiaszint értéke, m = 0, 1, 2, . . . j . . . i . . . m*
$J_m$ = az m-ik term eredő belsőkvantumszáma
k = Boltzmann-féle állandó
T = abszolút hőmérséklet




*5. ábra.* Az oldat atomrezervoárba vitelekor előálló hígítás hatása az atomabszorpciós mérések $a_0$ érzékenységére. $f_{VF} = [Q(C_2H_2) + Q(\text{levegő})] \cdot (T_F(300)Q_{Lg} \cdot f_Z$ és $f_{VK} = V_K)V_{Lg}$, ahol Q az áramlási sebességet, $T_F$ a lánghőmérsékletet, $f_Z$ a porlasztó hatásfokát, $V_K$ a grafitkályha térfogatát és $V_{Lg}$ a kályhába bevitt oldat térfogatát jelöli




*6. ábra.* A mérésekhez használt Perkin—Elmer 300 atomabszorpciós spektrofotométer optikai kapcsolása Radyne R50 ICP-égővel (27 MHz, 5 kW)

Az állapotösszeg számítását annál az m* energiaszintnél zártuk le, amelyiknek a hozzájárulása 0,002-nél kisebb volt.

Ha a (3.1.) összefüggést ionvonal (pl. Ca II 393,37 nm) érzékenységének becslésére használjuk, úgy $(1 - f_I)$-t természetesen $f_I$-vel kell helyettesíteni. A képlet használatát megnehezíti az a tény, hogy egyes spektrofotometriai adatok, különösen gf és a vonalak félértékszélessége, nagyon pontatlanul ismertek. Növelik a hibát az atomrezervoár jellemzőinek pontatlan értékei. A mérésekhez 4 különböző atomrezervoárt alkalmaztunk: ALL = acetilén/levegő-láng, ADL = acetilén/dinitrogén-oxid-láng, ICP = induktív plazmaégő és GRK = grafitkályha.

Az ICP-égőt a 6. ábrán látható módon kapcsoltuk [6] optikailag négy alumínium tükör ($S_1 - S_4$) és két kvarclencse ($L_1$, $L_2$) felhasználásával a PERKIN—ELMER 300-as atomabszorpciós spektrofotométerhez. Az atomrezer-

**1. táblázat**

*A felhasznált atomrezervoárok adatainak átlagértéke*

| | T [K] | $N_e$ [cm$^{-3}$] | $f_V$ | L [cm] |
|---|---|---|---|---|
| ALL | 2500 | $4 \cdot 10^{11}$ | $4 \cdot 10^5$ | 11 |
| ADL | 3000 | $3 \cdot 10^{11}$ | $6 \cdot 10^5$ | 5,5 |
| ICP h | 5000 | $10^{15}$ | $4 \cdot 10^6$ | 2 |
| ICP m | 8000 | $10^{16}$ | | |
| GRK | 300—2600 | ? | 200 | 5 |

voár legfontosabb adatai, a T hőmérséklet, a szabad elektronok $N_e$ koncentrációja, $f_V$ és L az 1. táblázatban találhatók.

Az ICP-égő esetében a két legfontosabb paraméter (T és $N_e$) pontatlanul ismertek, továbbá függőleges és vízszintes irányban változnak [7, 8]. Ezért a számításhoz egy (h) hideg és egy (m) meleg zónát definiáltunk: a meleg zónában, az áramvezető rézspirális (indukciós tekercs) közelében az argonionok és az elektronok transzlációs hőmérséklete kb. megegyezik: $T_i = T_e \simeq 8000$ K. Ezzel ellentétben a semleges argonatomok gázkinetikai hőmérséklete jóval alacsonyabb ($T_{gk} \simeq 5000$ K), mivel ezeket az elektromágneses tér nem tudja gyorsítani. A hideg zónában, kb. 6 cm magasan a rézspirális felett, egy kvázitermodinamikai egyensúlyt tételezünk fel ($T_i = T_e = T_{gk} \simeq \approx 5000$ K). Atomabszorpciós mérések megbízhatóan általában csak ebben a zónában végezhetők, mivel a meleg zónának a háttéremissziója olyan nagy, hogy az abszorpciós méréseket nagyon zavarja. Az ICP hideg zónájának és a többi atomrezervoárnak az adataival néhány vonal ($a_0^{sz}$) atomabszorpciós érzékenységét a (3.1.) összefüggésből kiszámítottuk és ezeket a „becsült" értékeket a 2. táblázatban összevetettük a mért ($a_0^m$) adatokkal. A vonalakat úgy választottuk, hogy a becslések nehézségeit is demonstrálni tudjuk.

Az összes becsléseknél az emissziós profil félértékszélességét elhanyagoltuk ($\Delta\lambda_{em} = 0$), mivel a vájtkatód hőmérsékletét és a lámpában levő gáz nyomását nem ismertük. Ez a becslések eredményét nem nagyon befolyásolja, mert $\Delta\lambda_{em}$ értéke $\Delta\lambda_{ab}$-nak csak kb. 1/5—1/3-a. Az abszorpciós profil félértékszélességét a $(\Delta\lambda_D^2 + \Delta\lambda_L^2)^{1/2}$ kifejezéssel [9] becsültük, ahol $\Delta\lambda_D$ a Doppler-féle és $\Delta\lambda_L$ a Lorentz-féle kiszélesedést jelöli. Ugyancsak elhanyagoltuk az ionizációt ($f_I = 0$), kivéve a Ca-ét, amelynél $f_I$-t az acetilén/dinitrogén-oxid-lángban 0,22-re és az ICP-égőben 0,69-re becsültük. Továbbá feltételeztük, hogy a kémiai disszociáció tökéletes ($f_C = 1$), kivéve a bórt, ahol $f_C$-t az ADL-ben 0,0035-tel [10] helyettesítettük be.

A számításhoz használt adatok bizonytalanságának tekintetbe vételével mindazok az $a_0^{sz}$ becslések jónak tekinthetők, amelyek a mért $a_0^m$ értékkel nagyságrendben megegyeznek. Ezeket az eseteket tovább nem tárgyaljuk.

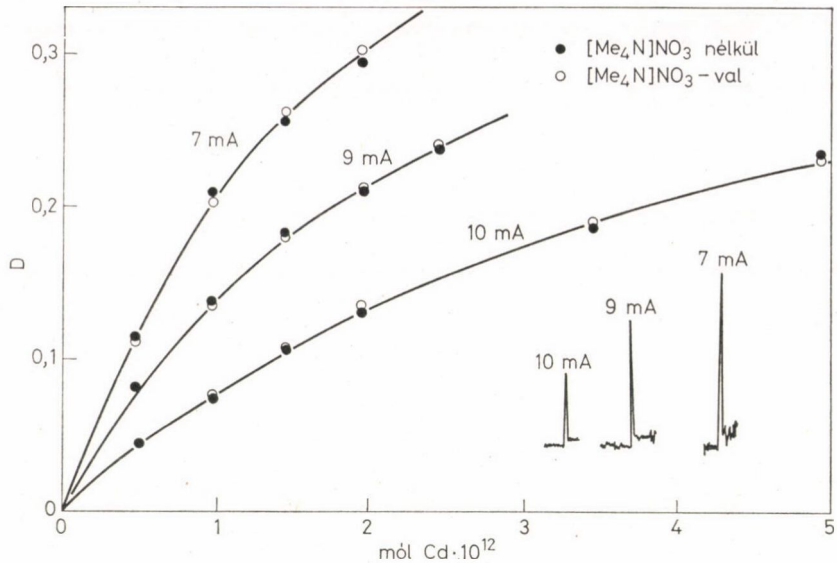
**2. táblázat**

*Az atomabszorpciós meghatározások érzékenységének becsült ($a_0^{sz}$) és mért ($a_0^m$) értékei*

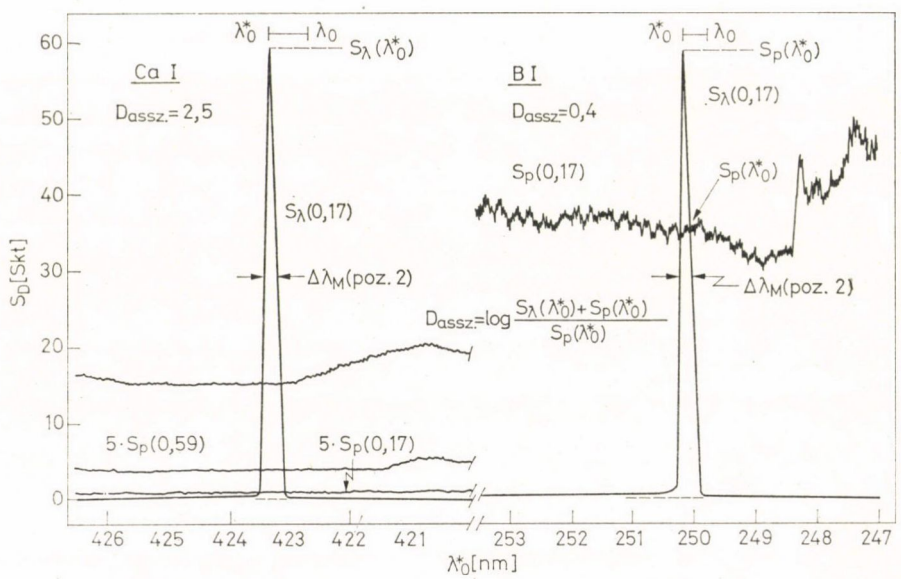
| Elem, A | $\lambda_0$ [nm] | gf | atomrezervoár | $\Delta\lambda_{ab}$ [pm] | $f_{Aj}$ | $a_0^{sz}$ [ppm$^{-1}$] | $a_0^m$ [ppm$^{-1}$] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| B I | 249,8 | 0,44 | ADL | 3,01 | 0,166 | $1,7 \cdot 10^{-4}$ | $1,23 \cdot 10^{-4}$ |
| | | | ICP | 3,86 | 0,166 | $2,1 \cdot 10^{-3}$ | $5,89 \cdot 10^{-5}$ |
| Ca II | 393,4 | 1,39 | ADL | 2,55 | 0,497 | $2,8 \cdot 10^{-2}$ | $1,70 \cdot 10^{-2}$ |
| | | | ICP | 3,19 | 0,455 | $5,8 \cdot 10^{-3}$ | $8,51 \cdot 10^{-3}$ |
| Cd I | 228,8 | 0,92 | ALL | 0,81 | 1,000 | $3,2 \cdot 10^{-1}$ | $7,24 \cdot 10^{-2}$ |
| | | | GRK | 0,71 | 1,000 | $1,6 \cdot 10^{3}$ | $1,57 \cdot 10^{2}$ |
| | 326,1 | 0,0014 | ALL | 1,20 | 1,000 | $6,7 \cdot 10^{-4}$ | $2,04 \cdot 10^{-4}$ |
| Fe I | 248,3 | 3,10 | ALL | 1,20 | 0,048 | $8,3 \cdot 10^{-2}$ | $2,07 \cdot 10^{-2}$ |
| Pd I | 247,6 | 0,10 | ALL | 0,90 | 0,806 | $3,0 \cdot 10^{-2}$ | $9,80 \cdot 10^{-3}$ |
| Pt I | 265,9 | 0,87 | ALL | 0,74 | 0,062 | $1,6 \cdot 10^{-2}$ | $8,49 \cdot 10^{-4}$ |
| | | | ADL | 0,77 | 0,059 | $4,8 \cdot 10^{-3}$ | $3,16 \cdot 10^{-4}$ |
| | | | ICP | 0,98 | 0,051 | $1,8 \cdot 10^{-4}$ | $1,15 \cdot 10^{-4}$ |

Amennyiben az eltérések nagyobbak, speciális hatások lépnek fel. A Cd I 228,8 nm vonal esetében vonalvisszafordulás okozza az érzékenység csökkenését. Ez az önabszorpció az emissziós vonal olyan erős kiszélesedését okozza, hogy a (3.1.) egyenletben $\Delta\lambda_{em}$ dominál a $\Delta\lambda_{ab}$ mellett. Mivel ez a hatás a Cd gőznyomásával, azaz a vájtkatód hőmérsékletével és ezáltal a lámpa áramerősségével növekszik, a (3.1.) összefüggésnek megfelelően a hitelesítő görbék kezdeti meredeksége csökken (7. ábra). Ez az ábra továbbá azt is szemlélteti, hogy az inert sóként használt $Me_4NNO_3$ az atomabszorpciós mérések eredményét nem befolyásolja. A platina esetében a becslések annál jobbak, minél nagyobb a hőmérséklet. Ez arra utal, hogy a lángokban $f_C < 1$. Mivel a Pt-vegyületek nem hőállóak, átmenetileg valószínűleg Pt-fémrészecskék keletkeznek, s ezek párolgása a lángban túl lassú.

Mivel a BO molekula igen stabilis, a disszociáció a plazma hideg zónájában nem tökéletes ($f_C < 1$), és ezáltal az érzékenység számításánál bevezetett ($f_C = 1$) feltétel nem érvényes. A plazma meleg zónájában a disszociáció ugyan majdnem tökéletes, de itt a nagy háttéremisszió miatt az érzékenység erősen lecsökken (8. ábra). Emiatt a zavaró polikromatikus sugárzás miatt a hitelesítő görbe nagyon kicsiny optikai sűrűségnél ($D \sim 0,4$) az ábrán megadott aszimptotához konvergál. Az $S_\lambda + S_p$ teljes jel ezenkívül még magas zajszintje miatt a mért D-értékek nagy szórását idézi elő. Összehasonlítás céljából a 8. ábra bal felében a plazma hideg zónájának az emissziós jelét a Ca I rezonanciavonal jelével együtt tüntettük fel. Mivel $S_p$ értéke kicsi és gyakorlatilag zaj-




*7. ábra.* A hitelesítő görbék alakjának függése a vájtkatód lámpa áramerősségétől és a jel/zaj viszony csökkenése a lámpa áramerősségének a csökkenésével (Cd I 228,8 nm, GRK: Perkin—Elmer 72)




*8. ábra.* Regisztrált jelek a monokromátor belépő résének Ca ill. B vájtkatód lámpával és az ICP-égő „hideg" (baloldalon) ill. „meleg" (jobboldalon) zónájával történt megvilágítása alatt. A megfelelő S (0,17) jeleket, ill. $S_p(\Delta\lambda_M)$ polikromatikus jeleket ugyanazzal a jelerősítéssel vettük fel. Az ICP-égő hideg zónájának jelét ötszörös skálanyújtással regisztráltuk. A zárójelben levő számok a monokromátor spektrális sávszélességét jelentik nm-ben

mentes, a plazma hideg zónája jól használható atomrezervoárként abszorpciós mérésekre. Ennek ellenére az ICP használatának általában az ADL-lel szemben több hátránya van mint előnye. Különösen hátrányos az érzékenység kb. 20-szoros csökkenése, amit az abszorpciós vonalak félérték-növekedésén és az alsó energiaszint populációs faktorának csökkenésén kívül főleg az $L/f_V$-viszony konstrukciós okokból adódó csökkenése idéz elő. Emiatt az ICP használata abszorpciós méréseknél csak ott ajánlatos, ahol nagy érzékenységre nincs szükség, viszont a kémiai zavarások kiküszöbölése nagyon fontos és ez ICP-vel lehetséges, mivel $f_C = 1$ csak itt érhető el (pl. bizonyos Pt-komplexek, ritkaföldfémek stb.). Sokkal előnyösebb továbbá az ICP az ADL-nál kis felbontású spektrofotométerek használata esetén [6], de ez nem az előadás tárgya.

A (3.1.) összefüggés az 1. táblázat adatait figyelembe véve egyértelműen bizonyítja, hogy a grafitkályhás AAS kb. 1000-szeres érzékenységnövekedése a kisebb hígításon alapszik. Ha ugyanis ezt a képletet ugyanarra a vonalra, azonos, de olyan hőmérsékleten alkalmazzuk, ahol $f_C = 1$ és $f_I = 0$, vagy mindkét faktor mindegyik atomrezervoárban azonos, úgy a grafitkályhás (index „K") és lángatomizációs (index „L") AAS érzékenységének az arányát közvetlenül megkapjuk: $(a_0^{sz})_K/(a_0^{sz})_L = L_K \cdot f_{VL}/L_L \cdot f_{VK} = 5{,}5 \cdot 10^5/8{,}3 \cdot 200 = 1500$ (5. ábra). Mivel a komplexkémiai alkalmazásnál általában nagy érzékenységre van szükség, a grafitkályhás technika lényegesen előnyösebb. Ekkor viszont a háttérabszorpció nagyságrendekkel nagyobb, mint a lángokban és így nagyhatású, automatikus kompenzálásra van szükség.

## 4. A háttérabszorpció kompenzálása

A háttérabszorpció általában molekuláris abszorpcióból és fényszórásból tevődik össze. Ez különösen akkor nagy, ha az atomrezervoárba bevitt oldat olyan anyagokat tartalmaz nagyobb mennyiségben, amelyek a meghatározandó fém atomizációjával egyidőben bomlanak vagy szublimálnak. Az atomabszorpció komplexkémiai alkalmazásánál inert sókról van szó, ezeket az ionerősség beállításához leggyakrabban 0,1 M-os koncentrációban adagoljuk. Ezzel szemben a meghatározandó fém koncentrációja $10^{-8}$ és $10^{-3}$ M között van, úgyhogy a háttérabszorpció nagy értékeket érhet el. Ennek kiküszöbölésére elvileg 3 lehetőség áll fenn:

*a)* az inert só termikus bontása vagy szublimálása olyan kis hőmérsékleten, ahol mérhető fémveszteség még nem keletkezik. Ez sok esetben az inert só megfelelő kiválasztásával érhető el: az $Me_4NNO_3$ pl. 450 °C-ig könnyen eltávolítható a grafitkályhából és így nem befolyásolja a fémek meghatározását (7. ábra).

*b)* Nagyon illékony fémek esetén a meghatározás olyan kis hőmérsékleten történhet, ahol az inert só még nem bomlik, vagy szublimál (gyakorlatilag Hg-ra korlátozott).

*c)* A háttérabszorpció méréstechnikai kompenzálása. Mivel ez a legjelentősebb, ezt részletesebben tárgyaljuk.

A háttérabszorpció kompenzálására többféle módszert ajánl az irodalom:

1. A leggyakrabban alkalmazott deutériumlámpás (DL) módszernél [11] a vájtkatód $I_\lambda$ sugárzási intenzitását polikromatikus sugárzás szűk $\Delta\lambda_M$ spektrális tartományba eső $I_p$ intenzitásával hasonlítjuk össze.

2. A kétvonalas módszer [12] esetében a rezonanciavonal és egy hasonló hullámhosszú, a meghatározandó fém által nem abszorbeált vonal intenzitását hasonlítjuk össze.

3. Az önvisszafordulásos módszernél [13] az atomabszorpcióra érzéketlenné tett rezonanciavonalat használjuk kompenzáló sugárként.

4. Az abszorpciós profilok regisztrálása lézersugarak [14] vagy nagy feloldású echelle-rácsos monokromátorok [15] segítségével.

5. Az amissziós Zeeman-hatáson alapuló atomabszorpció (E-ZE/AA) módszerénél [16] a sugárforrást mágneses erőtérbe helyezzük és referencia- ill. mérősugárként a rezonanciavonal Zeeman-komponenseit használjuk.

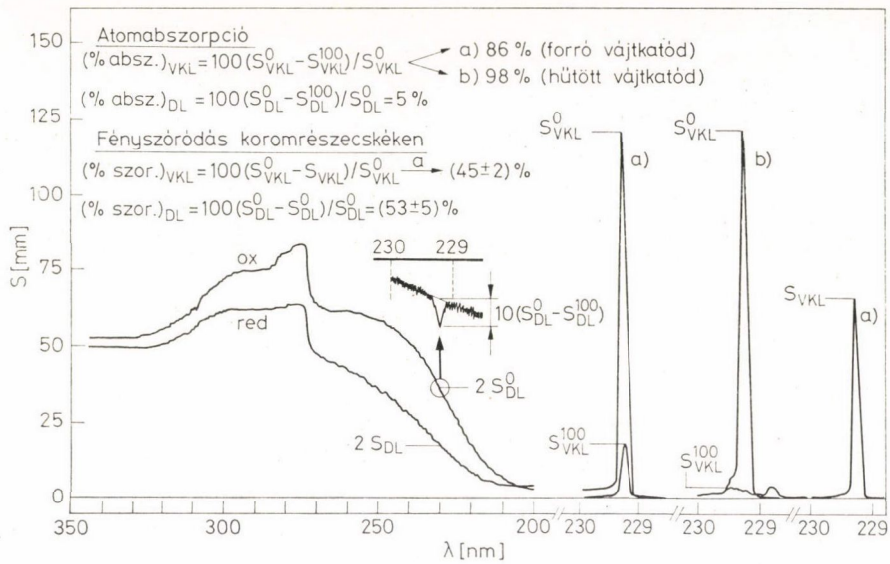
6. Az abszorpciós Zeeman-hatáson alapuló atomabszorpció (A-ZE/AA) módszerénél [17] a grafitkályhát helyezzük a mágneses erőtérbe, aminek következtében az atomok a vájtkatód-sugárzás csak egyik (párhuzamos, $\pi$) komponensét tudják elnyelni. A másik (merőleges, $\pm\sigma$) komponens szolgál referenciasugárként.

Amíg az 1. módszer a kereskedelemben kapható atomabszorpciós spektrofotométerek révén nagyon elterjedt, a többi eljárást viszonylag keveset alkalmazták. Ezek ugyanis vagy bonyolultabb berendezéseket igényelnek, vagy nem olyan általánosan alkalmazhatók, mint az 1. és a 6. módszer. Mivel a komplexkémiai alkalmazásnál az általános használhatóság igen fontos, ezt a két módszert hasonlítottuk egymással össze. Mindkét módszernél, akárcsak a 2., 3. és 5. eljárás esetén is, a kompenzáció annál tökéletesebb,

A.) minél kevésbé nyelik el a meghatározandó atomok a referencia sugárnyalábot ($\Delta I_r \to 0$), és

B.) minél arányosabban változik a mérő és referenciasugár intenzitása $(I_m^0)I_m - I_r^0(I_r) \to 0$, ahol $I^0$ ill. I az atomrezervoár előtti ill. utáni intensitást jelöli a háttérabszorpció következtében.

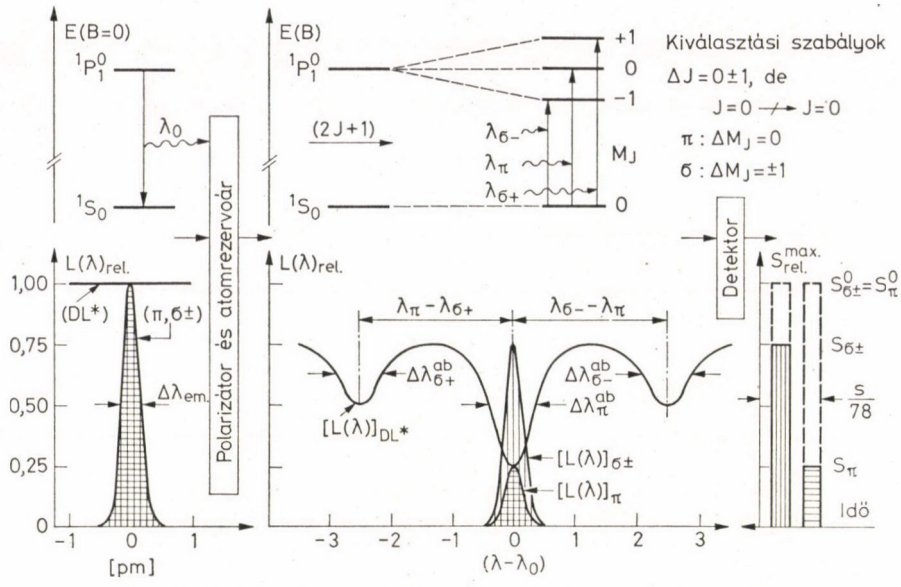
Ezen feltételek kielégítését a DL deutériumlámpás módszer esetén a 9. ábra mutatja. Az ábra bal felében a használt deutériumlámpa színképét regisztráltuk. A DL-sugárzás útjában egy erősen oxidáló („ox"), ill. redukáló („red") acetilén/levegőlángot (ALL) égettünk. Az erősen világító „red"-lángban a DL-sugárzás $(53 \pm 5)\%$-a szóródott a Cd I rezonanciavonal hullámhosszán (228,8 nm). A hullámhossz növekedtével a százalékos szóródás $(\%\ \text{szór.})_{DL}$ erősen csökken, ami arra utal, hogy a koromrészecskék fényszórása a Ryleigh-féle törvénnyel közelítőleg leírható $(I/I^0 \alpha \lambda^{-4})$. Ha a monokromátor belépő rését a vájtkatód Cd-lámpával világítottuk meg, oxidáló ill. redukáló láng esetében




*9. ábra.* A DL deutériumlámpás háttérabszorpció kompenzálása. A jeleket ugyanazzal az erősítéssel, de különböző skálanyújtással regisztráltuk

az ($S^0_{VK}$) a) ill. az ($S_{VK}$) a) jelet regisztráltuk, amiből (45 ± 2) % fényszórást számoltunk ki. Ez a két fényszórás a nagy hibahatárok miatt azonosnak tekinthető, ami a B-feltétel teljesítését jelenti. Az A-feltétel szintén elég jól teljesül, mivel 100 ppm-es Cd-oldat oxidáló lángba való bevezetésekor a DL-lámpa intenzitása csak 5%-kal csökkent, amit a skálanyújtásos jelmagasságból $10 \cdot (S^0_{DL} - S^{100}_{DL})$ számoltunk ki. Ugyanezen körülmények között a Cd-rezonanciavonal intenzitásának 86, ill. 98%-a nyelődik el. A rezonanciavonal önabszorpciós kiszélesedésének az elkerülése végett a b)-jel felvételekor egy 30 °C-ra beállított vájtkatódot használtunk. A (3.1.) összefüggésnek megfelelően D = log 100/100% absz.), és ezáltal % absz. növekedése következett be a $\Delta\lambda_{em}$ csökkenésével.

A háttérabszorpció kompenzálásának a feltételei ideálisan elégíthetők ki az abszorpciós Zeeman-hatáson alapuló atomabszorpció (A-ZE AA) módszerével. Mivel itt a mérő és a referenciasugárként a kérdéses rezonanciavonal Zeeman-komponenseit használjuk, a két sugár hullámhossza tökéletesen megegyezik, ami a fényszórás és molekuláris abszorpció tökéletes kompenzálásának a feltétele. Méréstechnikai szempontból még az is nagyon fontos, hogy a két sugárnyaláb L($\lambda$) fénysűrűsége az atomrezervoár minden pontján ugyanaz, mivel ugyanazon vájtkatódból származnak. A módszer szemléltetésére a Cd 228,8 nm vonalat tárgyaljuk (10. ábra). Ez a vonal az $^1p^0_1 - {}^1S_0$ szingulett átmenetből ered, és ennek megfelelően mágneses tér távollétében a vájtkatódból szingulett vonalként lép ki. Az emittált vonal profilját, azaz az $L(\lambda)_{rel}$

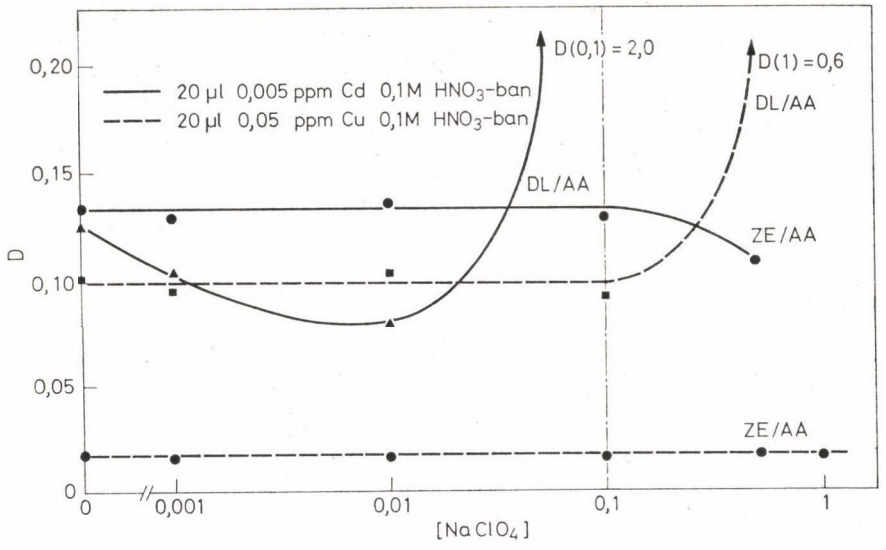



*10. ábra.* Az abszorpciós Zeeman-hatáson alapuló atomabszorpció (A—ZE/AA) mérési elve a Cd I 228.8 nm rezonanciavonal példáján. Vonal-félértékszélességek: $\Delta\lambda_{em} = 3{,}31$ ppm (T = 400 K, $P_{Ar} = 1$ torr), $\Delta\lambda_{ab} = 0{,}80$ pm (T = 2500 K, $P_{Ar} = 1$ atm). A felső $^1P_1^0$ energiaszint felhasadása: $\Delta E = 0{,}467\ cm^{-1}$ (1 Tesla) ill. $|\lambda_{\sigma i} - \lambda_\pi| = E \cdot \lambda_0^2 = 2{,}45$ pm

viszonylagos sugársűrűséget egyszerűség kedvéért Gauss-féle görbével írjuk le. A vonal ($\pi$ és $\sigma\pm$) két komponensét forgó polarizátorral időben elválasztjuk és egymás után — rövid időközökben — a grafitkályhán vezetjük keresztül. Mivel ezt mágneses térben helyeztük el, az atom minden szintje (2J + 1) mágneses szintre hasad fel. Ezeket a következő összefüggésből számítjuk:

$$E(B) = E(B{=}O) + (0{,}4668\ cm^{-1} \cdot T^{-1}) \cdot g_J \bullet B \cdot M_J \qquad (4.1.)$$

ahol $g_J$ a Landé-féle g-faktort, B a mágneses indukciót [Tesla, T] és $M_J$ a mágneses belső kvantumszámot jelöli. A kiválasztási szabályoknak megfelelően 3 átmenet lehetséges, aminek 3 hullámhossz felel meg: $\lambda_{\sigma+} < \lambda_\pi = \lambda_0 < \lambda_\sigma$. Atomabszorpció csak akkor történik, ha egy bizonyos polaritású emissziós komponens profilja ugyanazon polaritású abszorpciós profillal fedésbe kerül. Amint az 1 Tesla mágneses indukció esetére és 25%-os háttérabszorpció feltételezésével rajzolt abszorpciós profil mutatja (10. ábra közepe), az emissziós vonal ($\sigma\pm$)-komponensét a Cd-atomok nem tudják elnyelni, és ezért ez referenciasugárként használható. Az emissziós vonal $\sigma$-komponensének hullámhossza ($= \lambda_0$) és a $\sigma\pm$ abszorpciós profilok hullámhossza közti különbség ugyanis meghaladja a kombinált félértékszélességek kétszeresét: $|\lambda^{ab}_{\sigma\pm} - \lambda_0| > 2(\Delta\lambda^2_{ab} + \Delta\lambda^2_{em})^{1/2}$, és így a profilok fedése nagyon kicsi. Ezzel ellentétben a o-profilok fedése ideális és ezért a o-komponens mérősugárként szerepel. Végül




*11. ábra.* Az inert só ($NaClO_4$) befolyása a mért D optikai sűrűségre. DL/AA: deutériumlámpás, grafitkályhás atomabszorpció (Perkin—Elmer 300), $ZE_2AA$: abszorpciós Zeeman-hatáson alapuló atomabszorpció (HITACHI 170-70)

is az $S_\pi$ és $S_{\sigma\pm}$ jelek idő szerint szintén elválasztva jelennek meg, és a kompenzált optikai sűrűséget szolgáltatják: $D = \log/S_{\sigma\pm}/S_\pi)$.

A 11. ábra az 1. és 6. módszer teljesítőképességét hasonlítja össze komplexkémiai szempontból. Amíg a deutériumlámpás módszer az inert só kb. 0,05 ill. 0,5 M koncentrációjánál csődöt mond, az abszorpciós Zeeman-hatáson alapuló atomabszorpció mindegyik fém esetében kb. 0,5 M-ig használható. A 10. ábra jobb felső sarkában megadott kiválasztási szabályokból következik, hogy az A—ZE/AA módszer minden rezonanciavonalra használható. A $J = 0 \rightarrow J = 0$ átmenet ugyanis tiltott, és így vagy az alsó, vagy a felső termnek a belső kvantumszáma nagyobb nullánál, így ez a szint $(2J + 1)$ mágneses szintre hasad fel, ami az A—ZE/AA módszer előfeltétele. Ugyancsak fontos az a tény, hogy a háttérabszorpció kompenzálása az A—ZE/AA módszer belső, elvi tulajdonsága. Így az analitikusnak nem kell azon töprengnie, hogy a kompenzációt bekapcsolja-e, vagy a jobb pontosság miatt inkább ne. Mivel a háttérabszorpció kompenzálása tökéletesebb, mint a DL/AA módszernél, az inert sók vagy más kísérő anyagok (ligandum, HL) termikus eltávolítása sok esetben nem szükséges, vagy mindenesetre nem szükséges a tökéletes eltávolítás, ami a meghatározás idejét jelentősen megrövidítheti.

Ezideig az A—ZE/AA módszernek csak egy hátrányát figyeltük meg a DL/AA eljárással szemben: anomális Zeeman-hatás esetén (pl. Cu I) a $\pi$-komponens abszorpciós profilja is felhasad, ami által az emisszió és abszorpciós

$\pi$-profilok fedése kisebb lesz és az atomabszorpciós mérés érzékenysége csökken. Ezt sok esetben a jel megnyújtásával kompenzálni lehet, mivel a jelek általában kevésbé „zajosak", mint a DL/AA módszernél.

**Összefoglalás**

A szerző az atomabszorpciós spektroszkópia grafitkályhás módszerét alkalmazza egyensúlyi állandók meghatározására, mégpedig egyrészt extrakciós eljárással, másrészt oldhatósági adatokból. Foglalkozik a komplexkémiai alkalmazásnál különösen fontos atomabszorpciós technikai problémákkal, a módszer kimutatási képességével, valamint a háttérabszorpció kompenzálásával.

**Summary**

The graphite furnace method of atomic absorption spectroscopy was applied for the determination of the equilibrium constants, namely partly by means of extraction, partly from solubility data. The author deals with problems of atomic absorption techniques which have particular importance at the application in complex chemistry, with detection power of the method as well as with the compensation of the background absorption.

## IRODALOM

1. B. MAGYAR: Analyt. Letters **9 (12),** 1055 (1976)
2. „Methodicum Chimicum", 1. kötet 2. rész, Thime Verlag, Stuttgart (1973)
3. B. MAGYAR, P. WECHSLER: Talanta **21,** 539 (1974) és **23,** 95 (1976)
4. L. G. SILLÉN: Acta Chem. Scand., **10,** 186 (1956)
5. B. MAGYAR, G. WIDMER: Talanta **23,** 693 (1976)
6. B. MAGYAR, F. AESCHBACH: GIT Fachz. Lab. **22,** 756 (1978)
7. G. R. KORNBLUM, L. DE GALAN: Spectrochim. Acta **32B,** 71 (1976)
8. D. J. KALNICKY, V. A. FASSEL, R. N. KNISELEY: Appl. Spectr. **31,** 137 (1977)
9. M. L. PARSONS, W. J. MCCARTY, J. D. WINEFORDNER: Appl. Spectr. **20,** 223 (1966)
10. G. F. KIRKBRIGHT, M. SARGENT: „Atomic Absorption and Fluorescence Spectroscopy", Academic Press (1974)
11. A. BALLARD, D. W. STEWART, W. O. KAMM, C. W. ZNELKE: Anal. Chem. **26,** 921 (1954)
12. J. B. WILLIS: „Methods of Biochemical Analysis" Col. XI., Interscience (1963)
13. C. LING: Anal. Chem. **39,** 798 (1967)
14. J. KUHL, G. MAROWSKY, R. TORGE: Anal. Chem. **44,** 375 (1972)
15. A. T. ZANDER, T. C. O'HAVER, P. N. KELIHER: Anal. Chem. **48,** 1166 (1976)
16. T. HADEISHI, R. D. MCLAUGHLIN: Science **174,** 404 (1971)
17. H. KOIZUMI, K. YASUDA: Spectrochim. Acta **31B,** 523 (1976)

Fordította:
PÓLOS LÁSZLÓ

*Kémiai Közlemények 55. kötet 1981 p. 81—90*

# A LOKALIZÁLT SZABAD ELEKTRON KÖLCSÖNHATÁS MODELLJE ÉS A GÁZMOLEKULÁK AKTIVÁLÁSA AZ ÁTMENETIFÉMEK FELÜLETÉN*

Z. KNOR

*(J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Czechoslovak Academy of Sciences, 121 38 Prague 2)*

A heterogén katalízis több szempont szerint tárgyalható, mint pl. a katalizátor aktivitása, szelektivitása, élettartama és/vagy a folyamat gazdaságossága. A jelen cikkben elsősorban az aktivitás problémáját tárgyaljuk és általános vezérfonalat keresünk valamely átmenetifém-katalizátor kiválasztására, esetleg a feladathoz történő alakítására. Jelenleg az irodalomban e problémát alapvetően két úton közelítik meg, amit jobb híján „mérnöki" illetve „fizikai-kémiai" megközelítésnek nevezhetünk. Az előbbi a folyamat makroszkopikus leírásán alapul és optimalizálási folyamatnak tekinthető, amelyben a katalitikus aktivitást egy bizonyos paraméterrel hozzuk kapcsolatba. Ez a paraméter vagy magával a katalizátorral (pl. rácsállandójával, d-jellegével, kilépési munkájával, stb.) vagy a kölcsönhatásban résztvevő rendszerrel (pl. az adszorpciós hővel, az adszorbeált reaktánsnak tulajdonítható kilépési munkaváltozással stb.) függ össze. A legtöbb ilyen paraméter krisztallográfiás anizotrópiája azonban egy bizonyos fémen csaknem abba a nagyságrendbe esik, amekkora különbségek az átmenetifémek teljes sorában a különböző fémek között észlelhetők [1, 2]. Továbbá, valamely reaktáns kölcsönhatása a katalizátor felületével gyakran többféle felületi komplexet eredményez és általában távolról sem világos, hogy ezek közül melyik a legfontosabb a katalitikus reakció kívánt lefutásában [3, 4]. Továbbá, a makroszkópikus paraméterek rendszerint az egész felületre vonatkozó átlagolt információt tartalmazzák, így a korreláció eredménye esetleg nem értékelhető közvetlenül.

A fizikai-kémiai megközelítés a felületi folyamatok mikroszkopikus leírásán alapul. Ebből a szempontból valamennyi felületi jelenség két csoportba sorolható: *a)* emissziós jelenségek; *b)* kémiai jelenségek. Bármely, a gázfázisból a felülethez ütköző primer részecske (atom, molekula, ion, elektron vagy foton) előidézheti az *a)* vagy *b)* jelenséget. A kétféle jelenség abban különbözik, hogy különféle szekunder részecskék jelentkeznek. Az emissziós jelenségekben az elektronok vagy fotonok a primer részecskének a felülettel való kölcsönhatásá-

* A Reakciókinetika és Katalízis Munkabizottság 1979. május 2-i ülésén elhangzott előadás alapján.

ból erednek, a kémiai jelenségekben pedig (a kémiai reakcióból eredő) új részecske — atom, molekula vagy ion — jelenik meg és/vagy hagyja el a felületet. Nyilvánvaló, hogy az első jelenségcsoportban nem lehet a másodlagos részecskének a soktest-kölcsönhatásait elhanyagolni a kezdeti állapotban, a második jelenségcsoportban pedig rövidtávú „kémiai" erőkkel van dolgunk, amelyek elsősorban csak a legközelebbi szomszédok közti kölcsönhatásokkal függnek össze. Ebből logikusan következik, hogy a felületi kémiai kölcsönhatások mikroszkopikus leírásának kulcsfontosságú vonása a kölcsönható gázrészecske közvetlen szomszédságának részletes ismerete, másszóval az „aktív hely" jellemzése. Ezekután feltehetjük a kérdést: milyennek kell lennie az „aktív helynek" ahhoz, hogy valamely kívánt reakcióút megvalósuljon, másszóval: az „aktív hely" milyen kémiai összetétele (geometriai és elektronszerkezete) döntő valamely adott reakcióút számára.

Egy gázmolekula aktiválása egy bizonyos reakció számára a reagáló molekula adott kötéseinek gyengítésével, esetleg disszociációjával jár. Így, a reaktánsok és a kívánt termék ismeretéből közvetlenül adódik, hogy:

1. hány és milyen típusú kötést kell felhasítani a megfelelő geometriájú és elektronszerkezetű „aktív helynek" (itt hasznos lehet a reagáló molekula és a felületi „klaszter" molekulapályáinak kvantumkémiai elemzése);

2. hány és milyen nemkívánatos mellékreakciót kell visszaszorítani ugyancsak optimális geometriai- és elektronszerkezettel rendelkező „aktív hely" kiválasztásával.

Az első pont a molekula heterogén aktiválásának klasszikus problematikáját érinti. A második az aktivitás kérdésének különleges esetét képviseli, amit rendszerint a szelektivitás problémájának nevezünk.

Az egyedi kötéseknek a reaktáns-molekula és a felület kölcsönhatásából eredő perturbációjára vonatkozó elméleti megfontolásokon (pl. a vissza-donálási effektuson) kívül meg lehet kísérelni az „aktív hely" kísérleti jellemzését is az adott reakcióban. Ebben az esetben azt a további feltételezést kell tennünk, hogy az aktív hely azonos az adszorpció helyével (a megtapadási hellyel és annak közvetlen szomszédságával). Az adszorpció helyének a klasszikus kísérleti technikákkal (volumetriásan, kalorimetriásan, kilépési munka mérésével, infravörös mérésekkel stb.) történő jellemzése a teljes felületre vonatkozó átlagos információt nyújt. Nyilvánvaló, hogy kiegészítő feltételezések nélkül ezek az eredmények nem hasonlíthatók össze azokkal az elméleti adatokkal, amelyek túlzottan leegyszerűsített modellekből erednek (pl. egy elszigetelt atom és a katalizátorfelületet képviselő, kisszámú fématomból álló fémklaszter közti kölcsönhatás tanulmányozásából). Feltehetjük a kérdést, mennyiben módosítja a helyzetet, ha modern kísérleti technikákat használunk. Ezekben az esetekben (pl. LEED, AES, UPS, XPS stb. méréseknél) a kapott információ a primer elektronsugár kb. 1 $mm^2$-es, illetve a primer fotonnyaláb mintegy 25 $mm^2$-es keresztmetszetére vonatkozó átlagot képvisel. A helyzetet tovább

bonyolíthatja egyatomos lépcsők (szigetek) esetleges jelenléte máskülönben atomi méretekben is sík kristálylapokon. Ezek a lépcsők minőségileg megváltoztathatják a felület kémiai tulajdonságait [5]. Ha méretük kevesebb 10 nm-nél (ami a LEED kísérletekhez szükséges koherensen szóró tartomány mérete), ezek kísérletileg nem mutathatók ki. Az elsődleges nyaláb keresztmetszetén belül akár $10^{11}$—$10^{12}$ ilyen sziget (egyatomos lépcső) is előfordulhat, ezért az átlagos információ még kevésbé lesz egyértelmű. Az elméletnek két oldalról kell a kísérleti tényeket megközelítenie:

| Elmélet | Kísérlet | Elmélet |
|---|---|---|
| Kvantumkémiai megközelítés | | Szilárdtestfizikai megközelítés |
| $1-10^2$ atom (klaszter) | $10^{13}-10^{14}$ adszorpciós hely | Félvégtelen kristály |

Az egyetlen olyan kísérleti technika, ami közvetlenül az atomi méretekből származó információt képes szolgáltatni, *a térionmikroszkópia*. Ennek azonban másféle hátránya van, nevezetesen az, hogy a felületi történéseket zavarhatja a rendkívül nagy ($10^{10}$ V/m nagyságrendű) elektromos erőtér.

Folytassuk általános megfontolásainkat, figyelembevéve immár az eddig említett korlátokat. A kvantumkémiai tapasztalat azt mutatta, hogy két döntő feltétele van annak, hogy valamely kémiai reakció aktiválási energiája kicsi legyen:

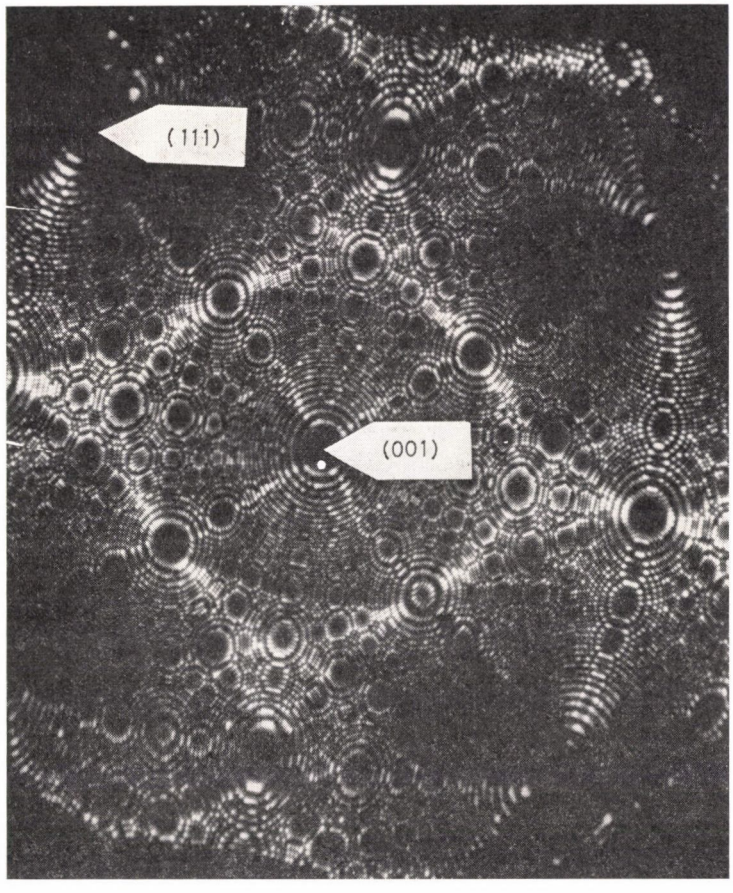
1. a reaktáns- és a termékmolekulák pályaszimmetriája feleljen meg egymásnak;

2. a külső (határ) orbitálok energiaszintjei feleljenek meg egymásnak.

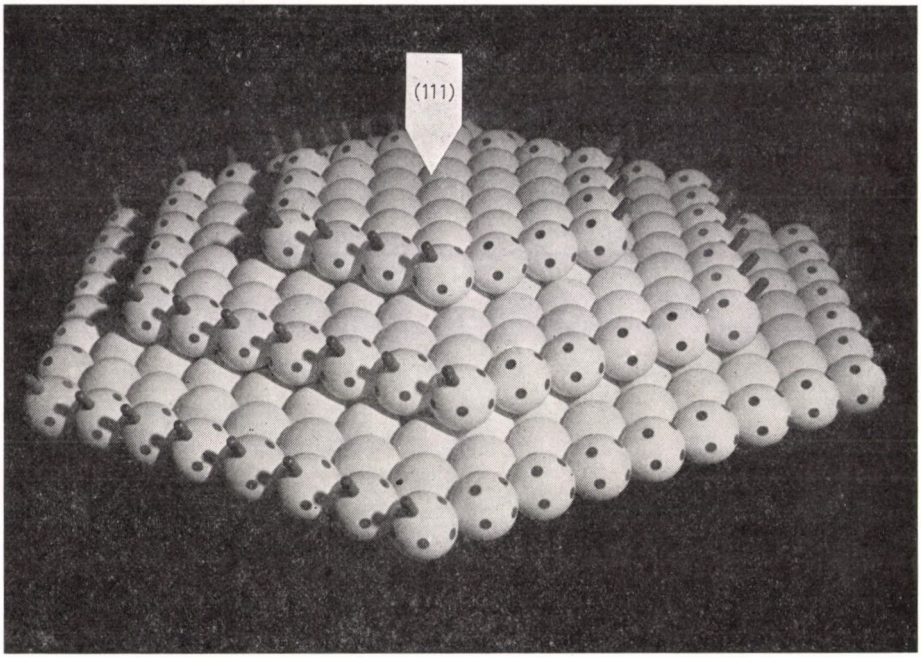
Ezek az általános szabályok alkalmazhatók a heterogén katalitikus reakciókra. A katalizátor legfontosabb hatása az, hogy a reakció aktiválási energiáját csökkenti. Ez a reagáló molekulák külső elektronpályáiban megfigyelhető szimmetria- és energiaváltozásnak tulajdonítható, ami a katalizátorfelülettel való kölcsönhatásnak köszönhető. A reagáló molekula kémiai kölcsönhatása a katalizátorfelülettel mind magának a szóbanforgó molekulának, mind a fémfelületnek a külső elektronpályáin megfigyelhető energia- és szimmetriaviszonyoktól függ. A főproblémát a fémfelület elektronszerkezete jelenti, hiszen — legalábbis az egyszerűbb — reagáló molekulákra vonatkozóan elég megbízható irodalmi adatok állnak rendelkezésünkre (pl. [6]). Az átmenetifémek képviselik a heterogén katalitikus szempontból legérdekesebb fémeket, ezért további megfontolásainkat csak ezekre fogjuk koncentrálni. Általánosan elfogadott tény, hogy a kémiai kölcsönhatás szempontjából az átmenetifémek felületén az elektronokat két részre oszthatjuk: a Bloch-típusú hullámfüggvénnyel leírható delokalizált elektronokra és az atomszerű orbitálokkal jellemezhető lokalizált elektronokra [7—11]. Az átmeneti fémfelület ilyenfajta modellezésé-

nek elméleti alapjai a [12, 13] irodalmakban találhatók, amelyekben számos *d*-fémre kimutatták, hogy a *d*-sáv felső részében (a Fermi-szinthez közel) elhelyezkedő elektronok lokalizált (atomszerű) jelleggel rendelkeznek, a *d*-sáv alsó régióiban levők viszont delokalizált jellegűek (ami érdekesen vág össze az átmeneti fémek Pauling-féle intuitív modelljével).

A kemiszorpciós kötés lokalizált jellegének, valamint a megfelelő orbitálok szimmetriaviszonyaira vonatkozó információnak a kísérleti bizonyítékát a fotoemisszió [10, 14, 15] és az ESD = elektron-stimulált deszorpció [16] térbeli anizotrópiája, továbbá a térionizáció anizotrópiája [17] szolgáltatja. Az utóbbi bizonyíték jól illusztrálja a technika ama vonását, hogy egyedi atomi szintről nyerhető információ mindenféle átlagolási eljárás nélkül, ezért ezt a következőkben röviden részletesebben is ismertetem. A térionmikroszkópban (FIM) egy hegyes csúcsot képezünk le foszforeszkáló ernyőn közömbös gáz




*1. ábra.* Platina térionizációs képe (leképező gáz hélium, a csúcs hőmérséklete kb. 21 K)




*2. ábra.* Egy lapcentrált köbös fém (111) síkjának és környezetének modellje (a rudak azokat a felületi orbitálokat jelképezik, amelyek merőlegesen állnak ki a gázfázis felé, így ezekkel a gázmolekulák nagy átfedést hozhatnak létre: megtapadási helyek; a pöttyök olyan régiókat jelentenek, ahol hibridizált orbitálok várhatók, így az átfedés lehetősége csekély) [17]

ionjainak segítségével [18]. Az így nyerhető nagyítás a $10^6$-szoros nagyságrendbe esik. A feloldóképesség 2—3 Å, ha a csúcs hőmérséklete 21 K és a leképező gáz hélium, tehát az atomi méretű egyenletlenséggel rendelkező síkokon, valamint a (lapos gúlaalakú) csúcsot megközelítő atomi teraszok szélén egyedi atomok is láthatóvá válnak (fényes foltok és fénylő koncentrikus körök formájában — lásd az 1. ábrát). Amint az az 1. ábráról látható, a lapcentrált köbös (fcc) fémek térionizációs képének fényessége anizotróp. Ezt jól lehet a lokalizált orbitálok kölcsönhatásaival magyarázni, és ugyanez érvényes a szoros illeszkedésű, hexagonális rácsú (hcp) fémekre is [19]. Például a platina (111) síkja körüli régió fényességének anizotrópiája azzal magyarázható, hogy e sík környezetében a különböző helyeken más és más az elektrontranszfer (térionizáció) valószínűsége. A térionizáció valószínűségének említett eltérő voltát a felületi orbitálok és a gázrészecskék orbitáljai közti eltérő átfedéssel magyarázhatjuk. (A felületi orbitálok irányát közelítőleg a legközelebbi hiányzó szomszéd atom iránya adja meg [19]). Ha ezt a régiót modellezzük (2. ábra), a rudak a felületi síkra merőleges orbitálokat jelentik, a pöttyök pedig azokat, amelyek nem merőlegesek a felületre. Ez utóbbiak (az előbbiektől eltérően) nem képesek számottevő átfedésbe kerülni a gázrészecskék atompályáival,

ezáltal érthetővé válik e régiókban a térionizáció csekély valószínűsége, ami a FIM-képen e felületrészek láthatatlanságát eredményezi.

Az atomszerű (lokalizált) felületi orbitálok (d-pályák) a gázmolekulák megtapadási helyeiként szolgálnak [1, 20]. Ennek szükséges feltétele az, hogy a d-állapotoknak nagy sűrűségűeknek kell lenniök a Fermi szint közelében (mind a betöltött, mind a betöltetlen állapotokat figyelembevéve). Ez a feltétel kizárólag az átmenetifémek esetében teljesül, így érthetővé válik kivételes kemiszorpciós és katalitikus aktivitásuk.

A platinán alacsony hőmérsékleten lejátszódó $H_2 + O_{ads}$ kölcsönhatás reakciózónájának anizotrópiája [21] e modell használhatóságát illusztrálja.

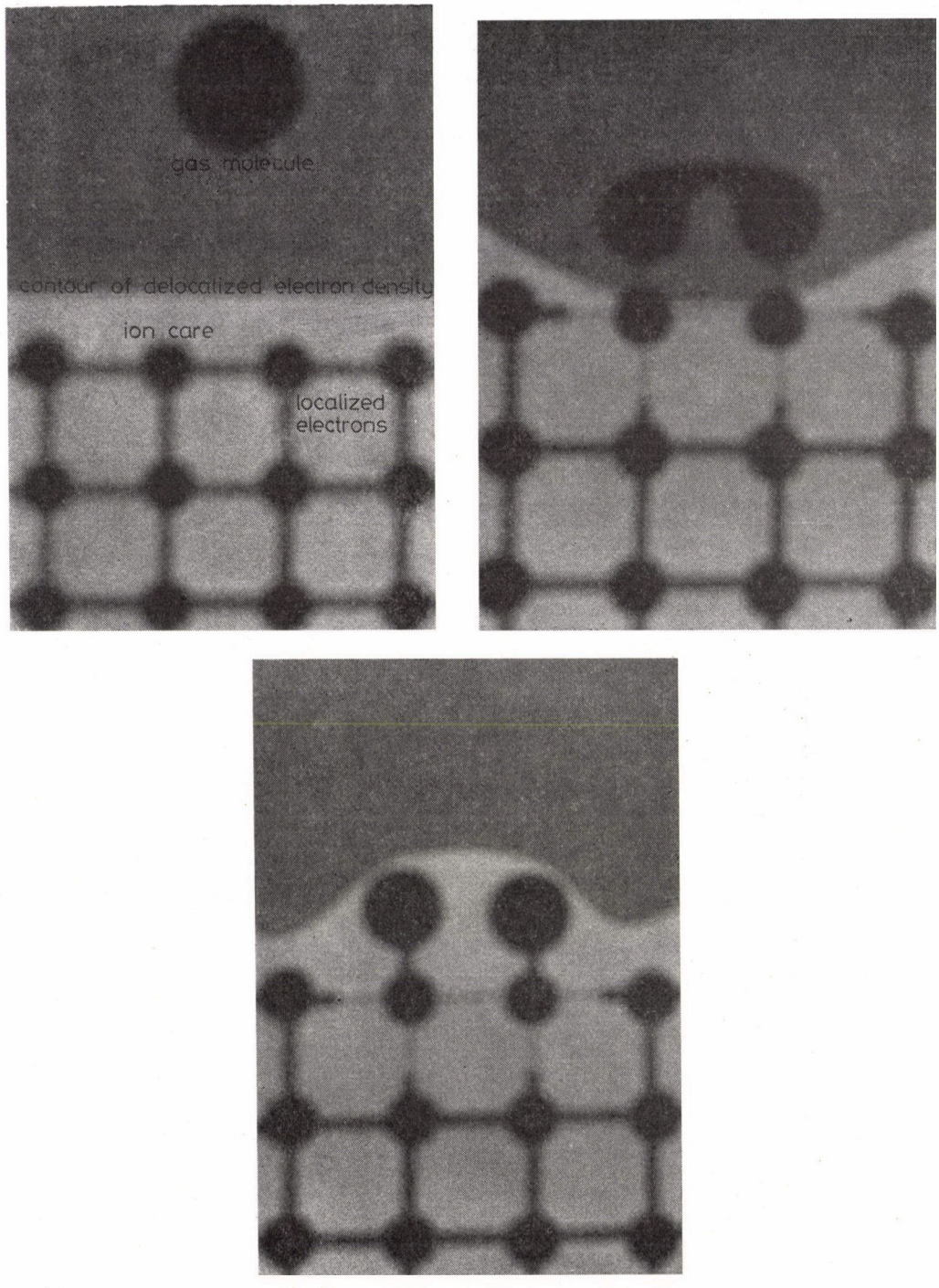
A gázmolekulák aktiválása az átmenetifémek felületén nem magyarázható kizárólag lokalizált kölcsönhatásokkal, mert

1. különbség észlelhető a homogén és a heterogén katalízis között;

2. kísérleti adatok bizonyítják a felületi folyamatok befolyását a delokalizált elektronokra (a felületi kölcsönhatások megváltoztatják az elektromos vezetőképességet és galvanomagnetikus hatással is rendelkeznek stb.). Ezért ezeknek az elektronoknak a hatása a felületi kölcsönhatásokban nem hanyagolható el. Elsősorban ezek az elektronok a felelősek az „árnyékoló" hatásért. Másszóval ezek felelősek a kölcsönhatásban résztvevő gázmolekulák azon kötéseinek felbomlásáért, amelyek bemerülnek a szabad elektronok tengerébe. Ez közvetlen folyománya a Hellman—Feynman teoréma Berlin-féle megfogalmazásának [22], ami úgy szól, hogy két atom között a kötés automatikusan gyengül, ha az elektronok koncentrációja a két atomon kívül eső lazító régiókban zérustól eltérővé válik.

Ezekután megfogalmazható a lokalizált—szabad elektron kölcsönhatás modellje [1, 20]. Ha egy gázmolekula (külső orbitál energiája = ionizációs potenciál = 13—15 eV) megközelíti az átmenetifém felületét (külső orbitál energiája = kilépési munka = 4—6 eV), a delokalizált elektronok sűrűségeloszlásában „felületi lyuk" keletkezik, ami elősegíti a molekula külső elektronpályái és a fém lokalizált elektronjai közti bensőséges kölcsönhatást. Lokalizált kémiai kötések képződnek és az egész felületi komplexum elektronszerkezete megváltozik. Ennek következtében a delokalizált elektronok sűrűsége új eloszlásúvá relaxálódik a felületi komplexum környezetében; az elektrontenger körülveszi a megtapadt molekulát vagy annak egy részét és gyengíti a kötéseket (beleértve a fém-adszorbeált részecske közti kötést is). Ezt mutatja a 3. ábra.

A szimmetrián kívül a pályák energetikai megfelelése is fontos a reakcióképesség problémája szempontjából. Az elektronok energiaszintje az egyes molekulákban a legtöbb esetben ismert, mind elméleti számításokból, mind pedig kísérleti adatokból. Ezért a továbbiakban figyelmünket az átmenetifém felületének állapotgörbéire koncentráljuk (különösen a Fermi-szint környezetében). Az elmélet ebben az esetben eléggé eltérő eredményeket ad, amelyek jellege erősen függ az alkalmazott modelltől [23] és számítási módszertől. Így

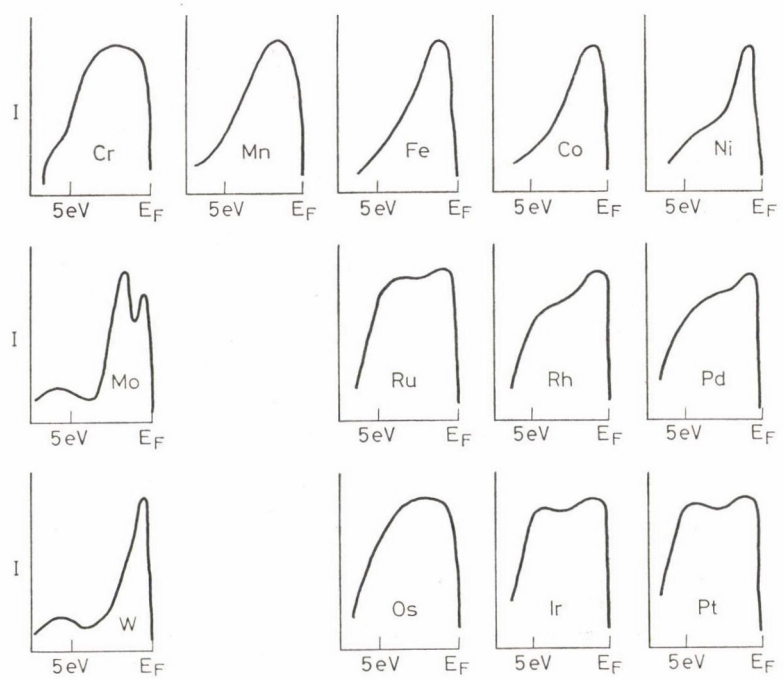



*3. ábra.* A lokalizált – szabad elektron kölcsönhatás modellje [1]

az elméleti eredmények általános jellege elvész. Kísérleti adatként itt a fotoelektronspektrumok jönnek szóba, amelyek azonban csak bonyolult módon rokoníthatók az állapotgörbék valódi sűrűségével. Ezenkívül számos komoly kísérleti probléma merül fel, ha a fotoelektronspektrumokat fel akarjuk használni. Ezek közül megemlíthető a referenciaszint problémája (ami akkor fontos, ha az elmélet és gyakorlat összehasonlítása eredményeként nyert spektrumokat kell magyarázni) [1]; továbbá a fotoemisszió nagy térbeli anizotrópiája és a kísérleti görbékben a felületről illetve a tömbből származó jellegzetességek szétválasztása.

Mindezt figyelembevéve a 4. ábrán a fotoelektron-spektrumok kvalitatív jellegét hangsúlyoztuk, az átmenetifémekre publikált eredmények összegzésével [24—35]. Szigorúan véve csak azon fémek spektrumát lenne szabad összehasonlítani, amelyek azonos típusú kristályráccsal rendelkeznek. Mivel minket a fémfelületek elektronszerkezete kémiai reakcióképességükkel való összefüggésében érdekel (tehát e tekintetben figyelmen kívül hagyva az adott elektronszerkezet fizikai alapjait), néhány általános vonást fogalmazhatunk meg a spektrumokra vonatkozóan:

1. a 4. ábra bal oldalán levő fémek, amelyek *d*-sávja viszonylag keskeny (2—4 eV) erős kölcsönhatásba lépnek a gázmolekulákkal (az adszorpciós hők nagyok [1, 2], a CO és $N_2$ molekulák disszociálnak, a szénhidrogének krakkolód-




*4. ábra.* Az átmenetifémek sematikus fotoelektronspektruma [24—35] (I — az emisszió intenzitása önkényes egységekben)

nak) valószínűleg az atomszerű felületi orbitálokkal létesített erős, lokalizált kölcsönhatások következtében;

2. a 4. ábra jobb oldalán elhelyezkedő fémek, amelyek *d*-sávja széles (5—8 eV) gyengébb kölcsönhatásba lépnek a gázmolekulákkal (az adszorpciós hők kisebbek [1, 2], a CO és a szénhidrogének általában nem disszociatív módon adszorbeálódnak), valószínűleg azért, mert a *d*-sáv alja körül elhelyezkedő elektronok nagy sűrűsége árnyékoló hatást fejt ki. Erről a nagyobb sűrűségről tanúskodik a második maximum megjelenése, különösen a 4. ábra jobb alsó sarkában.

Az ismertetett megfontolások alapján kvalitatív módon általános szabályt fogalmazhatunk meg arra vonatkozóan, hogyan válasszunk meg, vagy hogyan alakítsunk ki valamely reakció szempontjából kedvező átmenetifém katalizátort:

Valamely reakció szempontjából optimális kölcsönhatást érhetünk el egy gázmolekula és egy átmenetifém felülete között, ha a lokalizált és a Fermiszint közelébe eső sávban található delokalizált elektronok sűrűségének aránya egy bizonyos értéket vesz fel; a sűrűségek abszolút értéke ugyanakkor kevésbé fontos.

A fentemlített sűrűségek kívánt arányát a következő módon állíthatjuk be:

1. növeljük a delokalizált elektronok sűrűségét (pl. vaskatalizátorhoz alkáli promotort adunk vagy az átmenetifémet nemesfémmel ötvözzük);

2. blokkoljuk az erős kölcsönhatásokra képes lokalizált elektronokat (pl. felületi karbidokkal vagy szulfidokkal borított Mo és W katalizátorok alkalmazásával);

3. csökkentjük a delokalizált elektronok sűrűségét (pl. oxigénnyomokkal a platina felületén, ami, valószínűleg nagy elektronegativitásánál fogva csökkenti a szabad elektronok sűrűségét, erősítve így az atomszerű orbitálok közti lokalizált kölcsönhatásokat; ennek következtében pl. a C—C kötésszakadás erősödik).

Az összes eddig ismertetett megfontolás valószínűleg csak túlzottan leegyszerűsített képe a valódi felületi kölcsönhatásoknak. A hozzáadott anyagok hatása biztosan sokkal bonyolultabb (a felületi réteg átrendeződése, az aktív hely geometriájának megváltozása, a felületi atomok állapotának megváltozása, a töltéssűrűség eloszlásának megváltozása mind közrejátszhat a végeredményben), így a leírt végkövetkeztetés csak az egyik lehetséges közelítést jelentheti.

## Összefoglalás

Térionmikroszkópiás eredmények alapján a szerző megkísérli a katalizátor felület leírásának „mikroszkopikus" (kvantumkémiai) és „makroszkopikus" (szilárdtestfizikai) megközelítését szintetizálni. Ennek eredményeképpen a „lokalizált — szabad elektron kölcsönhatás" modelljét fejlesztette ki. Ennek alapján a fémek katalitikus aktivitása és a fotoelektronspektrum alapján számított energia szerinti elektroneloszlás között bizonyos korreláció fedezhető fel és értelmezhető; továbbá bizonyos következtetések vonhatók le a hozzáadott anyagok aktivitást módosító hatására is.

**Summary**

On the basis of field ion microscopy experiments it is attempted to synthesize the „microscopic" (quantum chemical) and „macroscopic" (solid state physical) approaches of description of catalyst surfaces. The result of this synthesis is the development of the „localized—free electron interplay" model. This approach permits one to discover and interpret some correlation between the catalytic activity of metals and their electron distribution as a function of energy, calculated on the basis of photoelectron spectra. Also some deductions can be made with respect to the effect of added substances modifying the activity.

## IRODALOM

1. Z. KNOR in „Surface and Defect Properties of Solids" (Eds. M. W. Roberts, J. M. Thomas) (The Chemical Society, London, 1977) Vol. 6, p. 139
2. G. A. SOMORJAI: Catal. Revs.-Sci. Engng., **18,** 173 (1978)
3. P. W. TAMM, L. D. SCHMIDT: J. Chem. Phys., **54,** 4775 (1971)
4. L. R. CLAVENNA, L. D. SCHMIDT: Surface Sci., **22,** 365 (1970)
5. G. A. SOMORJAI: Surface Sci., **34,** 156 (1973)
   S. L. BERNASEK, W. L. SICKHAUS, G. A. SOMORJAI: Phys. Rev. Letters, **30,** 1202 (1973)
6. W. L. JORGENSEN, L. SALEM: The Organic Chemist's Book of Orbitals (Academic Press, New York, 1973)
7. Y. W. TSANG, L. M. FALICOV: J. Phys., **C9,** 51 (1976)
8. A. MADHUKAR, B. BELL: Phys. Rev. Letters, **34,** 1631 (1975)
9. J. R. SCHRIEFFER: J. Vac. Sci. Technol., **13,** 335 (1976)
10. J. W. GADZUK: Japan J. Appl. Phys., 1974 Suppl. 2, Part 2, 881
11. S. G. LOUIE: Phys. Rev. Letters, **40,** 1525 (1978)
12. J. H. WOOD: Phys. Rev., **117,** 714 (1960)
13. P. J. JENNINGS, G. S. PAINTER, R. O. JONES: Surface Sci., **60,** 255 (1976)
14. B. REUERBACHER: Surface Sci., **47,** 115 (1975)
    B. FEUERBACHER, R. F., WILLIS: Phys. Rev. Letters, **36,** 1339 (1976)
15. J. WACLAWSKI, T. V. VORBURGER, R. J. STEIN: J. Vacuum Sci. Technol., **12,** 301 (1975)
16. T. E. MADEY, J. J. CZYZEWSKI, J. T. YATES: Surface Sci., **49,** 465 (1975)
17. Z. KNOR, E. W. MÜLLER: Surface Sci., **10,** 21 (1968)
    Z. KNOR: Advances in Catalysis, **22,** 51 (1972)
18. E. W. MÜLLER, T. T. TSONG: Field Ion Microscopy (American Elsevier Publ. Co., New York, 1969
19. Z. KNOR: J. Vacuum Sci. Technol., **8,** 5 (1971)
20. Z. KNOR: Surface Sci., **70,** 286 (1978)
21. V. V. GORODETSKI, V. A. SOBYANIN, N. N. BULGAKOV, Z. KNOR: Surface Sci., **82,** 120 (1979)
22. B. M. DEB: Rev. Modern Physics, **45,** 22 (1973)
23. B. I. LUNDQUIST, H. HJELMBERG, O. GUNNARSSON in „Photoemission and the Electronic Properties of Surface" (Eds. B. FEUERBACHER, B. FITTON, R. F. WILLIS) (J. Wiley, Chichester, 1978) p. 227
24. B. FEUERBACHER, N. E. CHRISTENSEN: Phys. Rev., **B 10,** 2373 (1974)
25. D. E. EASTMAN: Solid State Commun., **7,** 1697 (1969)
    D. E. EASTMAN: J. Chem. Phys., **40,** 1387 (1969)
26. Y. BAER, P. F. HEDÉN, J. HEDMON, M. KLASSON, C. NORDLING, K. SIEGBAHN: Physica Scripta, **1,** 55 (1970)
27. D. T. PIERCE, W. E. SPICER: Phys. Rev., **B5,** 2125 (1972)
28. N. V. SMITH, G. K. WERTHEIM, S. HÜFNER, M. M. TRAUM: Phys. Rev., **B10,** 3197 (1974)
29. S. HÜFNER, G. K. WERTHEIM, J. H. WERNICK: Phys. Rev., **B8,** 4511 (1973)
30. R. C. CINTI, E. AL KHOUR, B. K. CHAKRAVERTY: Phys. Rev., **B14,** 3296 (1976)
31. P. HEIMANN, H. NEDDERMEYER: J. Phys., **F6,** L 257 (1976)
32. M. PESSA, P. HEIMANN, H. NEDDERMEYER: Phys. Rev., **B14,** 3488 (1976)
33. L. LEY, O. B. DABBOUSI, S. P. KOWALCZYK, F. R. MCFEELY, D. A. SHERLEY: Phys. Rev., **B16,** 5372 (1978)
34. S. F. LIN, D. PIERCE, W. E. SPICER: Phys. Rev., **B4,** 326 (1970)
35. S. HÜFNER in „Topics in Appl. Phys." Vol. 27 „Photoemission in Solids" (Eds. L. LEY, M. CARDONA) (Springer, Berlin, 1979)

Fordította: PAÁL ZOLTÁN

*Kémiai Közlemények 55. kötet 1981 p. 91—102*

# A KEMISZORBEÁLT HIDROGÉN VISELKEDÉSÉNEK VIZSGÁLATA DEUTÉRIUM NYOMJELZÉSSEL NÉHÁNY FÉMMEL ÉS FÉM-SZULFIDDAL KATALIZÁLT HIDROGÉNEZÉSBEN ÉS KÉNTELENÍTÉSBEN*

PETER B. WELLS

*(Department of Chemistry, The University, Hull, England, HU6 7RX)*

## Bevezetés

A heterogén katalizált hidrogénezési reakciók mechanizmusának vizsgálatában, természetszerűen általában a szénhidrogén köztitermékek természetére és reakcióképességére koncentrálják a figyelmet. Azonban a másik reaktáns, a hidrogén, nagyon sokféleképpen kemiszorbeálódhat a felületi helyeken. A jelen közleménynek az a célja, hogy a szerző már közölt és még nem publikált vizsgálataira hivatkozva összefoglalja a kemiszorbeált hidrogén reakcióképességének néhány általános vonását abban a reményben, hogy ezzel más kutatókat is bátorít a hidrogén fontos szerepének vizsgálatára.

## Kísérleti rész

Az összes reakcióhoz sztatikus üvegreaktorokat használtunk, melyeket a szokásos nagyvákuum készülékhez csatlakoztattunk. A szénhidrogén és a deutérium nyomása tipikusan 50—250 mbar között volt. A deutériumot palládium-ezüst szelepen diffúzióval tisztítottuk. A termékeket gáz-folyadék kromatográfiával analizáltuk, és a kromatográfból eluálódó tiszta komponenseket tömegspektrométerrel analizáltuk kis feszültségű ionizációt használva. A táblázatokban szereplő eredmények 10%-nál kisebb konverziókra vonatkoznak. KEMBALL, valamint SMITH és BURWELL módszere szerinti számításokhoz számítógépet használtunk. A programokat kézi számolással ellenőriztük. Részletesebb információk a hivatkozott cikkekben találhatók.

* Az MTA Katalízis Munkabizottságának 1979. szeptember 21-én tartott ülésén elhangzott előadás.

## Elnevezések

Az egész közleményben a „hidrogén" szó általában protiumot vagy deutériumot jelent, avagy mindkettőt, ha a megkülönböztetés nem fontos. Ha nagyobb pontosság szükséges, a megfelelő nevet (protium vagy deutérium), vagy jelet (H ill. D) használjuk.

## Eredmények és értékelés

### 1. *Egy- és többféle hidrogénforrás*

A telítetlen szénhidrogének fémekkel katalizált átalakulásaiban minden esetben kettő (vagy kettő többszöröse) hidrogénatom addicionálódik a szénvázra, és deutérium nyomjelzéssel kivétel nélkül azt találták, hogy ez lépcsőzetesen történik. Molekulárisan a legegyszerűbb eset az etilén hidrogénezése, melyben köztitermékként etilcsoport keletkezik (1. séma).

$$C_2H_4(\text{adsz}) \underset{-X}{\overset{+X}{\rightleftharpoons}} C_2H_5(\text{adsz}) \xrightarrow{+X} C_2H_6(g) \quad [X = H \text{ vagy } D]$$

*1. séma.* Etilén hidrogénezése

A következő egyszerű kérdést tehetjük fel: a reakcióban résztvevő X atomok egyetlen forrásból valók, avagy az adszorbeált etilén és adszorbeált etil különböző forrásból származó X atomokat igényel? A kérdésre felelhetünk, ha az etilént deutériummal reagáltatjuk, mivel így az X atom H vagy D lehet, és KEMBALL cirkulációs módszere [1] lehetővé teszi a kemiszorbeált hidrogén izotópösszetételének számítását. Ezt a technikát használtuk az etilén hidrogénezés vizsgálatára Ru [2], Rh [3], Pd [3, 1b], Re [4], Os [2], Ir [5], Pt [5, 6] és

**1. táblázat**

*A kemiszorbeált hidrogén izotópösszetétele négy jellemző etilén-deutérium reakcióban*

| Katalizátor | Hőmérséklet K | X összetétele az etilén-(adsz) + X → etil(adsz) | | X összetéte az etil-(adsz) + X → etán | | Hivatkozás |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | H | D | H | D | |
| 17% Re-szilika | 298 | 0,10 | 0,90 | 0,10 | 0,90 | 4 |
| 0,1% Pt-magnézium | 298 | 0,25 | 0,75 | 0,25 | 0,75 | 6 |
| 5% Pd-alumina | 257 | 0,67 | 0,33 | 0,62 | 0,38 | 1*b* |
| 5% Ir-alumina | 257 | 0,67 | 0,33 | 0,10 | 0,90 | 5 |

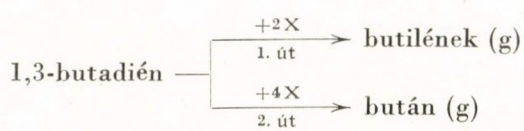
Au [7] katalizátorokon és az iridium kivételével mindegyik fémen a két elemi lépésben résztvevő hidrogén izotóp összetétele közel azonos (1. táblázat). Így azt következtettük, hogy mindegyik lépésben egy hidrogénatommal történik a kölcsönhatás és az adszorbeált etilén és adszorbeált etil a H és D atomokat ugyanazon forrásból kapja. Iridiumon az adszorbeált etilnek szignifikánsan nagyobb a lehetősége deutérium felvételére, mint az adszorbeált etilénnek (1. táblázat). Ebben az esetben azt kell következtetnünk, hogy az iridium felületén két különböző összetételű kemiszorbeált hidrogén készlet létezik, vagypedig, és ez a valószínűbb, az adszorbeált etil egy része molekuláris deutériummal etánná alakul (2. séma).

$$C_2X_5(\text{adsz}) + D_2(g) \rightarrow C_2X_5D(g) + D(\text{adsz})$$

*2. séma*

Ebből az egyszerű reakcióból is láthatjuk, hogy gondos, számszerű analízisre van szükség, mielőtt valamit állítunk az elemi lépésekben résztvevő hidrogén forrásáról.

Az előbb feltett általános kérdést újra fogalmazhatjuk a kétlépéses reakciókra, mint az acetilénszármazékok vagy diének hidrogénezésére, amikoris az első mól hidrogén addíciója olefineket a második mólé alkánokat eredményez. A 3. sémában bemutatjuk az 1,3-butadién fémekkel katalizált reakcióját deutériummal, melyben butilén és bután a kezdeti termék.




*3. séma.* A butadién hidrogénezés sematikus ábrázolása

Mindegyik termék széles eloszlásban tartalmaz deutériumot, amely azt mutatja, hogy a felületen két félig-hidrogénezett adszorbeált állapot, $C_4H_7$(adsz) és $C_4H_9$(adsz) képződött az adszorbeált butadiénen és butilénen kívül. Mindegyik félig-hidrogénezett állapot egyensúlyban van a prekurzorával és az adszorbeált hidrogénnel. Az egyensúly miatt nehéz a termékek deutériumeloszlásának értelmezése, bár SMITH és BURWELL számítási módszere [8] lehetővé teszi a tényleges csere (az *N*-profil) meghatározását és egyidejűleg megadja a H : D készlet effektív izotóp összetételét a 3. sémában jelzett minden egyes útra. (A számítás feltételezi, hogy a köztitermékek átalakulásában a hidrogén atomosan addicionálódik.) Így feltehetjük a következő kérdést: a 3. sémában szereplő X atomok ugyanabból a forrásból származnak-e, vagy pedig a különböző utak köztitermékei különböző forrásokból származó X atomokat igé-

**2. táblázat**

*A kemiszorbeált hidrogén izotópösszetétele három 1,3-butadién reakcióban*

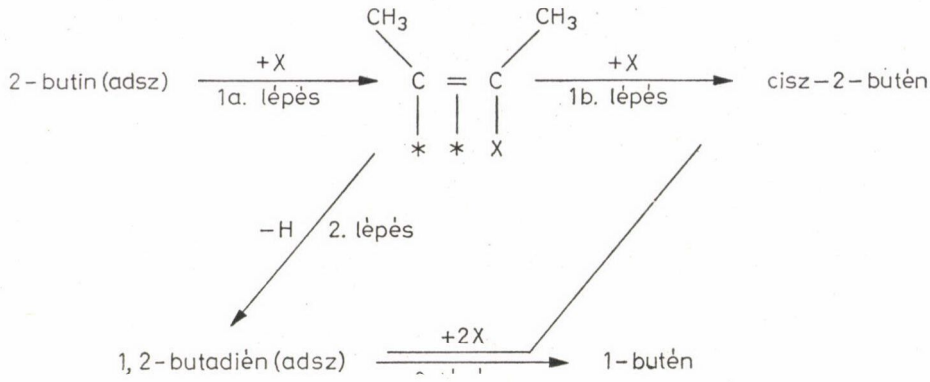
| Katalizátor | Hőmérséklet K | X összetétele a 3. séma 1. útjában | | X összetétele a 3. séma 2. útjában | | Hivatkozás |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | H | D | H | D | |
| 17% Re-szilika | 373 | 0,22 | 0,78 | 0,10 | 0,90 | 10 |
| 5% Pt-alumina | 293 | 0,28 | 0,72 | 0,24 | 0,76 | 9 |
| 5% Rh-alumina | 293 | 0,28 | 0,72 | 0,18<br>0,86 | 0,82 (80%)<br>0,14 (20%) | 9 |

nyelnek? Az 1,3-butadiénnek Rh-mal [9], Re-mal [10] és Pt-val [9] katalizált deuterálásának eredményeit a 2. táblázat mutatja. A számítás hibáján belül úgy látszik, hogy platinán mind a butilén, mind a bután képződésében azonos az adszorbeált H és D készlet. Azonban ródium és rénium felületén a helyzet más, mivel kettő, sőt még három különböző izotópösszetételű hidrogénkészlet létezik egyidejűleg a katalitikusan aktív felületen. Ezekben az esetekben azt következtették [9, 10], hogy a bután és a butilén a felület különböző részein képződik. A „felület különböző részei" fogalom fizikai jelentését a 3. és 4. részben tárgyaljuk.

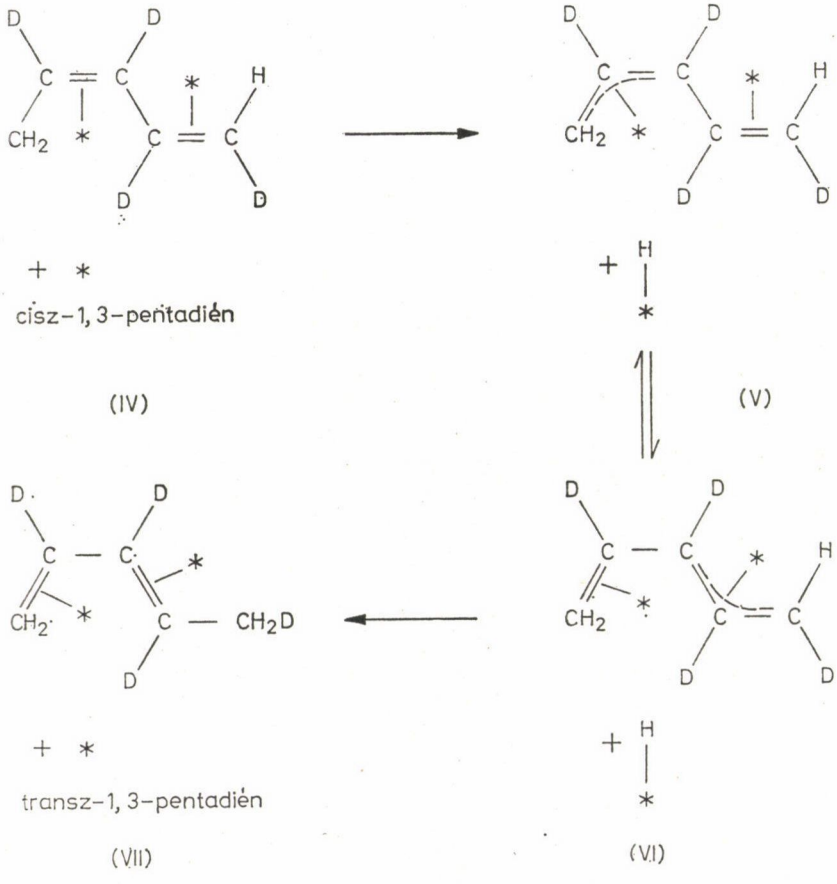
## 2. *Intramolekuláris és intermolekuláris hidrogénatom átvitel keveredés nélkül*

Vannak esetek, melyekben az adszorbeált hidrogén izotópos inhomogenitása nyilvánvaló, de melyekre értelmetlen lenne feltételezni, hogy a reakció csak a felület különleges helyein vagy meghatározott részein megy végbe. Ezekben a reakciókban intramolekuláris vagy intermolekuláris hidrogénátadás történik; egy vagy két példát mutatunk mindegyik esetre.

A 2-butin hidrogénezése köztudottan cisz-2-buténtet ad fő termékként két deutériumatomnak az adszorbeált alkinra történő egyszerű cisz-addíciójával [11—13]. A többi butén kitermelése nagyon kicsi, vagy nulla Ni, Pd és Pt katalizátorokon [11, 12], de növekszik, miközben a VIII. csoportban balra haladunk és jelentőssé válik Ru és Os katalizátorokon 358 K-on [13]. Deutérium nyomjelzéssel megállapították, hogy ruténiumon és ozmiumon a cisz-2-butén két hidrogénatom direkt addíciójával képződik, és a hidrogénkészlet összetétele közelítőleg H : D = 1 : 9. 1-Butén is képződött kezdeti termékként a 2-butinnak adszorbeált 1,2-butadiénné történő izomerizációján és azt követő hidrogénezésén keresztül (4. séma). A 3. lépésben résztvevő adszorbeált hidrogén izotópösszetétele egyértelműen nem H : D = 1 : 9-nek felelt meg, hanem protiumban gazdagabb volt, mivel az 1-butén-$d_3$ mennyisége a vártnál kisebb, az 1-butén-$d_2$ mennyisége pedig nagyobb volt. Az eloszlás konzisztens volt azzal a feltételezéssel, hogy a 2. és 3. lépés az 5. sémában bemutatott módon




*4. séma.* cisz-2-Butén és 1-butén képződése Ru és Os katalizátorokon



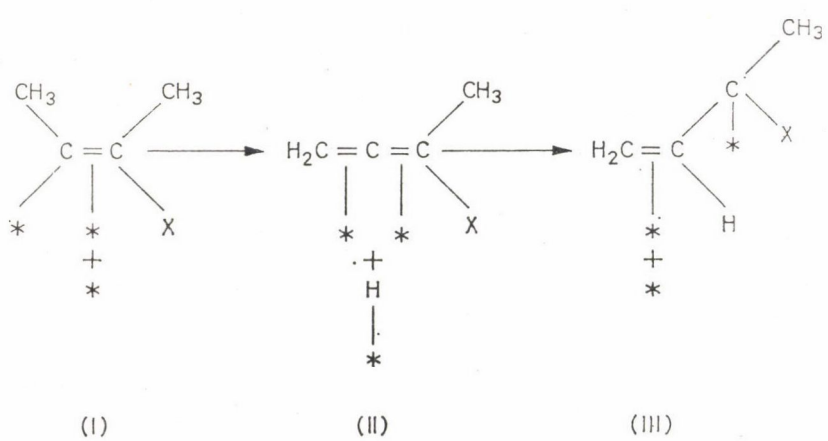

*5. séma.* Intramolekuláris H-átadás a 2-butin hidrogénezésében

részben intramolekuláris hidrogén átadással megy végbe. Érdekes, hogy a (II)-ben adszorbeált H-atom nem keveredik gyorsan az adszorbeált H és D atomokkal, de ebben a munkában kísérletileg megállapították, hogy az ilyen keveredés lehet lassú is, és hogy a fém katalizátorok felületén a hidrogénatomok vándorlása reakciókörülmények között kinetikailag nem mindig gyors.

A keveredés nélküli intramolekuláris hidrogén átadásra egy másik példa a cisz-1,3-pentadién-$d_4$-nek 433 K-en történő geometriai izomerizálása kobalt-alumina katalizátorokon. Bár a kiindulási anyag kezdeti jelzése nem volt tökéletes, az eredmények világosan mutatták, hogy a 6. sémában szereplő absztrakciós-addíciós folyamaton keresztül történt az izomerizáció.

Az (V) és (VI) képződményekben szereplő adszorbeált H-atom nem keveredik gyorsan a kobalton levő adszorbeált D-atomokkal, melyek az alumina hordozóról történő spillover folytán vannak jelen. Az izomerizálás névlegesen 1,5 hidrogénatom átvitel, vagypedig (és ez a valószínűbb) két egymást követő 1,3-átadás az adszorbeált 1,4-pentadiénben, amely az (V) és (VI) között képződik.

Mivel a protiumatomok *intra*molekuláris átadásban résztvehetnek úgy, hogy nem keverednek az adszorbeált H és D készlettel, felvetődik a kérdés, hogy *inter*molekuláris átadás is történhet-e hasonló módon. A szerző nem figyelt meg ilyen átadást a saját munkájában, de meggyőződése, hogy ilyen folyamatok nyilvánvalóak az 1,3-butadiénnek deutériummal történő reakciójában alumina hordozós arany katalizátoron 473 K-on, melyekről Buchanan és Webb [15] számolt be. A fenti szerzők azt figyelték meg, hogy a képződött butének a vártnál kevesebb deutériumot tartalmaztak, és azt javasolták, hogy a katalizátor hordozó „B típusú" protiumot szállít a reakcióhoz. Mivel a hordozóhoz kapcsolt könnyen cserélhető protiumot a kísérletek kezdete előtt már deutériumra



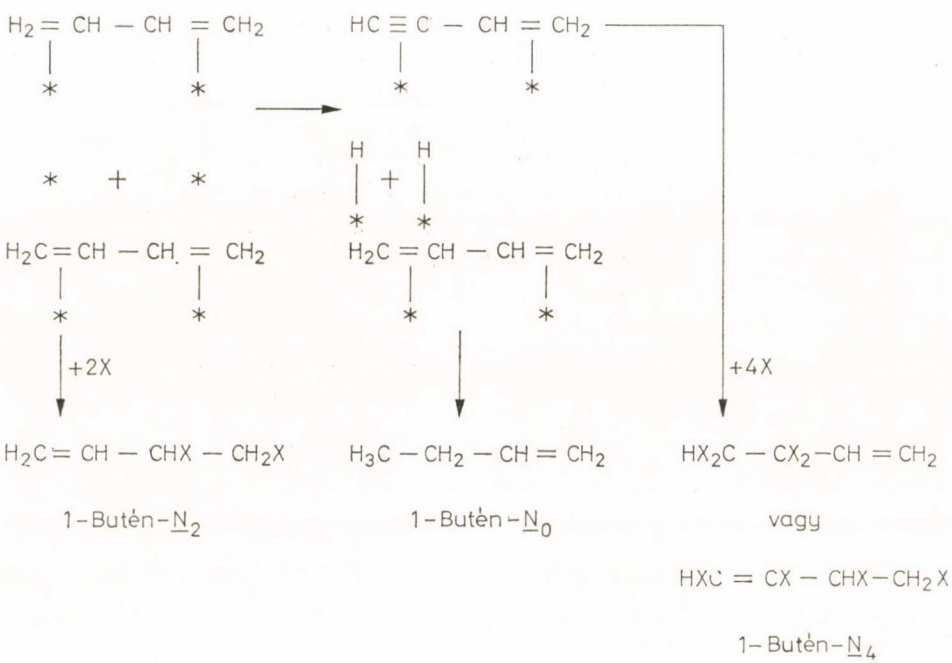

*6. séma.* Intramolekuláris H-átadás a cisz-pentadién izomerizációjában Co-katalizátoron

cserélték, ezért a „B típusú" protium forrása bizonytalan maradt. A közölt eredményekből BURWELL módszerével $N$-profilokat (csere eloszlás) számítottam [16]. Például 473 K-en a keletkezett 1-buténben a deutériumeloszlás [15] $C_4H_8 = 42\%$, $C_4H_7D = 39{,}6\%$, $C_4H_6D_2 = 15{,}6\%$, $C_4H_5D_3 = 2{,}4\%$, $C_4H_4D_4 = 0{,}4\%$, ezt az eloszlást pontosan vissza lehet adni számítással, melyhez egy elfogadható* $N$-profil:

$$N_0 = C_4H_8 = 11{,}8\%;\quad N_1 = C_4H_7X = 8{,}2\%;\quad N_2 = C_4H_6X_2 = 64{,}4\%,$$

$$N_3 = C_4H_5X_3 = 0{,}0\%,\quad N_4 = C_4H_4X_4 = 15{,}6\%,\quad X = 60\%H,\ 40\%D$$

Értelemszerűen azt várjuk, hogy az $N$-profilban (a butadiénből képződött butén esetén) $N_0 = N_1 = 0$; és valóban ez az a feltétel, amelyet a számításokban általában használnak. Azonban a jelen esetben a kapott információ teljesen egyértelmű. A termék egész biztosan tartalmaz olyan anyagot ($N_0$), amelyben az addicionálódott hidrogénatomok közül egyik sem származik a H/D tartalékból, valamint olyat ($N_1$), amelyben csak az egyik származik onnan. Ez a hidrogén, vagy a Buchanan és Webb által javasolt „B típus", vagy — és én ezt hiszem — magából a butadiénből származik a 7. sémán bemutatott




*7. séma.* 1-Butén $N_0$, $N_2$ és $N_4$ képződés. Az $N_0$ képződés a H/D készlettel való keveredés nélküli intramolekuláris H-átadáson keresztül megy végbe. A 2-butén analóg módon 1 : 4 addícióval képződik

* Az összes többi elfogadható $N$-profilokban $N_0$ értéke nagyobb, így az érvelés nem változik.

intermolekuláris átadásból. Aranyon, 473 K-on az adszorbeált hidrogén koncentrációja közismerten alacsony [15], ezért indokolt feltenni az 1,3-butadiénnek a 7. sémán bemutatott dehidrogéneződését vinilacetilénné. A 7. séma butén-$N_4$ képződését is megjósolja, mégpedig az $N_0$-lal összemérhető mennyiségben, ami megegyezik a számított $N$-profillal. Végezetül, a kísérletekben használt arany katalizátor a használat során irreverzibilisen deaktiválódott, amit a vinilacetilénnél tovább dehidrogéneződött képződmények fokozatos felhalmozódása okozhat. (A munka újraértelmezését a társszerzőm is elfogadta lehetséges magyarázatként.) Így ezt a reakciót bizonyítékként értelmezhetjük a keveredés nélküli hidrogén átadásra. Érdekes lenne a jövőben további reakciókat keresni, valószínűleg az IB fémek felületén, amelyekben a molekuláris hidrogén adszorpciójából származó hidrogénatom borítottság kellően kicsiny ahhoz, hogy a második hidrogén forrás — a szénhidrogén disszociációja — lényeges szerepet játszhasson a teljes folyamatban.

### 3. *Két egymás mellett létező keveredés nélküli hidrogén-deutérium készlet szulfidok felületén*

A 2. táblázat mutatta, hogy fémfelületen látszólag kettő, vagy három hidrogén készlet létezhet egymás mellett, és mindegyikben van H és D is. Hasonló helyzetet figyeltünk meg a szulfidkatalizált reakciókban.

Tetrahidrotiofén $MoS_2$ felületén 693 K-on deutériummal fő kezdeti termékként 1,3-butadiént és propadiént ad, míg a butének melléktermékek [17]. Tipikus deutériumeloszlásokat adunk a 3. táblázatban; figyelemreméltó, hogy a butaidén főként $C_4H_6$ és $C_4D_6$ keveréke. Számunkra a továbbiakban a legérdekesebb a reakció következő lépése, amelyben a butadién buténné hidrogéneződik. Világosan látszik, hogy a butadién-$d_0$ 0—6 deutériumatomot tartalmazó buténné alakul, melyben a deutérium eloszlás $d_2$-nél csúcsosodik, míg a butadién-$d_6$-ból tisztán butén-$d_8$ lesz. A butadién-$d_0$ átalakulása denaturált butánokká kézenfekvő és sok fémen megfigyelték; a 8. séma (a) részében bemutatott folyamat

$$
\begin{aligned}
&C_4H_6(\text{adsz}) + D(\text{adsz}) \rightarrow C_4H_6D(\text{adsz}) \xrightarrow{+D} C_4H_6D_2(g)\\
&C_4H_6D(\text{adsz}) \rightarrow C_4H_6(\text{adsz}) + D(\text{adsz})\\
&C_4H_6D(\text{adsz}) \rightarrow C_4H_5D(\text{adsz}) + H(\text{adsz})\\
&C_4H_6(\text{adsz}) + H(\text{adsz}) \rightarrow \text{etc.} \qquad \text{(a)}\\
&C_4H_5D(\text{adsz}) + H(\text{adsz}) \rightarrow \text{etc.}\\
&C_4H_5D(\text{adsz}) + D(\text{adsz}) \rightarrow \text{etc.}\\
&\text{etc.}\\
&C_4D_6(\text{adsz}) \underset{-D}{\overset{+D}{\rightleftharpoons}} C_4D_7(\text{adsz}) \xrightarrow{+D} C_4D_8(g) \qquad \text{(b)}
\end{aligned}
$$

*8. séma.* $C_4H_6/C_4D_6$ keverék hidrogénezésében lejátszódó folyamatok $MoS_2$ felületén 693 K-on

**3. táblázat**

*A tetrahidrotiofén és deutérium reakciójában $MoS_2$ poron 693 K-on keletkező 1,3-butadién és butén deutérium összetétele*

| Termék | Deutérium, % | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $d_0$ | $d_1$ | $d_2$ | $d_3$ | $d_4$ | $d_5$ | $d_6$ | $d_7$ | $d_8$ |
| 1,3-Butadién | 49 | 11 | 8 | 6 | 4 | 4 | 20 | | |
| Butén | 5 | 18 | 22 | 19 | 7 | 6 | 3 | 0 | 20 |

szerint megy végbe, amely szerint az adszorbeált butadién és a félig hidrogénezett állapot közötti átalakulás miatt a kezdetben csak deutériumot tartalmazó adszorbeált réteg a szénhidrogénből származó protiumatomokkal hígul. Az izotópok újraeloszlása biztosítja, hogy azokon a helyeken, ahol a $C_4H_6$ további reakciókba lép, adszorbeált H és D atomok vannak jelen. A $C_4D_6$ átalakulása $C_4D_8$-á formailag hasonló mechanizmus szerint (a 8. séma (b) része) játszódik le, azzal az eltéréssel, hogy ekkor adszorbeált protium nem lehet jelen, különben butén-$d_7$-nek is kellene képződnie. Így a folyamatban a hidrogénkészlet 100% D. Mivel a termékek ugyanabban a reakcióban keletkeztek, ezért kétféle, keveredés nélküli hidrogénforrás — az egyik adszorbeált H és D keverékre, a másik tiszta adszorbeált D — létezik egymás mellett a felületen.

Hasonlóan azt figyeltük meg ugyanazon $MoS_2$ poron a tiofén-deutérium reakcióban, hogy a $D_2S$ + HDS + $H_2S$ képződésében résztvevő hidrogénkészlet igen gazdag deutériumban (H : D $\sim$ 1 : 20), míg az egyidejű butén képződésben résztvevő kevesebb deutériumot tartalmaz (H : D $\sim$ 1 : 3) [17].

A szulfidokkal katalizált butadién-deutérium reakciók jellege [17, 18] változott a katalizátor korával, amit közvetlen analitikai bizonyítékok hiánya nélkül is a felületi Mo : S arány változásával magyarázunk. Feltételezzük, hogy a 3. Táblázatban közölt kísérletekben használt szulfid felület maga is heterogén volt a felületi összetételét tekintve, és az adott sztöchiometriájú felületrészeken más izotópösszetételű adszorbeált hidrogénkészlet alakul ki. Mindazonáltal nem világos, mi akadályozza a keveredést.

## 4. *Fémek felületén kialakuló keveredés nélküli két hidrogén-deutérium készlet értelmezése*

Az 1. részben hivatkozott 2. táblázat mutatja, hogy a réniummal és ródiummal katalizált 1,3-butadién hidrogénezésben a fém felületen kettő vagy három keveredés nélküli H/D készlet létezik egyidejűleg. A vizsgálatokból azt következtették [9, 10], hogy a butén és a bután a felület különböző részein keletkezik, de ezen részek jellege ismeretlen maradt.

Újabban vált világossá, hogy a fémben zárványként levő hidrogén mennyisége befolyásolja *kezdetben* a bután képződését az 1,3-butadién hidrogénezésben [19]. A hidrogén zárványok (okkludált hidrogén) mennyisége a standard módon készített fémporokban a következő sorrend szerint változott: Ir $>$ $>$ Os $>$ Ru $>$ Rh $>$ Pt $>$ Co $\sim$ Ni $\sim$ Cu $=$ Au $=$ nulla, és a butadién hidrogénezésében a bután kitermelés standard körülmények között hasonló sorrendben változott [19]. Egy ún. üreg elméletet fejlesztettünk ki, hogy számot adjunk a különböző fémekben a hidrogénzárványok mennyiségéről, és a bután képződésben aktív felületet az üreges zónákkal, vagy valószínűbben az üreges zónák határával azonosítottuk. A modell szerint az üregek azért képződnek, mert a fématomok a képződésük pillanatában (a klorid vagy oxid redukciójában) akadályozva vannak a megfelelő rácshelyre történő diffúziójukban az általában alkalmazott alacsony hőmérséklet miatt (500 K). Az elméletet egyszerűen kipróbálhatjuk. Azok a katalizátorok (pl. Ir), melyek szelektivitása normálisan kicsi, nagyon szelektívvé kell váljanak, ha a fém magas hőmérsékleten képződik, ahol a diffúzió gyors. A 4. Táblázat néhány eredményt tartalmaz [20] iridium por katalizátorokra, melyeket kloridból vagy oxidból készítettünk 673—1273 K tartományban. Az 1, 2 és 4 jelű katalizátorok normál körülmények között készített porok; hidrogén zárványokat tartalmaznak és kicsi a szelektivitásuk az 1, 3-butadién hidrogénezésben. Ezek hasonlóak a 19. hivatkozásban szereplőhöz azzal az eltéréssel, hogy az 1 jelű katalizátor tartalmazta az eddig mért legtöbb hidrogénzárványt. A 3 és 5 jelű katalizátorokat 1173 és 1273 K-en készítettük, jóval az iridium Huttig hőmérséklete felett, ahol a redukció alatt a fématomok mozgékonysága számottevő. A hidrogénzárványok mennyisége kicsi volt, amit az üregek hiányának tudhatunk be, és valóban a katalizátorok szelektivitása nagy volt, ami következik, ha a butánt képező helyek tényleg kapcsolatlan vannak az üreges zónákkal.

**4. táblázat**

*A katalizátor készítés hőmérsékletének szerepe az iridiumba okkludált hidrogén mennyiségére és az iridium szelektivitására az 1,3-butadién hidrogénezésében*

| Minta | Kiindulási anyag | Katalizátor-készítés hőmérséklete[a] | Katalizátor[b] | Butadién hidrogénezés[c] | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | Hőmérséklet, K | Bután % | Bután % | Szelektivitás |
| 1 | $IrCl_3$ | 700 | $IrH_{0,16}$ | 273 | 20 | 80 | 0,20 |
| 2 | $IrCl_3$ | 673 | $IrH_{0,12}$ | 298 | 60 | 40 | 0,60 |
| 3 | $IrCl_3$ | 1173 | $IrH_{0,03}$ | 298 | 95 | 5 | 0,95 |
| 4 | $IrO_2$ | 673 | $IrH_{0,20}$ | 385 | 70 | 30 | 0,70 |
| 5 | $IrCl_3$ | 1273 | $IrH_{0,02}$ | 385 | 99 | 1 | 0,99 |

[a] Áramló hidrogénben.
[b] Hidrogéntartalmat 373 K-on deutériumcserével mértük.
[c] Konverzió = 10—30%; Butének összetétele: 1-bután 45%, cisz-2-bután 30%, transz-2-bután 25%.

Így az a kezdeti megfigyelés, hogy többféle H/D készlet létezik (2. táblázat), deduktív logikai folyamatban olyan helyzethez vezetett, amelyben a katalizátor szelektivitása előrelátható módon javítható a készítési folyamat változtatásával.

## Következtetések

Ezen egyszerű szénhidrogénreakciók megmutatták, hogy a kemiszorbeált hidrogén nagyon összetett módon reagál a katalitikusan aktív fémek és szulfidok felületén. A hidrogénatomok reaktivitásában levő finom különbségeket csak deutérium nyomjelzés segítségével figyelhetjük meg. Kettő, vagy több fázis egyidejű jelenléte, akár a fém-szulfid, akár a fém-hidrogén rendszerekben, alkalmas reakciókban az adszorbeált hidrogént tekintve határozott különbségekhez vezethet, amelyeknek fontos hatásuk lehet a katalitikus aktivitásra és szelektivitásra. Még akkor is, ha a katalizátoron magában nincs is felületi heterogenitás, aktivitását és szelektivitását az intermolekuláris és intramolekuláris hidrogénátadás elsődleges vagy másodlagos hatása befolyásolhatja.

*Köszönetnyilvánítás*

Melegen köszönöm az ülés szervezőinek, hogy meghívtak az előadás megtartására, és köszönetet kell mondanom munkatársaimnak, akik neve az enyémmel együtt szerepel az irodalomjegyzékben, a végzett munkájukért.

**Összefoglalás**

Szerző korábbi publikációi alapján összefoglalja a kemiszorbeált hidrogén viselkedését a fémekkel és szulfidokkal katalizált hidrogénezésben. Bizonyítást nyert, hogy míg egyes reakciókban az adszorbeált szénhidrogén csak egyetlen adszorbeált hidrogén forrással vagy készlettel reagál, addig más esetekben kettő vagy több forrás létezik, melyeknek izotóp összetétele különböző. Az utóbbi esetben a reakciók két egymással nem keveredő hidrogén készlettől függenek, amit a következők okozhatnak: (1) molekulán belüli hidrogénatom átadás, (ii) molekulák közötti hidrogénatom átadás, (iii) egynél több fázis kialakulása a szilárd katalizátorban. A kétfázisú rendszerekre két példát mutat be a fém és a fém-szulfid katalizátorok esetén.

A fenti viselkedést etilén, 1,3-butadién, 2-butil, hidrogénezésében, a cisz-1,3-pentadién geometriai izomerizációjában, valamint a tiofén és tetrahidrotiofén kéntelenítésében mutatja be.

**Summary**

The behaviour of chemisorbed hydrogen in metal- and sulphide-catalysed hydrogenations is reviewed by collation of information mostly from the author's previous publications. This paper assembles evidence to show that, whereas some reactions behave as though adsorbed hydrocarbon species react with a single source or pool of adsorbed hydrogen, others behave as though two or more such sources exist having different isotopic compositions. Classification of the latter category reveals that reactions dependent on two pools of adsorbed hydrogen which exist without mixing arise because of the occurrence of (i) intramolecular hydrogen atom transfers, (ii) intermolecular hydrogen atom transfers, or (iii) the establishment of more than one phase in the solid catalyst. Two examples of bi-phase systems are presented involving (a) metal, and (b) metal sulphide catalysts.

This behaviour is demonstrated by reference to the hydrogenation of ethene, buta-1,3-diene, and but-2-yne, the geometrical isomerisation of *cis*-penta-1,3-diene, and the hydrodesulphurisation of thiophen and of tetrahydrothiophen.

## IRODALOM


1. *(a)* C. KEMBALL: J. Chem. Soc., 1956 p. 735; *(b)* C. KEMBALL, P. B. WELLS: J. Chem. Soc. (A), 1968 p. 444
2. G. C. BOND, G. WEBB, P. B. WELLS: Trans. Faraday Soc., 1965, **61**, 999
3. G. C. BOND, J. J. PHILLIPSON, P. B. WELLS, J. M. WINTERBOTTOM: Trans. Faraday Soc., 1966, **62**, 433
4. J. GRANT, R. B. MOYES, P. B. WELLS: J. Chem. Soc. Faraday Trans. I., 1973, **69**, 1779
5. G. C. BOND, J. J. PHILLIPSON, P. B. WELLS, J. M. WINTERBOTTOM: Trans. Faraday Soc., 1964, **60**, 1847
6. D. BRIGGS, J. DEWING, A. G. BURDEN, R. B. MOYES, P. B. WELLS: J. Catalysis, közlésre benyújtva
7. P. A. SERMON, G. C. BOND, P. B. WELLS: J. Chem. Soc. Faraday Trans. I., 1979, **75**, 385
8. G. V. SMITH, R. L. BURWELL, JUN.: J. Amer. Chem. Soc., 1962, **84**, 925
9. A. J. BATES, Z. K. LESZCZYNSKI, J. J. PHILLIPSON, P. B. WELLS, G. R. WILSON: J. Chem. Soc. (A), 1970, p. 2435
10. J. GRANT, R. B. MOYES, P. B. WELLS: J. Catalysis, 1978, **51**, 355
11. E. F. MEYER, R. L. BURWELL: J. Amer. Chem. Soc., 1963, **85**, 2877
12. J. J. PHILLIPSON, P. B. WELLS, D. W. GRAY: Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis (North Holland, Amsterdam, 1965), **2**, 1250
13. G. WEBB, P. B. WELLS: Trans. Faraday Soc., 1965, **61**, 1232
14. P. B. WELLS, G. R. WILSON: Discuss, Faraday Soc., 1966, No. 41, 237
15. D. A. BUCHANAN, G. WEBB: Trans. Faraday Soc., 1975, **71**, 134; D. A. BUCHANAN, Ph. D. thesis, University of Glasgow, 1973
16. P. B. WELLS: nem közölt eredmény
17. M. EYRE, R. B. MOYES, P. B. WELLS: a VII. Nemzetközi Katalízis Konferenciára benyújtva
18. M. R. BLAKE, R. B. MOYES, P. B. WELLS: nem közölt eredmény
19. P. B. WELLS: J. Catalysis, 1978, **52**, 498
20. J. MARTOS, R. B. MOYES, P. B. WELLS: nem közölt eredmény


Fordította:

SCHAY ZOLTÁN

*Kémiai Közlemények 55. kötet 1981 p. 103—113*

# TUDOMÁNYOS MUNKÁSSÁGOM ÁTTEKINTÉSE*

JANNIK BJERRUM

*(Department I. Inorganic Chemistry H. C. Ørsted Institute University of Copenhagen, Universitetsparken 5 DK–2100 Copenhagen Ø)*

Érkezett 1980. január 10-én

Már kora ifjúságomban érdeklődni kezdtem a kémia iránt, az édesapám könyvtárában található művek, mint pl. JÖNS JACOB BERZELIUS „Stochiometriai vizsgálatok" című, 1812-ben kiadott könyvének olvasgatása révén. Tizenöt éves koromban apám megengedte, hogy az Állatorvosi és Mezőgazdasági Főiskolán levő laboratóriumában dolgozzak, s miután bizonyos jártasságot szereztem a mennyiségi és minőségi analízisben, BERZELIUS kísérleteinek megismétlésébe fogtam, s több mint 10 elemre elfogadható atomsúly értékeket állapítottam meg.

Tizennyolc évesen, 1927-ben, a Koppenhágai Egyetemen kezdtem kémiát tanulni, és gyorsan túljutottam a kötelező analitikai és preparatív gyakorlatokon. Első kutatásaimat szerves kémiai szintéziseket oktató tanárommal, HAKON LUNDdal végeztem [1] ugyanakkor pedig az Állatorvosi és Mezőgazdasági Főiskolán folyó kutatásokba is bekapcsolódtam. A minőségi analitikai gyakorlatok során feltűnt, hogy az ammóniás rézoldatok színe (az oldatokról úgy tartották, hogy tetraammin komplexet tartalmaznak) ibolyából kékre változott, ha az ammónia koncentrációja megnőtt, s későbbi kutatásaim során megvizsgáltam ezt a jelenséget. Sikerült kimutatnom, hogy a színváltozást egy igen kicsiny stabilitási állandóval jellemezhető pentaammin komplex képződése okozza, mely komplex spektruma élesen különbözik a tetraamminétől [4].

Azok az ammóniás rézoldatok, amelyekben egy rézre kevesebb, mint négy ammónia molekula jut, nem stabilisak és bázisos csapadékokat adnak, de mikor azt találtam, hogy nagy koncentrációban jelenlevő ammónium-sók hatására lehetséges homogén oldatot készíteni valamennyi komplexféleségből, a rézakva ionoktól a tetraammin komplexig, nekiláttam, hogy megvizsgáljam, miként függenek az egyensúlyi viszonyok a szabad ammónia koncentrációjától.

* Előadás a Kossuth Lajos Tudományegyetem díszdoktorává avatása alkalmából. Debrecen, 1979. X. 10.

A vizsgálatokat az oldatok fölötti egyensúlyi ammónia gőznyomásmérésével végeztem. 2 mól · $dm^{-3}$ koncentrációjú ammónium-nitrát oldatokkal dolgoztam, ez egyúttal az állandó ionos közeget is biztosította. Az egyes oldatok fölötti nagyon kicsiny ammónia nyomást csak úgy tudtam megmérni, hogy mintegy 100 liter tisztított levegőt vezettem lassan az oldaton át és az átvitt ammóniát 0,01 mólos sósavval megtitráltam. Ilyen módon megállapítottam a rézatomonként megkötött ammónia molekulák átlagos számát (a ma nemzetközileg jól ismert $\bar{n}$ értéket), mint a szabad ammónia koncentrációjának függvényét. Az adatok elemzése azt mutatta, hogy valamennyi köztes komplexféleség létezik, s meghatároztam a lépcsőzetes képződési egyensúly állandóit is. Az eredményeket a kevéssé oldódó bázisos réz-nitráttal (gerhardit) 2 mólos ammónium-nitrát oldatokkal végzett oldékonysági kísérletek is igazolták [2, 3]. Az ammóniás rézoldatok látható spektrumát is megmértem, s az egyes komplexek spektrumát a stabilitási állandó birtokában ki lehetett számítani [4]. Ezt a munkát a réz-amalgám valamint a réz(I)- és réz(II) amminok közötti egyensúly potenciometrikus vizsgálata követte [5]. Utóbbi vizsgálatok a réz(II) amminokra nyert eredmények független körülmények közötti megerősítését jelentették és lehetővé tették, hogy kiszámítsam a réz(I) diammin komplex lépcsőzetes képződésének egyensúlyi állandóit. Az ammóniás rézoldatokra vonatkozó vizsgálatokat német nyelven, a Dán Tudományos és Művészeti Akadémia értesítőjében tettem közzé az 1931—34-es években s ezért nem olyan jól ismertek, mint későbbi munkáim.

Eközben az egyetemen befejeztem fizikai-kémiai tanulmányaimat (tanárom Brønsted volt), s hat hónapig Németországban tanultam Münchenben Fajans, Freiburgban pedig Hevesy György mellett. 1933-ban a Koppenhágai Egyetem Kémiai Fiziológiai Intézetében kaptam állást, ahol biokémiai vizsgálatokkal (a réznek patkányok vérében való metabolizálódásával) foglalkoztam [7, 8]. 1934-ben Rockefeller-ösztöndíjat kaptam Leonor Michaelis vezetésével történő kutatásokra, New Yorkba (ami akkoriban igen nagy szerencsének számított), ugyanakkor egy ígéretet is (Biilmann professzortól), hogy számíthatok egy tanári állásra az egyetem Kémiai Intézetében, amikor Amerikából visszatérek. Ebben az időszakban már világos volt előttem, hogy ha kellően nagy pontossággal meg lehetne mérni az ammóniás fémsó-oldatok pH-ját, akkor nagyon könnyen ki lehetne terjeszteni az ammóniás réz-oldatokra vonatkozó vizsgálataimat valamennyi ammin-képző fémionra. E célra a hidrogéngáz-elektród, kinhidron-elektród és az üvegelektród jött számításba. Ezek közül a hidrogéngáz-elektród csak korlátozottan alkalmazható, a kinhidron-elektród pedig csak pH $< 7$ esetében alkalmas a hidrogénion-koncentráció mérésére. Ezzel szemben az üvegelektród univerzálisan alkalmazható, s amikor megtudtam, hogy a Rockefeller Intézetben, MacInnes laboratóriumában Corning 015-ös üvegből sikerült megbízható, pontos, az elméleti pH-függést visszaadó elektródot készíteni, azonnal láttam, hogy ez az elektród

ideális lenne komplexkémiai vizsgálatokhoz. Miután közzétettünk egy rövid dolgozatot [6] MICHAELISszel, kedvesen hozzájárult ahhoz, hogy saját vizsgálataimat folytassam az üvegelektróddal. A Michaelis laboratóriumában használt üvegelektród-rendszert a professzor dolgozószobájában helyezték el, s ezért a méréseket legtöbbször esténként végeztem, mígnem egy termosztált szobában én is kaptam egy üvegelektródot, s más eszközöket. A komplexkémiai vizsgálatokat Dániába történt visszatérésem után is folytattam, s e munka eredményét, doktori dolgozatomat: „Fém-ammin képződés vizes oldatokban. A reverzíbilis lépcsőzetes reakciók elmélete" címmel [11], 1941 elején, Dánia német megszállásának idején tettem közzé. Még Pearl Harbour előtt sikerült mintegy 50 példányt az Egyesült Államokba küldenem, úgyhogy a munka ismert volt Amerikában a háború alatt. E könyvben összefoglalt eredményeim jól ismertek, s csak azt említem meg, hogy amellett, hogy igen sok adatot, alapvető összefüggéseket és általános módszereket ismertet az egyfogú ligandumok komplexeinek kezelésére, ez a munka az etilén-diamin példáján keresztül utat nyit a kelátképződés kvantitatív leírása felé is. Túl azon, hogy preparatív szempontból is fontosnak bizonyult az a felfedezésem, hogy a faszén katalizálja az inert kobalt(III)amminok közötti egyensúly beállását,lehetővé tette az utóbbiak stabilitási állandóinak meghatározását is. Az előkísérletek során azt találtam, hogy kolloid platina a labilis Co(II)amminok kis koncentrációja hatására katalizálta az egyensúly beállását. Ha azonban faszenet használtam, nem volt szükség kobalt(II)-re, bár igaz, hogy a Co(II)-nek ekkor is volt katalitikus hatása [9]. Ennek az oka az, hogy a faszén felületén bizonyos mértékig redukálja a Co(III)-at Co(II)-vé. Ezt nem vettem figyelembe akkor, amikor azt találtam, hogy a faszénnek nincs katalitikus hatása az analóg króm(III) rendszerekben, s egyik munkatársam, CLAUS SCHÄFFER fedezte fel (1961-ben), hogy króm(II) jelenlétében a faszén a króm(III) rendszerekben is jó katalizátor [54, 64]. A króm(III) rendszerek tanulmányozásának ezt a katalitikus módszerét a hetvenes években laboratóriumomban PETER ANDERSEN dolgozta ki és használta fel vizsgálatai során.

Magántanári kinevezésem után folytattam vizsgálataimat az oldatkémia terén. 1943-ban elméleti számításokat végeztem molekulák gőzfázisban és folyadékokban történő egyszerű asszociációjára vonatkozóan [13]. Ezt a dolgozatot dánul írtam, de a levezetett formulákhoz ugyanabban az évben JOSEF KREUZER is eljutott (Z. physik. Chem. B *53*, 213 (1943)), ezért nemzetközi lapban ezt az eredményt nem publikáltam. 1944-ben új módszert vezettem be lépcsőzetes egyensúlyok vizsgálatára a megfelelő oldatok elvének alkalmazásával [107], és kimutattam [14, 16, 101], hogyan lehet a kevéssé stabilis komplexek képződését (mint pl. a Cu(II)-klorid rendszer egyensúlyi viszonyait) a komplexképző elektrolitot nagy és változó koncentrációban tartalmazó oldatokban félkvantitatív módon leírni. Az ilyen típusú vizsgálatokat (kobalt-(II)kloriddal) sok évvel később LEIF SKIBSTED-del folytattuk [94, 95].

1947—51-ben nagyon foglalkoztatott a savak és bázisok Brønsted- ill. Lewis-féle definíciója közötti különbség [17, 26, 27]. Addig, míg a bázisok kétféle definíciója jól egyezik, a savak definiálásával egészen más a helyzet. Történelmi okok miatt úgy éreztem, hogy a sav megnevezést proton-savakra kell fenntartani és rámutattam, hogy a protont önmagában nem tekinthetjük savnak. Ezért tehát a két eltérő sav-definíció használata helyett javasoltam, hogy a Lewis-savakat, mint pl. a $BF_3$-ot, $SO_2$-ot és a protont antibázisnak nevezzük [20, 23, 26, 27], kifejezve ezzel azt, hogy bár nem savak, mégis képesek a bázisok semlegesítésére. Ez a nomenklatúra azonban csak kismértékben terjedt el Dániában és Németországban.

1948-ban az egyetem professzora lettem s a koppenhágai Műszaki Főiskola Szervetlen és Analitikai Kémiai Laboratóriumának igazgatója. Ezt megelőzően minden kísérleti munkát magam kellett, hogy elvégezzek, de ettől kezdődően vizsgálataimat a hallgatók segítségével folytathattam, akik közül néhányan (mint pl. Carl Ballhausen, Klixbüll Jørgensen, Claus Schäffer és Flemming Woldbye nemzetközileg is jól ismert kémikusok lettek. Külföldi vendégeink — köztük Fred Basolo, Arthur Adamson és Beck Mihály — szintén sok munkát végeztek.

Első végzős hallgatómmal, Svend Erik Rasmussennel (ma az Århus-i Egyetem professzora) a kobalt(III)-etilén-diamin rendszerben fennálló sav-bázis, cisz-transz és komplex egyensúlyi viszonyokat tanulmányoztuk [29]. Azt találtuk, hogy zárt edényekben történő hosszas állás után a diakvabisz-(etilén-diamin)Co(III) oldatok aciditása még savas oldatokban is tovább nőtt, és feltételeztük, hogy ez polimerizációs reakciók következménye [30, 38]. Több, mint húsz évvel később, Porzsolt Évával közösen, ugyanilyen öregedési hatásokat tapasztaltunk a diakvakobalt(III)-tren komplex oldataiban is [103]. Időközben azonban Dasgupta és Harris kimutatta (J. Am. Chem. Soc. *97* (1975) 1733), hogy az ilyen kobaltos rendszerek rendkívül hajlamosak szén-dioxid felvételére s a folyamat hidrogén-ionok képződésével jár. Így érthetővé vált a pH-csökkenés, s azt a narancsvörös vegyületet, amely oldatainkból vált ki a karbonáto-tren komplexként lehetett azonosítani [106]. Egy másik reményteljes tanítványom, Chr. Klixbüll Jørgensen (ma a Genfi Egyetem professzora) már nagyon korán érdeklődött a spektroszkópia iránt, s felhíva a figyelmemet arra, hogy a neodymium ion vizes oldatban 427,5 nm-nél található éles abszorciós sávja etanolban 429,5 nm-re tolódik el. Ezt a megfigyelést a neodymium akva ionok alkoholos oldatában történő kialakulásának követésére használtuk fel [36, 37], Jørgensen más akva ionokkal is végzett ilyen vizsgálatokat, de nem vette kellően figyelembe az anionokkal történő komplexképződést, s ez a Nature hasábjain Leonard J. Katzinnal folytatott vita okozója lett [36].

Knud Georg Poulsennel a króm(III)-tiocianát rendszerben végbemenő lassú komplexképződés kinetikáját tanulmányoztam [33]. Egy napon arról

beszélgettünk, hogyan lehetne hasonló kinetikai méréseket végezni azokkal az átmenetifém ionokkal is, amelyekről akkortájt úgy vélték, hogy pillanatszerű egyensúlyi folyamatokban vesznek részt. Felvetettem, hogy meg kellene vizsgálnia: vajon hűtéssel meg lehet-e állítani a vas(III) + tiocianát reakciót. Mindkét reaktánst hűtött metanolos oldatban alkalmazva meglepetésünkre azt tapasztaltuk, hogy a vörös színű tiocianátó komplex képződése a szilárd széndioxid hőmérsékletén teljesen leállt. Így derült ki, hogy az átmenetifém ionok reakcióinak többségét mintegy −100 °C-ig klasszikus módszerekkel is követni lehet metanolos oldatokban [28, 67]. Első ízben ezek a kísérletek mutattak rá a komplexképződés sebessége és az átmenetifém ionok vegyértéke, valamint elektron-konfigurációja közötti összefüggésre:

1. ugyanolyan elektron-konfigurációjú ionok, mint pl. a $Fe^{3+}$ és a $Mg^{2+}$ esetében a nagyobb vegyértékhez kisebb sebesség és bonyolultabb reakciómechanizmus tartozik,

2. azonos vegyérték esetén a félig betöltött illetve a teljesen betöltött (vagy csaknem teljesen betöltött) héjú ionok komplexképződési reakcióinak sebessége sokkal nagyobb, mint az átmenetifémek sorában található többi ioné (hasonlítsuk össze például a $Fe^{3+}$-t a $Cr^{3+}$-mal és $Co^{3+}$-tal, vagy a $Mn^{2+}$-t, $Cu^{2+}$-et és $Zn^{2+}$-t és $Fe^{2+}$-sal, $Co^{2+}$-tal és $Ni^{2+}$-lel). Két különböző hőmérsékleten megbecsülve a komplexek savas oldatban végbemenő disszociációjának félidejét, kiszámítottuk az aktiválási energiákat, s eképpen a nikkel(II) és réz(II) etiléndiamin komplex képződésére és disszociációjára olyan értékeket nyertünk, amelyek jól egyeztek az Eigen és munkatársai által kifejlesztett relaxációs módszerek felhasználásával később nyert adatokkal. Ez az úttörő jellegű munka, amelyet csak a Natureben [28] és egy szimpóziumi kiadványban [35] közöltünk, nem kapta meg azt az elismerést, amelyet pedig megérdemelne, s gyakran sajnáltam, hogy nem folytattuk a kisérleteket, s azok eredményeit nem közöltük részletesen valamelyik nemzetközi folyóiratban.

1951-ben Ilse és Hartmann elsőként alkalmazták a kristálytér elméletet egy átmenetifém ion (a $d^1$ elektronszerkezetű Ti(III) ion) abszorpciós spektrumának értelmezésére. Dolgozatuk (Z. physik. Chem. *197* 239 (1951)), melyet egy reggel Carl Ballhausennek adtam oda (ő már akkor járatos volt a kvantumkémiai számításokban) meghatározó hatást gyakorolt a laboratóriumban folyó kutatásokra. Ballhausennel és Klixbüll Jørgensennel közösen az elméletet sikerrel alkalmaztuk a réz(II) ammóniakomplexek spektrumára, s magyarázatot találtunk az ún. pentaammin effektusra [58], amelyet már a tárgykörben megjelent első dolgozatomban leírtam [34]. 1956-ig vettem részt ezekben a vizsgálatokban [37, 39, 42, 43], s említett munkatársaim, Claus Schäfferrel együtt, fontos kísérleti és elméleti eredményekkel járultak hozzá a ligandumtér-elmélet fejlődéséhez a későbbi években.

Az évek során gyűjtöttem az oldatokban végbemenő komplexképződési folyamatokra vonatkozó adatokat, s már 1947-ben, dán nyelven, közzétettem

egy dolgozatot „Fémionok komplexképződési hajlama" címmel [18], melyet később, némileg bővített formában a Chemical Reviews is közölt [22]. Ebben a dolgozatban annak a viszonylag kis számú fémkomplex-rendszernek átlagos affinitás viszonyait vizsgáltam, melyekre vonatkozóan akkoriban ismertek voltak a képződési állandók. Ezen adatok alapján sikerült kimutatnom a komplexképződés néhány általános törvényszerűségét, s anélkül, hogy speciális nomenklatúrát használtam volna, különbséget tettem az AHRLAND és CHATT által 1958-ban *a* típusú ill. *b* típusú, 1963-ban pedig PEARSON által hard-nak ill. soft-nak elnevezett fémionok és ligandumok között. Mindez I. M. KOLTHOFFot (aki akkoriban az „Analitikai Jelentőségű Fizikai-Kémiai Adatok Bizottságának" elnöke volt) arra indította, hogy 1951-ben fölkérjen a „Stabilitási Állandók Gyűjteménye" című kiadásában való közreműködésre. Elvállaltam, de csakhamar világossá vált, hogy a feladat nagyobb, mint amekkorát meg tudok oldani, minthogy a témakör csaknem robbanásszerűen fejlődött az ötvenes években. Örömmel fogadtam tehát LARS GUNNAR SILLÉN és GEROLD SCHWARZENBACH segítségét a szervetlen ill. a szerves ligandumokra vonatkozó adatok összegyűjtésében, s közös erőfeszítésünk eredménye lett a Chemical Society által 1957—58-ban két kötetben megjelentetett táblázatos gyűjtemény [44, 46]. Később már fárasztott ez a fajta adatgyűjtő munka, s a táblázatok további kiadásában már nem vettem részt.

1955-ig főképp potenciometrikus módszereket alkalmaztam a stabilitási állandók és hőmérsékleti koefficienseik meghatározására. Ezért INGEBORG POULSENnel néhány termokémiai mérést is végeztünk [40]. Ezek a mérések igazolták a hőmérsékleti koefficiensek elemzése alapján tett korábbi becslésemet, hogy ti. az egyes lépcsőkben felszabaduló hőmennyiség töltéssel nem író ligandumok, pl. aminok esetén a komplex jellemző koordinációs számának eléréséig azonos. Ez közvetlenül utal arra, hogy a konszekutív stabilitási állandók egyre kisebb értéke (a statisztikus effektus) ezekben a rendszerekben entrópia-effektus.

Az ammónia mellett más monoaminokkal, különösképpen a metil-aminnal [85, 95], butil-aminnal [24, 77, 85], etanol-aminokkal [19, 41] és piridinnel is [63, 77, 85, 86] végeztünk kísérleteket. Ezek a vizsgálatok kibővítették az ismereteinket arra vonatkozóan, hogy milyen hibát okoz az ionos közegben oldott ligandum jelenléte, és módszereket dolgoztunk ki a néha tekintélyes kisózó hatás (pl. alifás aminok) ill. beoldó hatás (pl. pridin) kiküszöbölésére. Ezek a hatások még a ligandumok viszonylag kis koncentrációja esetében is jelentkeznek. Ennek ellenére legkedvesebb ligandumjaim az ammónia [2, 4, 5, 10, 11, 12] és az etilén-diamin [11, 15, 21, 29, 35, 40, 45, 80] voltak, s érdeklődésem e ligandumok iránt az évek során megmaradt. 1961-ben GARNERrel megvizsgáltuk a nikkel(II) monoammin komplex képződésének kinetikáját [53], 1974-ben pedig L. H. SKIBSTEDdel az arany amminkomplexeit tanulmányoztuk, melyek addig gyakorlatilag ismeretlenek voltak. Ebben a munkában

[90—93] a nem túl inert (robusztus)* $Au(NH_3)_4^{3+}$ ion stabilitására és aciditására, valamint az Au(III)- és Au(I)-amminkomplexek standard potenciáljára nyertünk felvilágosítást. Ezzel összefüggésben megbecsültük az arany akvakomplexeinek standard potenciálját is [97, 100].

E. JUHL NIELSENnel írott egyik dolgozatunkban már 1948-ban fölvetettem, hogy a trisz(etilén-diamin)réz(II) ionban az egyik etilén-diamin egyfogú ligandumként kötődik, s 1959-ben ERIK JØRGENSENnel irodalmi kinetikai adatok alapján sikerült kimutatnunk egy olyan króm(III) komplex létezését, amely egyfogúként kötött etilén-diamint tartalmaz [48, 49]. A protonált, egyfogú etilén-diamin ligandumokat tartalmazó Pt(II) komplexek ki is preparálhatók, s 1968-ban OLE MØNSTEDdel megvizsgáltuk az ilyen komplexek stabilitását és a kelátképződés sebességét [71, 75]. Ezek a mérések — elsők között a témakörben — kvantitatív adatokat szolgáltattak az öttagú (etilén-diamin) és hattagú (trimetilén-diamin) gyűrűk kialakulásáról.

INSKEEP-pel közösen mutattuk ki [51], hogy a bisz(diamin)króm(III) komplexek közvetlenül képződhetnek savas oldatokban a hexaakva ion és 2,2'-bipiridin és o-fenantrolin reakciójában. Tanulmányoztuk a reakciók kinetikáját, s az izolált bisz-ligandumú komplexek szerkezetére a transz-konfigurációt javasoltuk. A laboratóriumunkban később végzett vizsgálatok azonban azt mutatták (JOSEPHSEN és SCHÄFFER, Acta Chem. Scand. *23*, 2206 (1969)), hogy a vegyületek cisz-konfigurációjúak, s hogy a transz-komplexek képződése sztérikusan gátolt.

A higany(II) etilén-diamin rendszer elég bonyolult egyensúlyi viszonyait ERIK LARSENnel vizsgáltuk [61]. Ebben a rendszerben — a SCHWARZENBACH és munkatársai által tanulmányozott ezüst-tartalmú analóg rendszerhez (Helv. Chim. Acta *35*, 2337 (1952)) hasonlóan — nagy számban találhatóak különböző komplex-féleségek a fémionok lineáris koordinációra való hajlama miatt. Ma már viszonylag jól ismertek mindkét rendszer stabilitási adatai, de van némi kétség a mono(etilén-diamin)ezüst ion polimerizáció-fokát illetően [99]. Legutóbbi, EVA BANGgal 1979-ben írott dolgozatomban [105] ezt a kérdést a mono(etilén-diamin)ezüst perklorát oldékonyságának vizsgálatával tanulmányoztam, változó koncentrációjú perklorát-oldatokban, állandó sókoncentráció biztosításával. MAGYAR és SCHWARZENBACH (Acta Chem. Scand. *A 32*, 943 (1978); a dolgozatot, amely SCHWARZENBACH halála után jelent meg, szerzői 70-ik születésnapom alkalmából nekem ajánlották) számos bizonyítékot hoztak föl amellett, hogy a polimerizáció végterméke az $Ag_2\,en_2^{2+}$ dimer, de saját méréseink a dimer állapoton túlmenő polimerizáció feltételezésével hozhatók leginkább összhangba. Így hát a kérdés még mindig nyitott.

A harmincas években a réz(II)-ammin-rendszerek vizsgálatakor elegendően nagy ammóniumion koncentrációt kellett alkalmaznom a hidroxo komp-

* JANNIK BJERRUM szóhasználata, követi NIELS BJERRUM szóhasználatát, aki a kinetikailag inert komplexeket robusztusnak (robust) nevezte.

lexek képződésének megakadályozására. B. V. AGARWALAval a legutóbbi években kis ammóniumion koncentrációk használatával folytattuk ezt a munkát, s az előkészületben levő két közleményben kimutatjuk a $\mu$-dihidroxidiréz(II)-ammin komplexek létezését, valamint azt, hogy erősen lúgos réz(II) oldatokban nagy ammóniumion koncentrációk esetén a tetraamminhidroxo komplex és nem a triamminhidroxo komplex képződik.

Bár kutatásaim többségét aminokkal végeztem, más ligandumokkal végbemenő komplexképződési folyamatokat is tanulmányoztam. A már említett Cu(II)- és Co(II)-klorid rendszerek mellett dolgoztam cianidot és tiocianátot tartalmazó rendszerekkel is. BECK MIHÁLLYal [57, 59] a tetracianonikkelát-(II) nagyobb koordinációs számú komplexek képzésére való hajlamát, PATERSONnal [60] és MONSTEDdel [72] pedig az instabilis tetracianokuprát(II) ion stabilitását, spektrumát és redoxi reakcióit tanulmányoztuk. RENATO BARBIERIvel [66] az organo-monohalogeno- és tiocianátohigany(II) komplexeket és további komplexek képzésére való hajlamukat vizsgáltam, D. N. PUROHIT közreműködésével pedig a kobalt(III)-hoz vagy króm(III)-ho kötött tiocianát és ezüst ionok közti hídszerkezetű komplexek képződését tanulmányoztam [78, 79, 81]. A belső szféra típusú króm(III)-perklorát komplexek képződésére vonatkozó kutatásainkat KENNETH JONESszal végeztük, s megbecsültük a pentaakvamonoperkloráto ion vizes közegben végbemenő disszociációjának félidejét, valamint spektrumát [68].

Első ízben AHRLAND, CHATT és munkatársaik állítottak elő vízoldható foszfin ligandumot (a m-szulfofenil-difenilfoszfint; J. Chem. Soc. (1958), 264) s megvizsgálták viselkedését ezüst ionokkal szemben. Eredményeik szerint ahelyett, hogy a második ligandum felvétele után jelentkezett volna, a képződési függvényen az első majd a harmadik foszfin ligandum felvétele után lehetett platót megfigyelni (ellentétben azzal, amit ammónia és a legtöbb más ligandum esetén észlelünk). JOSEPH CHATT mindezt elmondta nekem a X. Solvay konferencián, Brüsszelben, 1965-ben. A dolog nagyon érdekelt, s az 1962-től 1972-ig terjedő időszakban számos munkatársam segítségével rendszeresen megvizsgáltam ennek a ligandumnak a higany(II) [52, 55, 65], bizmut(III) [52, 56, 65], réz(I) [62, 73], arany(I) [76], palládium(II) és a cisz- és transzdiammin-platina(II) [83, 87, 89] iránti komplexképző képességét. A szubsztituálatlan trifenil-arzin ezüstkomplexének képződését alkoholos oldatban tanulmányoztam [62, 69] és STEN AHRLANDdal szorosan együttműködve Lundban illetve Koppenhágában vizsgáltuk e ligandum komplexeinek kémiáját dimetilszulfoxidos közegben. A foszfinok rendkívül „soft" jellegű ligandumok, s ezek a kutatások lényeges betekintést engedtek a foszfinkomplexek lépcsőzetes képződésének körülményeibe.

Ezekkel a vizsgálatokkal összefüggésben elemeztem a reaktánsok Pearson-féle „hard" és „soft" savakra ill. bázisokra való felosztásának előnyeit és hátrányait [87, 88, 89]. A ligandum ill. a fémion „soft" jellegét leíró egy-egy

paraméter nem elegendő ahhoz, hogy azokat a komplexkémiai adatokkal összefüggésbe hozzuk. Az Edwards-egyenlet (J. Am. Chem. Soc. *76*, 1540 (1954 felhasználása azonban — az egyenlet egy, a ligandum nukleofil jellegét mutató paraméter és a hidrogén ion iránti báziserősség lineáris kombinációját írja le — egy adott fémion és igen különböző típusú ligandumok adatainak rendszerezését teszi lehetővé [96, 98, 100].

Az elektrolit oldatok fizikai kémiája mindig nagyon érdekelt. Közleményeim jelentek meg az aktivitási koefficiensekkel kapcsolatos problémákról [25], az állandó ionos közeg alkalmazásának hasznáról és korlátairól [84], valamint az ionpár-képződés (külső szféra típusú komplexképzés) és a kémiai (belső szféra típusú) komplexképzés közti megkülönböztetés nehézségeiről [70, 82, 102].

Azt remélem, hogy ebben a rövid összefoglalóban sikerült csaknem 50 éve folytatott tudományos munkásságom summáját adnom. Őszintén megvallom, nagy megtiszteltetés számomra, hogy a debreceni Kossuth Lajos Tudományegyetem érdemesnek talált a díszdoktori címre.

**Összefoglalás**

*J. Bjerrum* a Kossuth Lajos Tudományegyetem (Debrecen) díszdoktorává történő avatása során tartott előadása, melyben a tudományos munkásságáról adott áttekintést.

**Summary**

In his inaugural lecture presented *J. Bjerrum* as *Doctor honoris causa* a detailed survey of his scientific activity.

## IRODALOM

*List of Jannik Bjerrum's Publications 1931—79*

1. H. Lund, J. Bjerrum: Ber. **64,** 210—13 (1931)
2. J. Bjerrum: Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat. Fys. Medd. **11,** 1—58 (1931)
3. J. Bjerrum: Det 4. Nordiske Kjemikermöte, Oslo 1931, p. 265
4. J. Bjerrum: Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat. Fys. Medd. **11,** 1—64 (1932)
5. J. Bjerrum: Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat. Fys. Medd. **12,** 1—67 (1934)
6. J. Bjerrum, L. Michaelis: J. Am. Chem. Soc. **57,** 1378 (1935)
7. J. Bjerrum, V. Henriques: Skandinavisch. Archiv f. Physiologie **72,** 271—82 (1935)
8. J. Bjerrum: J. Biol. Chem. **114,** 357—59 (1936)
9. J. Bjerrum: Nordiska (19. skandinaviska) naturforskarmötet, Helsingfors 1936, p. 342—44
10. J. Bjerrum: Det 5. Nordiske Kemikermøde, København 1939, p. 195
11. J. Bjerrum: Doctoral Thesis, 1941, p. 1—299
12. J. Bjerrum: Kemisk Månedsblad **22,** 21—25 (1941)
13. J. Bjerrum: Kemisk Månedsblad **24,** 21—27 (1943)
14. J. Bjerrum: Kemisk Månedsblad **26,** 24—33 (1945)
15. J. Bjerrum, P. Andersen: Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat. Fys. Medd. **22,** 1—25 (1945)
16. J. Bjerrum: Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat. Fys. Medd. **22,** 1—43 (1946)
17. J. Bjerrum: Acta Chem. Scand. **1,** 528 (1947)
18. J. Bjerrum: Det 6. Nordiska Kemistmötet, Lund 1947, p. 109—127

19. J. BJERRUM: Det 6. Nordiska Kemistmötet, Lund 1947, p. 227—229
20. J. BJERRUM: Kemisk Månedsblad **29,** 109—116 (1948)
21. J. BJERRUM, E. J. NIELSEN: Acta Chem. Scand. **2,** 297—318 (1948)
22. J. BJERRUM: Chem. Revs. **46,** 381—401 (1950)
23. J. BJERRUM: Fysisk Tids. **48,** 1—10 (1950)
24. J. BJERRUM, C. G. LAMM: Acta Chem. Scand. **4,** 997—1004 (1950)
25. J. BJERRUM: Sjunde Nordiska Kemistmötet, Helsingfors 1950, p. 166
26. J. BJERRUM: Naturwiss. **38,** 461—464 (1951)
27. J. BJERRUM: Angew. Chem. **63,** 527—530 (1951)
28. J. BJERRUM, K. G. POULSEN: Nature **169,** 463 (1952)
29. J. BJERRUM, S. E. RASMUSSEN: Acta Chem. Scand. **6,** 1265—1284
30. J. BJERRUM, S. E. RASMUSSEN: XIIIth International Congress of Pure and Applied Chemistry, Stockholm 1953. Abstracts of Papers, p. 46
31. J. BJERRUM, CHR. KLIXBÜLL JØRGENSEN: Det 8. Nordiske Kjemikermøte, Oslo 1953, p. 191
32. J. BJERRUM, CHR. K. JØRGENSEN: Acta Chem. Scand. **7,** 951—955 (1953)
33. K. G. POULSEN, J. BJERRUM, I. POULSEN: Acta Chem. Scand **8,** 921—931 (1954)
34. J. BJERRUM, C. J. BALLHAUSEN, CHR. K. JØRGENSEN: Acta Chem. Scand. **8,** 1275—1289 (1954)
35. J. BJERRUM, K. G. POULSEN, I. POULSEN: Symposium on Co-ordination Chemistry, Copenhagen, August 9—13, 1953, p. 51—55
36. CHR. K. JØRGENSEN, J. BJERRUM: Nature **175,** 426 (1955)
37. CHR. K. JØRGENSEN, J. BJERRUM: Acta Chem. Scand. **9,** 180—182 (1955)
38. S. E. RASMUSSEN, J. BJERRUM: Acta Chem. Scand. **9,** 735—742 (1955)
39. F. BASOLO, C. J. BALLHAUSEN, J. BJERRUM: Acta Chem. Scand. **9,** 810—814 (1955)
40. I. POULSEN, J. BJERRUM: Acta Chem. Scand. **9,** 1407—1420 (1955)
41. J. BJERRUM, S. REFN: Suomen Kemistilehti B **29,** 68—74 (1956)
42. J. BJERRUM, CHR. K. JØRGENSEN: Rec. trav. chim. Pays-Bas **75,** 658—664 (1956)
43. J. BJERRUM, A. W. ADAMSON, O. BOSTRUP: Acta Chem. Scand. **10,** 329—331 (1956)
44. J. BJERRUM, G. SCHWARZENBACH, L. G. SILLEN: Stability Constants of Metal-ion Complexes with Solubility Products of Inorganic Substances. Part I: Organic Ligands. With Collaboration by G. Anderegg and S. E. Rasmussen. Special Publication No. 6. The Chemical Society, Burlington House, W. 1. 1957
45. R. L. PECSOK, J. BJERRUM: Acta Chem. Scand. **11,** 1419—1421 (1957)
46. J. BJERRUM, G. SCHWARZENBACH, L. G. SILLEN: Stability Constants of Metal-ion Complexes, with Solubility Products of Inorganic Substances. Part II.: Inorganic Ligands. With collaboration by C. Berecki-Biedermann, L. Maltesen, S. E. Rasmussen, and F. J. C. Rossotti. Special Publication No. 7. The Chemical Society, Burlington House, W. 1. 1958
47. A. JENSEN, J. BJERRUM, F. WOLDBYE: Acta Chem. Scand. **12,** 1202—1210 (1958)
48. J. BJERRUM, E. JØRGENSEN, T. NIELSEN: ICCC, London 1959. Abstracts of Conference Papers No. 101
49. E. JØRGENSEN, J. BJERRUM: Acta Chem. Scand. **13,** 2075—2081 (1959)
50. J. BJERRUM, A. JENSEN, F. WOLDBYE: XV Congresso International de Quimica Pura e Aplicada (Quimica Analitica), Lisboa 1956. Acta do Congresso Vol. 3, VIII-5
51. R. G. INSKEEP, J. BJERRUM: Acta Chem. Scand. **15,** 62—68 (1961)
52. J. BJERRUM, B. SALVESEN, G. WRIGHT: Proc. VI. ICCC, Detroit 1961, p. 126
53. C. S. GARNER, J. BJERRUM: Acta Chem. Scand. **15,** 2055—2057 (1961)
54. P. ANDERSEN, J. BJERRUM, C. SCHÄFFER: Proc. VII. ICCC, Stockholm—Uppsala, 1962. p. 325
55. B. SALVESEN, J. BJERRUM: Acta Chem. Scand. **16,** 735—748 (1962)
56. G. WRIGHT, J. BJERRUM: Acta Chem. Scand. **16,** 1262—1270
57. M. T. BECK, J. BJERRUM: Acta Chem. Scand. **16,** 2050—2052 (1962)
58. J. BJERRUM: J. Inorg. Nucl. Chem. **25,** 315—316 (1963)
59. BECK M., J. BJERRUM: Magyar Kémiai Folyóirat **69,** 455—457 (1963)
60. J. BJERRUM, R. PATERSON: Abstracts of papers to symposium „On the Structure and Properties of Coordination Compounds", Bratislava, 1964
61. J. BJERRUM, E. LARSEN: Essays in Coordination Chemistry Dedicated to Gerold Schwarzenbach. Edited by W. Schneider, G. Anderegg, R. Gut. Experimentia Supplementum IX. Birkhäuser Verlag, Basel und Stuttgart 1964
62. J. BJERRUM in collaboration with R. S. GEORGE, C. J. HAWKINS, D. C. OLSON: Abstract of paper to symposium „On Coordination Chemistry", Tihany, Hungary, September 1964

63. J. BJERRUM: Acta Chem. Scand. **18,** 843—857 (1964)
64. J. BJERRUM: CNR, Quaderni di Chimica **1,** 47—52 (1964)
65. J. BJERRUM, B. SALVESEN, G. WRIGHT: CNR, Quaderni di Chimica **1,** 57—60 (1964)
66. R. BARBIERI, J. BJERRUM: Acta Chem. Scand. **19,** 469—476 (1965)
67. R. PATERSON, J. BJERRUM: Acta Chem. Scand. **19,** 729—734 (1965)
68. K. M. JONES, J. BJERRUM: Acta Chem. Scand. **19,** 974—982 (1965)
69. D. C. OLSON, J. BJERRUM: Acta Chem. Scan. **20,** 143—150 (1966)
70. J. BJERRUM: Adv. in Chem. Ser. No. 62, „Werner Centennial". The American Chemical Society, Washington, D. C. 1966 178—186
71. I. OLSEN, J. BJERRUM: Acta Chem. Scand. **21,** 1112—1114 (1967)
72. O. MØNSTED, J. BJERRUM: Acta Chem. Scand. **21,** 1116—1118 (1967)
73. R. GEORGE, J. BJERRUM: Acta Chem. Scand. **22,** 479—502 (1968)
74. O. MØNSTED, J. BJERRUM: Det 13. Nordiske Kemikermøde, København 1968. Resumé s. 60
75. O. MONSTED, J. BJERRUM: Proc. XI. ICCC, Haifa and Jerusalem, Elsevier 1968. pp. 103—104
76. C. J. HAWKINS, O. MONSTED, J. BJERRUM: Acta Chem. Scan. **24,** 1059—1066 (1970)
77. V. ROMANO, J. BJERRUM: Acta Chem. Scan. **24,** 1551—1560 (1970)
78. D. N. PUROHIT, J. BJERRUM: J. Inorg. Nucl. Chem. **33,** 2067—2070 (1971)
79 D. N. PUROHIT, J. BJERRUM: 14de Nordiska Kemistmötet, Umeå, 1971. Resuméer s. 115
80. J. BJERRUM, O. MØNSTED: Bull. Chem. Soc. Japan **44,** 3492 (1971)
81. J. BJERRUM: Proc. 3rd Conf. on Coord. Chem., Smolenice, 1971, pp. 21—26
82. J. BJERRUM: Proc. 3rd Symp. on Coord. Chem. Vol. 2. Debrecen, Hungary, 1970. pp. 9—28. Akadémiai Kiadó 1971
83. J. C. CHANG, J. BJERRUM: Acta Chem. Scand. **26,** 815—828 (1972)
84. J. BJERRUM: Kungl. Tekniske Högskolans Handlinger Nr. **253,** 71—77 (1972)
85. J. BJERRUM: Acta Chem. Scand. **26,** 2734—2742 (1972)
86. J. BJERRUM: Acta Chem. Scand. **27,** 970—976 (1973)
87. J. BJERRUM, J. C. CHANG: Proc. XIII. ICCC, Krakow, 1970, pp. 229—239
88. J. BJERRUM: Fysisk Tidsskrift **71,** 113—129 (1973)
89. J. BJERRUM: Kémiai Közlemények **41,** 67—80 (1974)
90. L. H. SKIBSTED, J. BJERRUM: 15de Nordiska Kemistmötet, Tammerfors, 1974. Resuméer s. 163
91. L. H. SKIBSTED, J. BJERRUM: Acta Chem. Scand. A **28** 740—746 (1974)
92. L. H. SKIBSTED, J. BJERRUM: Acta Chem. Scand. A **28,** 764—770 (1974)
93. L. H. SKIBSTED, J. BJERRUM: Proc. XVI. ICCC, Dublin, 1974 R74
94. J. BJERRUM, A. S. HALONIN, L. H. SKIBSTED. Acta Chem. Scand. A **29,** 326—332 (1975)
95. L. ILCHEVA, J. BJERRUM: Acta Chem. Scan. A **30,** 343—350 (1976)
96. J. BJERRUM: III. Int. Symp. on Specific Interactions between Molecules or Ions, Wrocalw-Karpacz, Poland 1976. Proc. II, p. 603
97. L. H. SKIBSTED, J. BJERRUM: Acta Chem. Scan. A **31,** 155—156 (1977)
98. J. BJERRUM: Analytical Chemistry. Essays in Memory of Anders Ringbom. Pergamon Press, Oxford and New Work 1977. pp. 143—153
99. J. BJERRUM: Resumé af foredrag. Koordinationskemi i lösning, 2. mötet i Lund, 9—10. juni 1977
100. L. H. SKIBSTED, J. BJERRUM: J. Indian Chem. Soc. **54,** 102—108 (1977)
101. J. BJERRUM, L. H. SKIBSTED: Acta Chem. Scand. A **31** 673—677 (1977)
102. J. BJERRUM: Proc. 3rd Int. Congress, Iranian Chem. Soc. Shiraz, Iran, 1975, pp. 286—288
103. E. PORZSOLT, T. BERG, J. BJERRUM: Acta Chem. Scand. A **32** 319—327 (1978)
104. L. H. SKIBSTED, J. BJERRUM: Acta Chem. Scand. A **32** 429—434 (1978)
105. J. BJERRUM, E. BANG: Acta Chem. Scand. A **33** 297—304 (1979)
106. E. PORZSOLT, T. BERG, J. BJERRUM: Acta Chem. Scand. A **33** 167—68 (1969)
107. J. BJERRUM: Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat. Fys. Medd. **21,** 1—22 (1944)

Fordította:

JOÓ FERENC

*Kémiai Közlemények 55. kötet 1981 p. 115—128*

# A SZILÁRD ÁLLAPOT DINAMIKUS ASPEKTUSAI*

V. GUTMANN, G. RESCH

*(Technische Universität, Wien, Austria)*

Érkezett 1980. február 18-án

## 1. Bevezetés

A kristályok szerkezettanában meghatározó szerepet játszik az ideális kristályról megfogalmazott elképzelés, annak ellenére, hogy az ideális kristály termodinamikai okok miatt elvileg nem létezhet, — mert 1. a helyváltoztatási folyamat egyensúlyi állandójának zéró értéket kell mutatnia, ami csak az abszolút 0 pontnál lenne lehetséges [1], 2. nem tartalmazhat szennyezéseket, 3. az abszolút üres és mezőktől mentes térben kellene képződnie és 4. végtelenül nagy volna, mert minden kristály határfelülete a periodikus felépítés megszakítását jelenti.

A valóban megvizsgált reális kristályokat, amelyek az összetétel és szerkezeti jelleg szinte határtalan sokféleségét mutatják, a fiktív ideális kristályhoz képest „hibahelyesnek" írjuk le. Mivel ezek a szempontok az amorf fázisok és üvegek szerkezetére semmiképpen sem alkalmazhatók, a szilárd állapotot egységesen leírni nem is lehet az ideális elképzelések segítségével.

A természettudományos megismerés kiinduló pontja csak a sokszínű és összetett valóság megfigyelése lehet. A szilárd állapot leírásánál a reális kristályokból, az amorf anyagokból, valamint az üvegekből indulunk ki és olyan meggondolásokkal élünk, amelyek az összefüggések megértését szolgálják.

## 2. A kibővített donor-akceptor modell

Először is vizsgáljuk meg, milyen módon vonható be a kibővített donor-akceptor modell [2]. Ez a modell mindenekelőtt az oldatok viselkedésének a leírásánál vált be, mégis lényegében az összes molekuláris változásoknál alkalmazható, mivel nem magukra az állapotokra, hanem csak a molekulaállapotok között bekövetkező változásokra vonatkozik. A kvantummechanika követelményeivel összhangban a töltéssűrűség mintázatát írja le a molekulák között bekövetkező töltésátvitel és polarizációs jelenségek figyelembevételével. Ha két molekula kölcsönhatásáról van szó, akkor az egyiket elektrondonorként, a

* A Koordinációs Kémiai Munkabizottság ülésen elhangzott előadás nyomán.

másikat elektronakceptorként fogjuk fel. Az elektrondonor a nagy elektronsűrűségű résszel támadja az elektronakceptor elektronszegény részét. Az elektronsűrűségek változásai kiterjednek a megszemlélt teljes rendszerre (2).

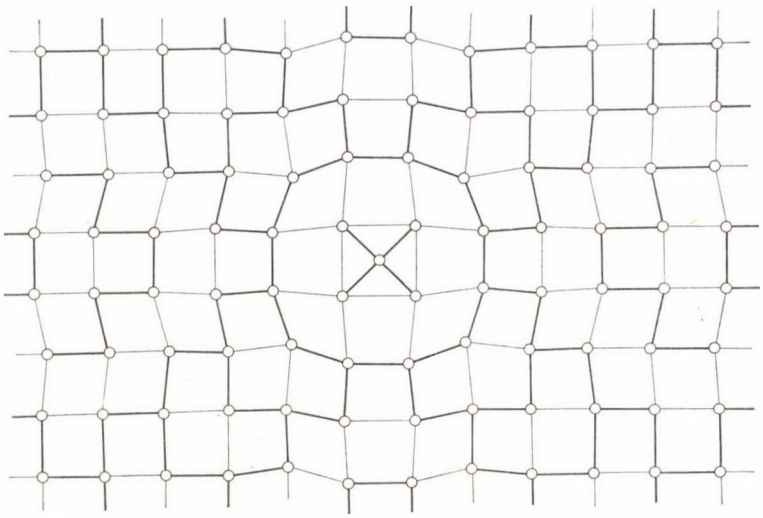
Szabály, hogy azok az internukleáris távolságok nőnek, amelyeknél az elektroneltolódás az elektropozitív kötéspartnertől az elektronegatívhoz, azok a távolságok pedig csökkennek, amelyeknél az elektroneltolódás az elektronegatívtól az elektropozitív kötéspartnerhez megy végbe. A koordinációs szám növekedése a koordinációs centrumon levő kötés meghosszabbítását, csökkenése annak megrövidítését eredményezi [2]. Minél erősebb a molekulák közötti kölcsönhatás, annál nagyobb azoknak az internukleáris távolságoknak a meghosszabbodása, amelyek a megtámadottakkal *közvetlenül* szomszédosak. Egy kötés meghosszabbítása az ezzel szomszédos kötések megrövidüléséhez vezet. Szabályként kimondhatjuk, hogy az egymást követő kötésmeghosszabbítások és megrövidülések az egész molekuláris rendszeren át folytatódnak [2].

A modell szilárd állapotra való alkalmazásánál azokból a tapasztalatokból indulunk ki, amelyeket az oldatoknál szereztünk. Ehhez szükséges, hogy az egész szilárd fázist egyetlen rendszerként fogjuk fel [3].

## 3. Reális kristályok

A reális kristályok idegen alkotóelemeket tartalmaznak. Azok hatása elvileg az egész kristályra kiterjed, és annak makroszkopikus tulajdonságait befolyásolja [3]. Így pl. a 100-szorosára emelkedik a germánium egykristály vezetőképessége, ha 100 millió germániumatomra egy antimonatom jut. Vagy fluoreszcencia lép fel, ha 1 millió cinkatomhoz 1 rézatomot építünk be a cinkszulfidban. Ha módunkban állna egy kristályt előállítani, amely szennyezéseket nem tartalmaz, akkor ebben a kristályban is találnánk ún. rácshibákat, éspedig hiányhelyeket és köztes, intersticiális rácshelyeket („saját rendezetlenség").

A kibővített donor-akceptor modell segítségével először egy köztes rácshely elfoglalásának következményeit kívánjuk tárgyalni egy azonos rács alkotóelemekből álló kristályban. A köbös tércentrált rácsban egy oktaéderes hiányhely elfoglalása belső feszülést idéz elő, mivel a köztes rácshelyből kiinduló távolságok kisebbek, mint a szomszédos reguláris rácsalkotóelemek között levők. A köztes rácshellyel szomszédos rácsalkotóelemek koordinációs száma megnő a köztes rácshely elfoglalásakor, ezzel pedig az onnan kiinduló összes kötés meghosszabbodik, ami egyébként a Pauling-féle elektrosztatikus kötéselmélet [4] alapján várható is. A meghosszabbodás következménye, hogy a szomszédos internukleáris távolságok megrövidülnek, viszont az azzal szomszédosok ismét meghosszabbodnak. Az így előállott szerkezeti kép leegyszerűsített kétdimenziós képszerű rajzban az 1. ábrán látható.

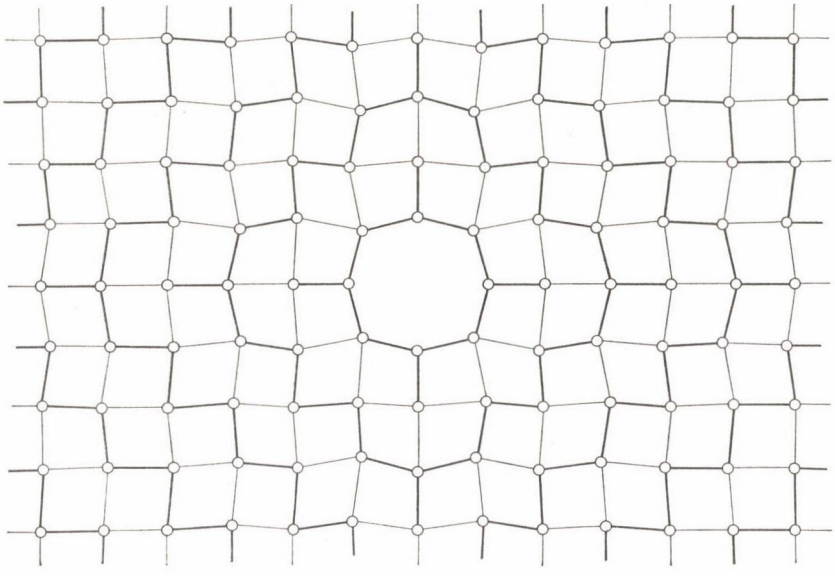


*1. ábra.* A rácsot alkotó elemek inhomogén elrendezése képszerű, kétdimenziós ábrázolásban egy oktaéderes köztes rácshely körül, amely egy tércentrált köbös ideális rácsba van építve. A vastag vonalak a megrövidített, a vékony vonalak a meghosszabbított internukleáris távolságot jelzik az ideális rácsparaméterekhez viszonyítva

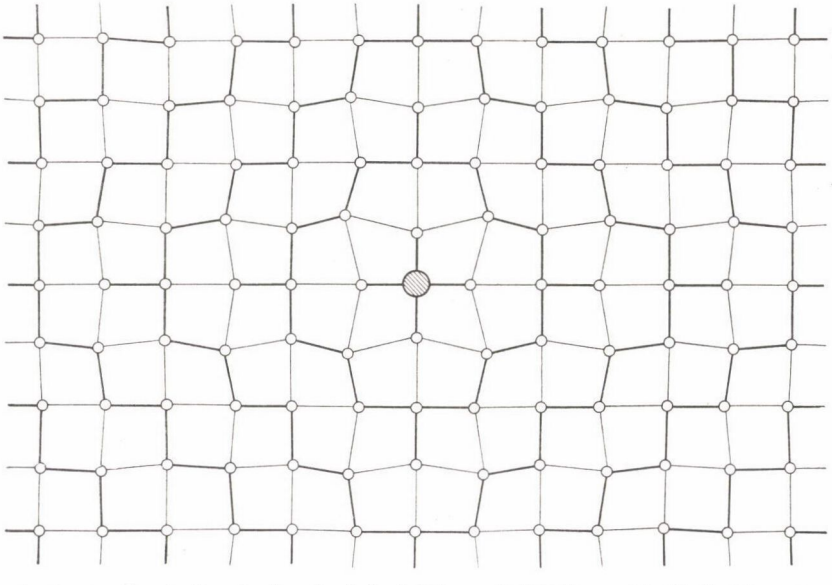
Egy hiányhely körül elrendezett rácsalkotók koordinációs száma kisebb, mint az ideális esetben. Ezért a közöttük levő internukleáris távolság is rövidebb lesz, mint az elemi cellán belüli [3]. Ezt kísérleti tények bizonyítják, így a $TiC_{0,84}$ esetében, amelyben minden hatodik oktaéderes hiányhely szabad. A hiányhellyel szomszédos fématomok a szénatomok irányában vannak eltolva, ennek megfelelően rövidek az M—C távolságok [5]. Ugynazt az eredményt kapjuk a sztöchiometrikus összetételt el nem érő vanádium-karbiddal is, a „long-range order" effektus NMR-spektrumokkal muturható ki [7]. Tehát egy hiányhely körül is fellép belső kölcsönös feszültség, amely váltakozó meghosszabbítást és megrövidülést eredményez az egymást követő tartományokban. Ezt leegyszerűsített kétdimenziós képszerű ábrázolásban a 2. ábrán látjuk.

Mivel az ábrázolásnál egy szabályos, vagyis egy idealizált raszterből indultunk ki, a közölt ábrák sem mentesek az idealizált befolyástól, de bizonyos összefüggéseket mégis bemutatnak. Így pl. a hiányhely és a köztes rácshely körül hasonló elrendezési mintázat vehető észre: a hiányhely körül a távolságcsökkenés képe hasonlít ahhoz, amilyet a köztes rácshely körüli második szféra mutat.

Végül vizsgáljuk meg a szerkezeti inhomogenitásnak azt az esetét, amikor a szabályos rács egyik alkotóelemét egy idegen részecskével helyettesítjük. Ha egy germániumkristályban az egyik germániumatomot antimonatommal helyettesítjük [2], akkor ez a lépés a 3. ábrán látható hatást fejti ki, mivel az Sb—Ge kölcsönhatások erősebbek, mint a Ge—Ge közöttiek, kisebbek az Sb—Ge távolságok, a szomszédos Ge—Ge távolságok pedig nagyobbak; és az azok-



*2. ábra.* A rácsot alkotó elemek elrendezése képszerű, kétdimenziós ábrázolásban egy gyémántrács hiányhelye körül



*3. ábra.* A rácsot alkotó elemek elrendezésének képszerű, kétdimenziós ábrázolása egy germánium-kristályban, amelyben az egyik germánium pozícióban egy antimon ül

hoz csatlakozók megint kisebbek, mint a germániumkristály elemi cellájában levők.

A hatótávolság mérhetősége igazodik az összes partner kölcsönhatásának nagyságához és a rács deformálhatóságához, valamint az alkalmazott kísérleti módszerhez. Így gallium-foszfid kristályokban oxigén- vagy kénatomok beépítése után 2 nm távolságig kimutatható az akceptorállapotok spektrális felhasadása [8], szilícium-dioxidban az Al-atomok hatását 6 nm fölött is észrevehetjük a LEED-eljárással, a fluoreszcencia törlés effektusát pedg 150 nm távolságig.

## 4. Módosított szerkezetű és módosító centrumok

Minden „hibahely" egy jellegzetes szerkezetmódosító centrum, annak következményeként, hogy a hibahely és az azt körülvevő rács között kölcsönhatás lép fel. Ennek bemutatásához az oldatkémiával való összehasonlítás szolgál, ahol az oldószer hatásaként az oldott részecskék módosulása könnyen mérhető. Egy ionnak az oldószer hatására bekövetkező módosulását látjuk pl. a $^{23}Na$ kémiai NMR-eltolódás változatait az azonos koncentrációjú, de különböző oldószerekben készült $NaClO_4$-oldatokban. Ezekben az esetekben lineáris összefüggés áll fenn a kémiai eltolódás és az oldószerek donicitása között. Az oldószer a kémiai eltolódást befolyásolja egy ion azonos közvetlen környezete esetében is, pl. az $^{59}Co$-ionét trisz-etilén-diamin-kobalt(III)-ban, éspedig azáltal, hogy az oldószer környezete a ligandumburkon át a koordinációs centrum módosításához vezet [12]. Ezenfelül meghatározó szerepet játszik a koncentráció és más oldatösszetevők jelenléte.

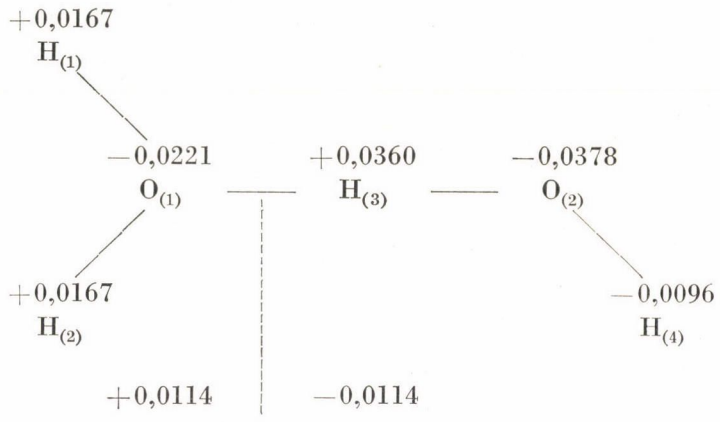
Egy kristályban minden „hibahelyet" is módosít az azt körülvevő rács minősége. Egy köztes rácshelyen levő rácsalkotó-elem egy más környezet hatása alatt áll, mint a szabályos rácshelyen ülő, ennek megfelelően eltérő tulajdonságokkal rendelkezik. Még egy hiányhely is jellegzetes képet kap a ráccsal történő kölcsönhatás következtében.

Eszerint minden „hibahely" módosítja környezetét és általa maga is módosul.

A fogalmak tisztázása érdekében helyes, ha a „hibahely" elnevezés helyett a „módosított szerkezetű és módosító centrum" kifejezést választjuk, és erre a célra az „SMM-centrum" rövidítést használjuk.

A folyékony víz sem létezne „módosított szerkezetű centrumok" nélkül [1, 13]. Ebben az esetben centrumoknak tekinthetők az önionizáció révén képződött és termodinamikai egyensúlyban levő hidrogén- és hidroxidionok, valamint az üregek, amelyeket gázmolekulák „foglalhatnak" el. Szobahőmérsékletű desztillált vízben 44 000 vízmolekulára egy szerkezetszabályozó centrum jut. A kibővített donor-akceptor modell értelmében az önionizációt a vízmolekulában fellépő együttműködési hatások eredményeként foghatjuk fel [13].

A töltéssűrűség megoszlása még az idealizált dimer vízmolekulában sem szimmetrikus [14].




A négy hidrogénatom közül csak kettő, éspedig a $H_{(1)}$ és $H_{(2)}$ ekvivalens és erősebben savanyú, mint egy monomer vízmolekulában. Ezzel szemben a $H_{(4)}$ savassága a nagy elektronsűrűség miatt kisebb, mint a monomerben. A $H_{(1)}—O_{(1)}$, a $H_{(2)}—O_{(1)}$ és a $H_{(3)}—O_{(2)}$ kötések hosszabbak, az $O_{(2)}—H_{(4)}$ kötés rövidebb, mint az izolált $H_2O$ molekulában levő. Ezért vezet a további vízmolekulák kapcsolása nem szimmetrikus szerkezetekhez, miközben a $H_{(1)}$ és $H_{(2)}$ egyenértékűsége is megszűnik. A polimer vízmolekulák képződésénél fellépő együttműködési hatások eredményezik az $O_{(1)}—H_{(3)}$ további megrövidülését és pl. a $H_{(3)}—O_{(2)}$ meghosszabbítását. A molekulanagysággal növekvő kötéstávolság ahhoz vezet, hogy heterolízis folytán egy proton és egy hidroxidion képződik, amelyek mindenkor a vízpolimerekhez kötöttek. Az együttműködési hatás eredményeként jelenlétük a folyékony vízben a folyadék stabilitásához szükséges. SMM-centrumoknak tekinthetők, amelyek a folyadékszerkezetet teszik lehetővé. Ezenkívül üregek találhatók a folyékony vízben, amelyeket gázmolekulák foglalhatnak el [13], és amelyek SMM-centrumként szerkezeti gradienseket idéznek elő.

Egy kristály hiányhelyeinek és köztes rácshelyeinek a stabilitása a víz önionizációjának felfogható a rácsalkotóelemek között fellépő, együttműködő kölcsönhatások eredményeként, mint ahogyan a tiszta vízben a hidrogén- és hidroxidionok koncentrációja, úgy a kristályban az SMM-centrumok koncentrációja is függ a hőmérséklettől. A hiányhely koncentráció $c_1$ és a köztes rácshely koncentráció $c_z$ szorzata állandó.

$$c_1 \cdot c_z = K .$$

Növekvő hőmérséklettel nő az egyensúlyi állandó értéke és a hiányhely koncentrációja. Adott hőmérsékleten $c_1$ növekedése $c_z$ csökkenéséhez vezet és for-

dítva. A hiányhely koncentrációjának növekedése egyúttal mozgékonyságának növekedését is jelenti, amire még visszatérünk.

A fémek hiányhely-koncentrációja $c_1$ szobahőmérsékleten $10^{-5}$ nagyságrendű, az olvadásponton 2 nagyságrenddel nagyobb [15]. A hiányhely képződéséhez szükséges aktiválási energia w kb. 1 eV, a köztes rácshely képződéséhez szükséges viszont 4 eV. Ezért nagyobb a hiányhely mint a köztes rácshely koncentrációja, a legszorosabb gömbilleszkedésű fémeknél [16]. A fázisokon belüli mozgékonyság elsősorban a hiányhely-koncentrációtól függ. A hiányhelyek száma $N_1$ a következő egyenlet alapján a rács alkotóelemek össz-számához N viszonyítva lesz [17]:

$$c_1 = \frac{N_1}{N} \equiv e^{-w/kT}.$$

Az SMM-centrumok száma lényegesen nagyobb lehet az ionos kristályokban, így pl. 15%-ot tesz ki egy TiO kristályban (18, 19) és egy α-ezüst-jodid-kristályban (amely 140 °C fölött stabilis) az ezüstionok „valahol" a kristályban tartózkodhatnak, úgy, hogy a kristály kation része az anionhálóban „kvázi megolvadtnak" tekinthető (17).

## 6. A strain-field elképzelés

Rámutattunk, hogy minden SMM-centrum nemcsak egy bizonyos feszültség állapotában van, hanem saját környezetében egyidejűleg ő is ugyanolyan hatást fejt ki. Ezek a messzire terjedő hatások folyamatosak. A kontinuumot általában a mező fogalmával írjuk le. Az SMM-centrumot közvetlenül körülvevő mezőt strain-field mezőnek hívjuk [20, 21]. Ez a mező az ellentétes irányú erők inhomogén hatásának kifejezője.

Hasonlítsuk össze a strain-field hatását egy SMM-centrum körül a Coulomb mezővel egy ion közelében. Egy ion hidrát szerkezetét a mező és oldószer közötti kölcsönhatás kifejezésének fogjuk fel. Hasonló helyzettel állunk szemben egy kristálynál, ahol a rácsalkotó elemek szerkezeti elrendezése egy SMM-centrum körül a strain-field és a rács közötti kölcsönhatás kifejezésének tekinthető. Hasonlóan ahhoz, ahogyan a szolvátburok felépítése mind az ion természetétől, mind az oldószer tulajdonságaitól függ, függ a rácsalkotó-elemek elrendezése az SMM-centrum természetétől és a rács tulajdonságaitól.

Félvezető kristályok esetén azt találták, hogy a strain-field az akceptor állapotok felhasadása miatt majdnem független az SMM-centrum nagyságától. A felhasadás mindenekelőtt a kölcsönös elektronhatásoktól függ (donor—akceptor kölcsönhatás) [8].

## 7. SMM-centrumok között fellépő kölcsönhatások

Mivel egy strain-field a térben elvileg nem korlátozott, az SMM-centrumok közötti kölcsönhatás az őket körülvevő strain-field-eken keresztül érvényesül.

Az SMM-centrumok egymást vonzhatják, vagy taszíthatják. Mivel bizonyos helyeken feldúsulhatnak [22, 23], létrejönnek az SMM-centrumokból a kristályrácson belül eltérő koncentrációjú és elrendezésű mikroszkopikus térrészek. Tévedés volna azonban feltételezni, hogy a kristályban az SMM-centrumoknál egy véletlen megoszlással van dolgunk, sőt a rács mikrorészeiben egymás mellett szerkezeti inhomogenitások is léteznek [23—25]. Ezek kimutathatók röntgenografikusan vagy a gőznyomás mérésével [23—25]. Sok esetben azért nem mutathatók ki a mikrofázisok kísérleti úton, mert vagy csak kis mennyiségben vannak jelen, vagy a röntgendiagramon az erős vonalkiszélesedés miatt rejtve maradnak. Létezésük azt jelenti, hogy a reális kristály, amely termodinamikailag homogén rendszert képez, szerkezetileg jellemezhető az inhomogenitások rendszerével. Ez a mintázat olyan tulajdonságoknak, információknak hordozója, amelyek jellegükben nem foghatók át sem statisztikusan, sem méréstechnikailag.

## 8. Dinamikus aspektusok

A rácsalkotó-elemek helyi rezgése mellett, amely az elektronsűrűség oszcillációját idézi elő [26—28], az SMM-centrumok nem kötöttek a rács bizonyos pontjaihoz. Mint már említettük, mozgékonyságuk növekvő koncentrációjukkal nő. Az SMM-centrumokat körülvevő szerkezeti gradiensek megfelelnek a kémiai és elektrokémiai potenciál gradienseinek, amelyek a minden reális kristályban végbemenő helyváltoztatási folyamat hajtóerői. A mikroszkopikus tartományon belül minden térbeli változás egyben szerkezeti változást és további helycsere folyamatokat idéz elő. A térbeli változások ellenére megőrzi a kristály makroszkopikus tulajdonságait és jellegzetes információtárolását. (Információtárolás alatt értjük a kristályban kívülről indukált azon változásokat, amelyek megállapítása a változás eredetére nézve információval bír [29].) Mindkettő invariáns a mikrotartományban végbemenő változásokkal szemben.

A szabályszerűségek, amelyek egyensúlyban mind a mikroszkopikus tulajdonságok, mind az információtartalom fennmaradásához vezetnek, a rendszeren belüli bizonyos rendezettségen alapulnak. Nemcsak sztatikus elrendeződés eredményez rendezettséget, hanem az események szabályszerűsége is, mint ahogyan ezek pl. a disszipatív szerkezetekre jellemzőek. A kristályban egymás mellett és együtt megtalálható a sztatikus és a dinamikus rendezettség lehetősége.

A biológiai rendezettség fogalmával [31] egyetértésben egy rendszer rendezettségi állapota annál nagyobb,

1. minél kisebb az energiafelvétel hatása,
2. minél nagyobb a változásokkal szembeni ellenállás,
3. minél nagyobb az információtárolás képessége,
4. minél nagyobb az információ függetlensége a részecskék mozgásától.

A dinamikus állapot a kristály legmagasabb rendezettségi állapota, mivel független az SMM-centrumok valóságos helyzetétől. Az SMM-centrumokat a dinamikus rendezettség ellenőrzi.

Nem minden SMM-centrum azonos. A hiányhelyek a változásokkal szemben ellenállóbbak, és nagyobb a mozgékonyságuk, mint a többi SMM-centrumoknak. A többi rácsalkotó elem egy kisebb (inkább sztatikus mint dinamikus) rendezettség állapotában van, az elektronok pedig egy még ennél is alacsonyabban. Ezen ábrázolás keretén belül tudatosan mellőzzük az elektronok eltérő tulajdonságait, az ún. vezetőképességi sávban, és az ún. belső elektronoknál. A rácsalkotó elemek a rendszer dinamikus változásaitól függő finom kölcsönhatások képében jelennek meg. A dinamika tehát nem jelenti azt, hogy a többékevésbé független részecske mozog, hanem azt, hogy egy adott komplexrendszerben rendezetten viselkedik. A dinamikus rendezettség független az egyes rácsalkotók ill. az SMM-centrumok mindenkori helyzetétől és azt az információt képviseli, amely a rendszerre jellemző. Ami állandó marad, az sem a helyi analítikai összetétel, sem a rácsalkotó elemek helyei, hanem az összesség jellemző rendezettségi állapota. Amikor a dinamikus változás önmagában véve nyugodt, akkor dinamikus rendezettségről beszélünk, amely durva külső behatás nélkül nem vész el, vagyis egyfajta primitív emlékezettel rendelkezik.

A dinamikus rendezettségi állapot nem mérhető, de kérdés sem tehető fel a statisztika segítségével, mert minőségi jellegű és csak a teljes rendszer jellemző reakcióviselkedésén ismerhető fel: a rendezettségi állapot minden változása eredményezi a megfigyelhető makroszkopikus tulajdonságok megfelelő változását.

A dinamikus rendezettség rendezettségi elemeket tartalmaz, amelyek visszavonhatatlanul elvesznek, ha a rendszert fizikailag vagy csupán gondolatban alkotórészeire feldaraboljuk [30]. *Amit a feldarabolással részletek pontosságában nyerünk, azt irreverzíbilis módon elveszítjük az összefüggések (információ) megismerésében.* Ezért a dinamikus rendezettségi mintázatot csak a valódi állapot össze nem tört összefüggéseiben tárgyalhatjuk. *És ezért elvileg lehetetlen az anyag szerkezetét és tulajdonságait egyedül a részecskék tulajdonságainak ismeretéből, azok közvetlen kölcsönhatásából levezetni.* Inkább a komplex rendszernek alávetett rendezettségi állapotot kell figyelembe venni. Viszont le tudjuk írni, hogy a dinamikus rendezettség a rendszer kölcsönhatásának szerkezetét hogyan használja fel és ezzel módosítja, megváltoztatja. Ezzel a mennyiségin át a minőséginek az elsőbbségéhez jutunk.

A rendezettségnek mindig vannak dinamikus aspektusai. Rendezettség lényegében csak a környezetre történő kicserélés alapján tartható fenn, éspedig

csak a nem-egyensúlyi állapotban. *A termodinamikai egyensúlyi állapot fenntartása igényli a mikroszkopikus nem-egyensúlyi állapotok együttes hatását*, amelyek nélkül nem létezne a makroszkopikus egyensúlyi állapot dinamikus jellege. Ezek után alig léteznek elvi, viszont vannak nagyon is döntő jellegzetes különbségek a komplexitás konzervatív és disszipatív szerkezetei között. Mindkettő,ha nagyon eltérő módon is, alapvetően energiaigénylő.

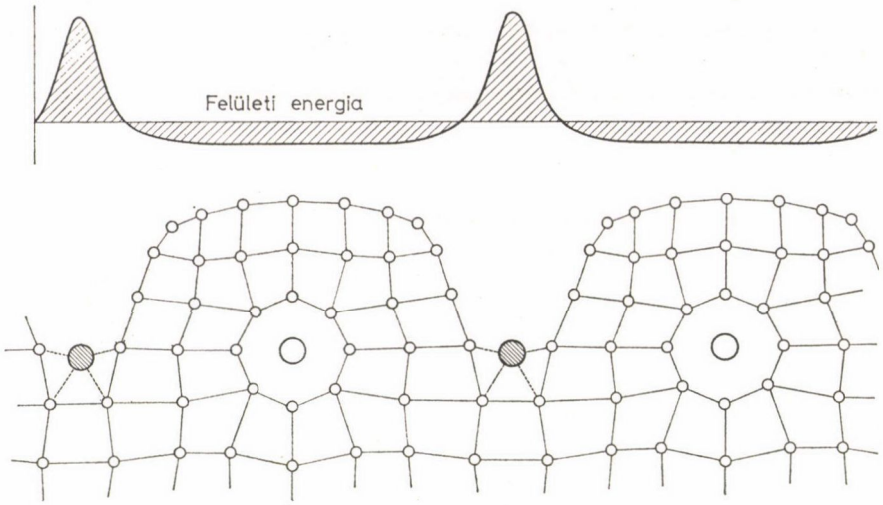
Ez a megállapítás ellentmond a szerkezettanban használatos rendezettségi fogalomnak, amely szerint rendezettségnek tekintjük a fiktív ideális kristály primitív rendezettségét és eltérésnek fogjuk fel a rendezetlenséget [31]. Ezen megtisztelés alapján az információcsere és -tárolás a rendezetlenség állapotaira korlátozódna, összhangban más tarthatatlan kijelentésekkel, mint pl. ezzel, miszerint a reális kristály a rendezetlenség maximumát képviseli [32].

## 9. Jelenségek a felületi tartományban

A felületi alkotóelemeknek kisebb a koordinációs száma, mint a többi rácsalkotónak. Ezért a felületen rövidebbek az internukleáris távolságok, mint a közepes távolságok a kristályban [2, 31]. A felületről kiinduló strain-fieldek szerkezeti inhomogenitásokat okoznak, elsősorban a felületi tartományokban. A felület alatt levő rétegek még egy nemesgáz kristályában is hozzájárulnak a felületi energiához [34], és egy alkáli-halogenid kristályban a felület hatása még az ötödik rétegben is felismerhető. A felületi hatások jelenleg 10nm tartományig mérhetők [36].

A rácskontrakció a felületi tartományban számottevő feszültséghez vezet, úgyhogy kráterek és hasadékok keletkeznek akkor is, ha polírozással sík felszín kialakítására törekszünk. Egy kráter vagy egy hasadék keletkezése először a felület megnagyobbodásához és ezáltal járulékos kontrakcióhoz vezet megfelelő nagy felületi energiával. Erős görbületeket elsősorban a kráterszéleken kapunk, ezeket az azokból adódó felületi rácsdeformációkkal együtt eltúlzott, képszerű, kétdimenziós formában a 4. ábrán mutatjuk be. Ebből következik a belső felületi feszültségű hiányhelyek szükségessége. Ezt a felületi feszültséget a külső felületi feszültség ellensúlyozza. A 4. ábrán csak egy hiányhely található két kráter között, mert a két kráter között csak néhány hálósíkot rajzoltunk be a pontos elváltozás bemutatása miatt. A valóságban lényegesen több hálósík van két kráter között, és ezzel együtt nagyobb a hiányhelyek száma is a felszíni tartományban. Minél nagyobb a felület görbülete, annál erősebb stabilizálásra van szükség a felületi tartományban. A hiányhelyek száma a görbülettel növekszik. A felület görbületi rádiuszának csökkenésével növekszik a lokális hiányhelyek koncentrációja és ezzel a hiányhelyek mozgékonysága [37, 38].

A kráterképződés során a járulékos hiányhelyek képződése a felületen fellépő rácskontrakcióval magyarázható. Ez a képződés a rácsalkotó-elemek kö-




*4. ábra.* A rácsot alkotó elemek elrendezésének képszerű, kétdimenziós ábrázolása egy felületi tartományban. A kráterkörzetek a legnagyobb lokális felületi energiának felelnek meg. Hiányhelyek szolgálnak a rácskontrakció stabilizálásához és a felület görbüléséhez. A jobb áttekintés kedvéért eltúlzott görbületet és csak egy hiányhelyet rajzoltunk be

zött fellépő kölcsönhatás következménye, amely erősebb, mint a kristály belsejében fellépő. Hiányhelyek képződéséhez az szükséges, hogy a rácsot alkotó elemek a rendszer energetikailag előnyösebb tartományaiba vándoroljanak, elsősorban a kráterek és a hasadékok mélyedéseibe. Ha egy rácselem egy kráterbe beágyazódik, akkor a lokális felületi energia csökken, ami a kibővített donor-akceptor elv (2) első és harmadik szabálya szerint a kráterben a szomszédos internukleáris távolságok meghosszabbításához vezet. Ezáltal leszűkül a kráter. Az internukleáris távolságok megváltozása nem korlátozódik erre a tartományra, hanem folytatódik mindenekelőtt a felületi tartományon belül és a hiányhelyek egyidejű vándorlása közben úgy, hogy a kráterszélek bővülnek. Ez a folyamat váltakozó szűkítéshez és bővítéshez, tehát lüktetéshez vezet a kráter-tartományban, amelynek jelentőségét egy más helyen közelebbi megvilágításba hozzuk.

Ezek a hatások annál kifejezettebbek, minél nagyobb a járulékos hiányhelyek és a rácsból a kráterekbe befolyó rácsalkotók száma. Ezáltal létrejön a plasztikus folyás egyik módja. Az összes behatás hatalmas energiaértékeket tesz szabaddá a kráterek tartományában, azok képződése és (részleges) feltöltése során. És valóban megfigyelhető új felületi tartományok képződésénél vagy a kristályok aprításánál az exoelektronok emissziója [39, 40]. Az exoelektronok emissziójának fotografikus regisztrálása lehetővé teszi a kráterek topográfiai észlelését [39].

A nem-sztöchiometrikus összetételű szilárd testekben az idegen alkotóelemek döntően hozzájárulnak a felület stabilizálásához. Főleg a nehezen oldódó

idegen alkotóelemek oldhatósága nagyobb a felületi, mint a többi kristálytartományban. Ezért vándorolnak a felületi zónába, ahol feldúsulnak és mindenkor jellegzetesen elrendeződnek. Így pl. függ az iridium felületi tartományában feldúsult oxigénatomok eloszlása a fázishatárfelület távolságtól. Ugyanakkor megmarad a különböző hálósíkokban az inhomogénmintázat jellegzetessége [41].

Ezek után megállapítható, hogy a kristályfelület egy rendkívül differenciált és dinamikusan változó felületi mintázattal rendelkezik. Az ismert inhomogenitások nemcsak topológiai jellegűek, mint eddig feltételezték [42—44], hanem integrált lapos-háromdimenziós formában szerkezeti információkat is tartalmaznak az őket körülvevő fázisról. Elvileg az egész rendszer minden egyes pontja, ha különböző módon is, de képviselve van a felületen. Ez a mód a felület minden pontjáról képet nyújt az egész fázisról. Ezért nem célravezető, hogy megértsük egy pont tulajdonságait izolált tulajdonságán keresztül.

## 10. Általános szempontok

Eddig nem vették kellően tekintetbe a dinamikus tulajdonságok meghatározó szerepét, mivel a tanulmányozás alapjául az ideális, a legnagyobb mértékben rendezett kristály szolgált. Az ideális kristály azonban csak egy kigondolt mátrix képét közvetíti, amelyen a kvalitatív tulajdonságok „bevitelét" még el kell végezni. A kristály csak a dinamikus rendezettség által válik a primitív emlékezőképesség információhordozójává.

A szilárd testek megváltozása a dinamikus rendezettségi állapoton keresztül van kapcsolatban a környezet változásával. Ez egyébként a gyakorlati ember számára is érdekes. A dinamikus rendezettség függvénye pl. a hőmérsékletnek, a nyomásnak, a felületi kezelésnek, a szemcseméretnek, a sugárzási abszorpciónak, a környező hibáknak vagy a mechanikus deformációnak. Ezáltal megváltozik pl. a felületi energia, a reakciókészség, a katalitikus és epitektikus tulajdonság, az oldhatóság, a vezetőképesség, a plasztikus és elasztikus deformációnál mutatott viselkedés, a keménység, a ridegség és az adhézió. Ilyen összefüggésekről a további dolgozatokban számolunk be.

**Összefoglalás**

Úgynevezett rácshibák szerepét vizsgálja a szilárd halmazállapot dinamikus vonatkozásaira való tekintettel. A sztatikus vonatkozásokat a kibővített donor-akceptor elgondolás szerinti internukleáris távolságok változásaira vonatkozó szabályok alkalmazásával mutatja be. A ponthiányokat mint „szerkezetileg módosított és módosító központokat" fogja fel. Keletkezésükre vonatkozóan a folyékony vízben észlelt sajátionizálódás analógiáira mutat reá. Azokat a szabályszerűségeket, amelyek útján egyensúlyi állapotban makroszkópos tulajdonságok és információ-tartalom keletkeznek, bizonyos dinamikus rendezettségi állapotra vezeti vissza. A felület integrált alakban tartalmazza az őt burkoló fázis szerkezeti információját és nagy fokban differenciált, dinamikus mintát mutat.

**Summary**

The function of so-called lattice defects is investigated with respect to the dynamica aspects of the solid state. The statical aspects are illustrated on applying the rules for the changes of the internuclear distances of the extended donor-acceptor concepts. Point defects are considered to be „structure modifying and structurally modified centres". Concerning their formation analogies are pointed out at the eigenionisation in liquid water. Regularities by which macroscopic properties and information content are obtained in equilibrium, are attributed to a dynamic state of arrangement. The surface contains the structural information concerning the enveloping phase in an integrated form and shows a highly differentiated dynamic pattern.

## IRODALOM

1. E. Spenke: „Elektronische Halbleiter", Springer Verlag, Berlin—Göttingen—Heidelberg, 1956
2. V. Gutmann: „The Donor-Acceptor-Approach to Molecular Interactions", Plenum Press, New York, 1978
3. V. Gutmann, G. Resch: Z. Chem. im Druck (erscheint Nov. 1979)
4. I. D. Brown, R. D. Shannon: Acta Cryst. **A 29,** 266 (1973)
5. H. Goretzki: Phys. stat. sol. **20 K,** 141 (1967)
6. D. Kordes: Phys. stat. sol. **26 K,** 103 (1968)
7. C. Froiderau, P. Rossier: J. Phys. Chem. Solids **28,** 1197 (1967)
8. T. N. Morgan: Int. Conf. Semiconductors, Warschau, 1972
9. A. Weiss: GDCh-Hauptversammlung, Köln, 1975
10. D. Möbius: Ber. Bunsenges. phys. Chem. **82,** 848 (1978)
11. R. H. Erlich, A. I. Popov: J. Amer. Chem. Soc. **93,** 5620 (1971)
12. G. Gonzales, U. Mayer, V. Gutmann: Inorg. Nucl. Chem. Letters, **15,** 155 (1979)
13. V. Gutmann, E. Plattner, G. Resch: Chimia **31,** 431 (1977)
14. D. Hankins, J. W. Moskowitz, F. E. Stillinger: J. chem. Phys. **53,** 4544 (1970)
15. H. A. Fine in „Treatise on Solid State Chemistry", Ed. N. B. Hannay, Vol. **1,** 283 (1976), Plenum Press, N. Y.
16. T. Broom, R. K. Ham: Monograph No 23, The Institute of Metals, London, 1958
17. G. E. R. Schulze: „Metallphysik", Springer Verlag, Wien—New York, 2. Auflage, 1974, p. 131
18. P. Ehrlich: Z. Elektrochem. **45,** 362 (1939)
19. P. Ehrlich: Z. anorg. allg. Chem. **260,** 19 (1949)
20. A. H. Cottrell: „Dislocations and Plastic Flow in Crystals", Oxford, Clarendon, 1956
21. A. H. Cottrell: „Theoretical Structural Metallurgy", 2nd Edition, Arnold Publ. Ltd., London, 1955
22. F. R. N. Nabarro: „Theory of Crystal Dislocations", Clarendon Press, Oxford, 1967
23. J. P. Hirth, J. Lothe: „Theory of Dislocations", McGraw Hill Co., New York, 1968
24. H. Jagodzinski: Fortschr. Min. **36,** 89 (1958)
25. G. R. B. Elliott, J. F. Lemons: Adv. Chem. Ser. ACS, Ed. R. F. Gould **39,** 153 (1963)
26. W. Bollmann: „Crystal Defects and Crystalline Interfaces", Springer Verlag, Berlin—Heidelberg—New York, 1970
27. O. Madelung: „Grundlagen der Halbleiterphysik", Springer Verlag, Berlin—Heidelberg—New York, 1970
28. R. Montrell, R. Potts: Phys. Rev. **100,** 525 (1955)
29. I. Schneider: Applied Optics **6,** 2197 (1967), **10,** 980 (1971)
30. P. A. Weiss: „The Science of Life", Futura Publ. Co., New York 1973
31. H. Schmalzried, in „Treatise on Solid State Chemistry", Ed. N. B. Hannay, Vol .**4,** 233 (1976) Plenum Press, New York
32. E. Herlinger: Z. Krist. **92,** 372 (1935)
33. V. Gutmann, H. Mayer: Rev. Inorg. Chem. **1,** 51 (1979)
34. B. J. Alder, J. R. Vaisnys, C. Jura: Phys. Chem. Solids **11,** 182 (1959)
35. G. C. Benson, P. I. Freeman, E. Dempsey: Adv. Chem. Ser. Ed. R. F. Gould, ACS **33,** 26 (1961)
36. S. Brunauer, Pure Appl. Chem. **4,** 293 (1965)
37. H. E. Exner: „Grundlagen von Sintervorgängen", Bornträger Verlag, Berlin, Stuttgart, 1978

38. F. R. N. NABARRO: Proc. Conf. Strength of Solids, Phys. Soc. London 1948, 75
39. E. RABINOWICZ: Scientific Am. **1977,** 74
40. B. V. DERYAGIN, N. A. KROTOVA, V. P. SMILGA: „Adhesion of Solids", Consultants Bureau, New York, London, 1978
41. M. A. FORTES, B. RALPH: Acta Met. **15,** 707 (1967)
42. J. A. STROZIER JR., D. W. JEPSEN, F. JONA: „Surface Crystallography in Surface Physics of Materials", Ed. J. M. BLAKELY, New York, San Francisco, London, 1975
43. G. A. SOMORJAI, S. L. BERNASEK, W. J. SIEKHAUS: Phys. Rev. Lett. **30,** 1202 (1973)
44. H. IBACH, K. HORN, R. DORN, H. LÜTH: Surface Sci. **38,** 433 (1973)

Fordította:

TROMPLER JENŐ

*Kémiai Közlemények 55. kötet 1981 p. 129—145*

# AZ ASZIMMETRIKUS KATALITIKUS HIDROGÉNEZÉS FEJLŐDÉSE

H. PRACEJUS

*(Akademie der Wissenschaften der DDR Zentralinstitut für Organische Chemie, Bereich Komplexkatalyse, DDR-25 Rostock Buchbinderstr. 5—6.)*

Érkezett: 1980. január 5-én

A hatvanas évek eleje óta — különösen WILKINSONnak és kutatócsoportjának eredményei által serkentve — a homogén katalitikus hidrogénezés iránt az egész világon gyorsan növekvő érdeklődés nyilvánul meg. Ez azért is így van, mert a katalitikusan aktív komplexek változatos köre férhető hozzá, vagy állítható elő, s ezek közül jónéhány meglepően nagy hatékonysággal és szelektivitással katalizál bizonyos hidrogénezési folyamatokat. Ezen túlmenően a homogén hidrogénezések mechanizmusa sokkal könnyebben tanulmányozható, mint a heterogén folyamatoké. Meg kell azonban említeni, hogy a homogén hidrogénező katalizátorok ipari méretekben történő alkalmazása — ezideig — ritka.

Ennek oka abban rejlik, hogy sok ipari folyamatban kellően aktív heterogén katalizátorokat használnak, amelyek olcsóbbak és könnyebben visszanyerhetők, mint a homogén katalizátorok. Ezért azoknak a kémikusoknak, akik a koordinációs katalízis gyakorlati alkalmazásában érdekeltek, egészen speciális előnyöket kell felmutatniuk, elsősorban ami vegyületeik szelektivitásának új típusait illeti. Talán ez az aszimmetrikus katalízis terén folyó kutatások egyik legfőbb ösztönzője. A másik fő tényezőt az jelenti, hogy egyre nő a gyógyszergyárak igénye az optikailag aktív vegyületek előállítására alkalmas hatékony módszerek iránt. Végül, az aszimmetria vagy kiralitás szorosan az élethez kapcsolódó jelenség, s az embert mindig megigézi, ha lépésről lépésre egyre mélyebben pillanthat a kiralitást létrehozó folyamatokba.

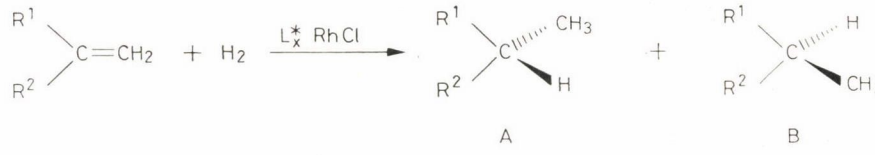
Ezek a megfontolások képezik mai előadásom hátterét. Röviden áttekintem az aszimmetrikus hidrogénezés kialakulásának és fejlődésének történetét, s összefoglalom a témakör jelenlegi helyzetét, bemutatva saját rostocki kutatócsoportunk egyes eredményeit is.

A jobb megértés kedvéért először elevenítsünk fel néhány, a tárgyalt kérdéssel kapcsolatos, alapvető definíciót.

Aszimmetrikusnak, vagy pontosabban megfogalmazva enantiodiszkriminánsnak, nevezzük azokat a hidrogénezési folyamatokat, amelyek során a hidrogén

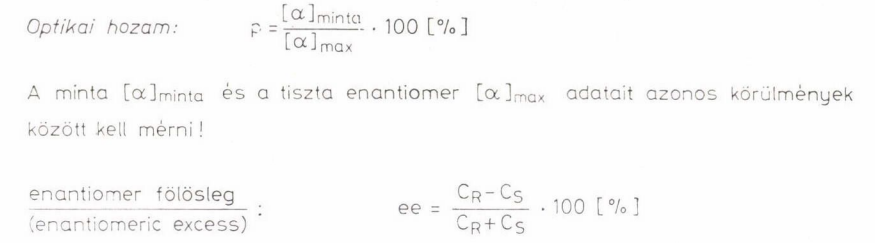
* A Kovalens Szervetlen Vegyületek Munkabizottságának 1979. november 6-án tartott ülésén elhangzott előadás bővített változata.

kitüntetett sebességgel addicionálódik egy telítetlen, prokirális szubsztrátum molekula egyik enantiotóp (*re* vagy *si*) oldalára (1. ábra), s ezáltal inaktív kiindulási anyagból optikailag aktív végtermék képződik.
Ilyen enantiodiszkriminánsfolyamat optikailag aktív katalizátor hatására is bekövetkezhet, amikor is két, energetikailag különböző diasztereomer átmeneti állapot alakul ki a hidrogénnek a prokirális centrumra történő addicióját meg-




*1. ábra.* Prokirális olefinek homogénkatalitikus aszimmetrikus hidrogénezése

előzően. Ennek következményeképpen a két enantiomer hidrogénezett termék képződésének sebessége eltérő lesz, s így különbözni fog az enantiomerek koncentrációja is a termékelegyben. Az eredményt általában az „enantiomer fölösleg" (enantiomeric excess, „*ee*") fogalmával fejezik ki, ami a 2. ábra képleteinek értelmében, a kedvezményezett antipód tényleges fölöslegét mutatja, a másikhoz viszonyítva. Ha az enantiomer fölösleget a forgatóképesség polarimetriás meghatározásával mérjük, akkor optikai hozamról („*p*") beszélünk. A forgatóképesség mérések értelmezésének bizonyos nehézségei miatt a két számadat között lehet némi különbség, de a jelen előadásban szinonimaként használom a két fogalmat.




*2. ábra.* Az optikai hozam és az enantiomer fölösleg definíciója

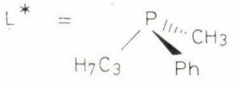
Az enantiodiszkriminánskatalizátorok előállítására irányuló törekvések eleinte heterogén, kontakt fémkatalizátorok módosítására koncentrálódtak, királis hordozók (pl. proteinek) vagy királis adszorbátumok felhasználásával. AKABORI [1] és IZUMI [2] kutatócsoportja ugyan ért el bizonyos eredményeket, az elv

általános értékét azonban erősen korlátozza, hogy rendkívül nehéz a királisan módosított aktív centrumokat egyöntetű formában kialakítani egy fém felületén.

A nagy áttörés 1968-ban következett be, amikoris KNOWLES csoportjának St. Louisban s HORNERÉnek Mainzban csaknem egyidejűleg sikerült homogén aszimmetrikus hidrogénező katalizátorokat előállítani [3, 4].



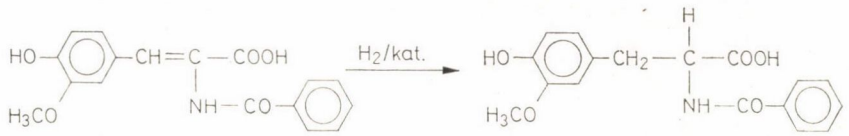

R = COOH (15 % ee): Knowles et al., 1968
R = OMe (4 % ee): Horner et al., 1968
R = Et (8 % ee): Horner et al., 1968




Ezekhez az új típusú királis katalizátorokhoz úgy jutottak, hogy a jól ismert Wilkinson-féle katalizátor trifenil-foszfinjait optikailag aktív foszfinokkal cserélték föl. A szubsztrátumokat és ezen kezdeti vizsgálatok néhány tipikus eredményét az I. képlet mutatja. Bár az optikai hozamokat nézve az eredmények nem látszanak valami izgalmasnak, mégis az egész világra kiterjedő, intenzív kutatásokat indítottak meg. Ezek eredményeképpen számos olyan aszimmetrikus hidrogénező katalizátort fejlesztettek ki, amelyek 80—90%-os, vagy még jobb optikai hozamok elérését tették lehetővé. Napjainkig csaknem 100 különböző optikailag aktív ligandumot állítottak elő és próbáltak ki több-kevesebb sikerrel ilyen homogén, ródium-alapú katalizátor-rendszerekben, prokirális C=C, C=O és C=N-kettős kötések hidrogénezési folyamataiban. A bemutatott képletek jelzik a fejlődés főbb irányait. A királis P-atomot tartalmazó, úgynevezett Horner-féle foszfinok felhasználását legkövetkezetesebben és legsikeresebben a Monsanto-csoport valósította meg [5]. A fontos Parkinson-kór ellenes gyógyszer, az L—DOPA prekurzorának hidrogénezésekor azt találták, hogy a foszfor atomhoz kötött szubsztituens relatív méretének hatása van az optikai hozamok értékére. Továbbá, az aromás gyűrűn levő o-metoxi csoport jelentősen fokozta az enentioszelektivitást (1. táblázat).

**1. táblázat**

*Egy DOPA-prekurzor aszimmetrikus hidrogénezése* $[(R^1R^2R^3P)_2Rh\ (dién)]^+X^-$ *komplexek felhasználásával (Knowles és munkatársai, 1972)*




| A királis foszfin ligandum R csoportjai | | | enantiomer fölösleg (%) |
|---|---|---|---|
| $R^1$ | $R^2$ | $R^3$ | |
| o-anizil | fenil | i-propil | 1 |
| m-anizil | fenil | metil | 1 |
| o-anizil | fenil | metil | 58 |
| o-anizil | ciklohexil | metil | 87—90 |
| fenil | ciklohexil | metil | 32 |
| fenil | i-propil | metil | 28 |

HORNER és munkatársai a közelmúltban arra mutattak rá [6], hogy az o-dimetilamino szubsztituens befolyása igen hasonló, bár ezen szubsztituenshatások még nem kellően értelmezettek.

Az o-anizil-ciklohexil-metilfoszfin-tartalmú, kationos Rh(I)-komplex segítségével elért kitűnő optikai hozam vezetett az első, nem-enzimatikus, aszimmetrikus ipari szintézis megvalósításához, melynek révén jónéhány tonna L—DOPA-t állítanak elő évente. Ugyanez a katalizátor más prokirális aminosav-prekurzorok — kiváltképpen az aromások — hidrogénezését is nagy enantioszelektivitással végzi, míg olefinek vagy $\alpha$, $\beta$-telítetlen karbonsavak hidrogénezésének optikai hozama alacsonyabb.

A királis foszfinok további fejlesztése két fő tendenciát követett. Egyrészt olyan könnyen hozzáférhető, királis C-atomot tartalmazó foszfinokat kerestek, melyek olcsóbbak és változatosabban módosíthatók, mint a P-királis Horner-féle foszfinok. Az elvet elsőként MORRISONnak és munkatársainak sikerült a gyakorlatba átültetni [7], akik a természetben is előforduló (—)-mentolt használták a foszfinok alapanyagául (II. képlet).

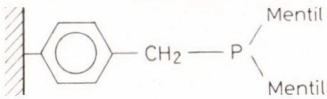



NMDPP MDPP

J. D. Morrison et al., 1971

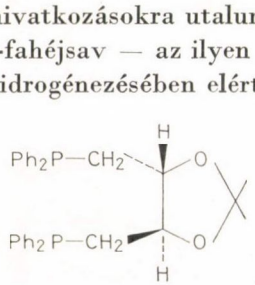
Néhány évvel később, a laboratóriumunkban dolgozó H. W. KRAUSE kimutatta hogy a dimentilfoszfino-egységet térhálós polisztirolra lehet rögzíteni, s így új,

rögzített ródium-katalizátorhoz juthatunk, amely az α-acetamidofahéjsavat kb. 60%-os enentiomer fölösleggel hidrogénezi (III. képlet).

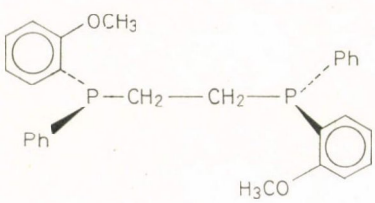



(60 % ee)
H. W. Krause

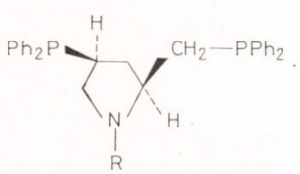
A másik fő tendencia alapját KAGAN javaslata vetette meg, amely szerint a kelátképző ligandumok sokkal hatékonyabb enantiodiszkriminánsok katalizátorok kialakulásához kell vezessenek, a kelát-komplexek nagyobb konformációs merevsége miatt. KAGAN híres DIOP liganduma (IV. képlet) volt az első példája e nagyon gyümölcsöző megközelítési módnak [9]. A rákövetkező években a DIOP-vázat sokféleképpen módosították, emellett számos új, C-ill. P-királis kétfogú foszfin szintézisét is kidolgozták. A témakörben az elmúlt nyolc év során elért legfényesebb sikereket a IV.—VIII. képletek mutatják (ugyanakkor a [10, 11, 12, 13] és [14] hivatkozásokra utalunk). Az ábrákon zárójelben látható adatok az acetamido-fahéjsav — az ilyen irányú kísérletek egyik tipikus standard szubsztrátuma hidrogénezésében elért optikai hozamokat mutatják.




(2R;3R)-DIOP (72 % ee)
H. B. Kagan et al., 1971/72

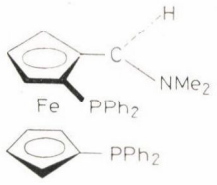



DIDAMP (96 % ee)
Knowles et al., 1975



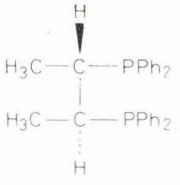

PPM: R=H (6 % ee)
BPPM: R=COO-t-Bu (91 % ee)

K. Achiwa, 1976



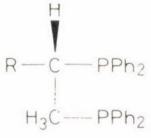

BPPFA (93 %)

M. Kumada et al., 1976




CHIRAPHOS (89 % és 99 %*) ee)

B. Bosnich et al., 1977




PROPHOS: R = $CH_3$ (91 % ee)

PHENDIPHOS: R = Ph (85 % ee)

B. Bosnich et al.,
Markó L., R. B. King et al., 1978

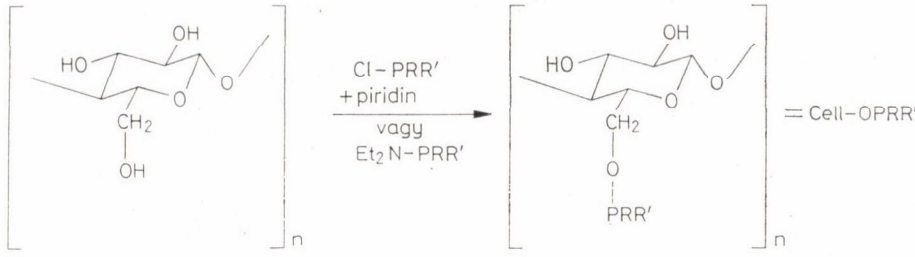
*) α-benzamido-fahéjsav hidrogénezésekor

Az enantioszelektivitás mostanáig abszolút rekordját a Bosnich-féle CHIRAPHOS ligandum tartja [15], amely α-benzamido-fahéjsav hidrogénezésében 99% enantiomer-fölösleg elérését tette lehetővé. Legújabban BRUNNER munkatársaival hasonló P—C—C—P szerkezeti egységet tartalmazó, kétgyűrűs difoszfint írt le [16], amely csaknem ugyanakkora enentioszelektivitást mutatott.

Mindezen mély benyomást keltő eredmények ellenére, emlékeztetnünk kell arra, hogy az ilyen bonyolult összetételű foszfinok szintézise nem kevés fáradtságba és költségbe kerül, s az ipar számára nem valami vonzó. Teljesen más és gazdaságilag elfogadhatóbb alternatívaként bizonyos sikerrel próbáltak ki néhány, foszfort nem tartalmazó ligandumot: királis karbonsav-amidokat, anionos karboxilát-ligandumokat és szulfoxidokat, valójában azonban, az ilyen ligandumok hatása és enantiodiszkrimináns képessége ezideig csekélynek, vagy bizonyos esetekre túl specifikusnak bizonyult.

Hasonló megfontolások alapján választottuk még 1971-ben azt a viszonylag egyszerű megközelítési módot, amely szerint oxigénen keresztül királis szénvázhoz kötött, háromértékű foszfor-atomot tartalmazó vegyületeket választottunk enantiodiszkrimináló ligandumokként. A foszfinossav vagy a foszfonsav ilyen vegyületei sokkal könnyebben állíthatók elő, mint a három P—C kötést tartalmazó valódi foszfinok. Első elképzelésünk az volt, hogy a ligandum

királis részéül cellulózt használunk, amely ugyanakkor oldhatatlan mátrixul is szolgál, s ezáltal immobilizált, hordozós katalizátorhoz jutunk, amely szűréssel könnyen regenerálható. A 3. ábra néhány cellulóz-foszfinitet mutat, melyeket duzzasztott cellulóz és klórfoszfinok ill. dietil-aminofoszfinok különböző mólarányban történő reagáltatásával nyertünk [17, 18].




a : R = R' = $C_6H_5$ c : R = $C_6H_5$; R' = $C_2H_5$

b : R = R' = $C_2H_5$ d : R = t-$C_4H_9$; R' = $CH_3$

*3. ábra.* Cellulóz-foszfinitek előállítása

Az igazat megvallva, a képletek bizonyos idealizált állapotot mutatnak, mert ami az $R_2P$-csoportok helyzetét és mennyiségük arányát illeti a foszfinitek nem egységesek. Ennek ellenére azonban a képződő klororódium (I) és diklororuténium (II) komplexek segítségével enantioszelektív hidrogénezési folyamatokat lehetett megvalósítani. Ezt a hatást néhány tipikus példán keresztül a 2. és 3. táblázatban mutatjuk be. Az aminosav prekurzorok hidrogénezésekor

**2. táblázat**

*Prokirális aminosav-prekurzorok aszimmetrikus hidrogénezése* $(Ph_3P)_3RhCl$ *és cellulóz*-$OPPh_2$ *reakciójával előállított komplexek (*Rh-*tartalom: 6,2%) segítségével atmoszférikus nyomáson (*Rh : *szubsztrátum* = 1 : 20*)*

| Szubsztrátum | Oldószer | Hőmérséklet (C°) | Reakció-idő (h) | p % | Konfiguráció |
|---|---|---|---|---|---|
| α-ftálimidoakrilsavas metilészter | dioxán | 50 | 74 | 19,2 | R (+) |
| α-ftálimidoakrilsavas metilészter | toluol | 50 | 27 | 7,6 | R (+) |
| α-ftálimidoakrilsavas metilészter | etanol | 50 | 15 | 6,1 | R (+) |
| α-ftálimidoakrilsavas metilészter | etanol | 5 | 456 | 27,6 | R (+) |
| α-acetamidofahéjsav metilészter | dioxán | 50 | 112 | 7,0 | S (+) |
| α-acetamidofahéjsav metilészter | toluol | 50 | 92 | 4,6 | S (+) |
| α-acetamidofahéjsav metilészter | etanol | 50 | 93 | 0 | |
| α-acetamidofahéjsav | dioxán | 50 | 6 | 4,8 | S (+) |

**3. táblázat**

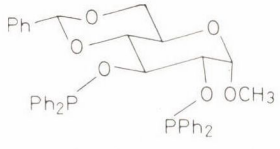
*Prokirális aminosav-prekurzorok aszimmetrikus hidrogénezése* $(Ph_3P)_3RuCl_2$ *és cellulóz-*$OPPh_2$ *reakciójával előállított komplexek (Ru-tartalom: 1,65%) segítségével 50 °C-on és 40 bar* $H_2$ *nyomáson*

*(Ru : szubsztrátum* = 1 : 20*)*

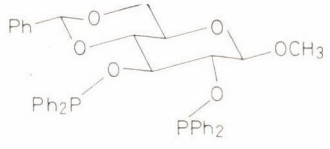
| Szubsztrátum | Oldószer | p % | Konfiguráció |
|---|---|---|---|
| α-ftálimidoakrilsavas metilészter | dioxán | 30,9 | (S) (−) |
| α-ftálimidoakrilsavas metilészter | dioxán/EtOH 1 : 1 | 21,7 | (R) (+) |
| α-acetamidofahéjsav | dioxán | kb. 35 | (S) (+) |

némely esetben 30—36% optikai hozamot értünk el, bár a katalizátorok aktivitása rendszerint elég kicsi. A táblázatok adataiból kiolvasható, hogy az oldószer jelentős hatást gyakorol az enantioszelektivitás mértékére és előjelére, ami a Rh—Cl kötés későbbiekben tárgyalandó elektrolitos disszociációja figyelembe vételével értelmezhető.

A cellulóz-foszfinitekkel elért enantiomer fölösleg ugyan nem volt túl rossz kezdetnek, de nem nagyon láttuk annak az esélyét, hogy szerkezetük szisztematikus változtatásával lényegesen jobb eredményeket lehetne elérni. Ezért a laboratóriumunkban dolgozó R. SELKE elhatározta, hogy kis mólsúlyú, jól definiált foszfiniteket állít elő részlegesen védett monoszaccharidokból, pl. a IX. képleten „α-Glup"-ként jelölt ligandumot és a megfelelő galaktóz-származékokat. Ezzel a munkával [19] párhuzamosan CULLEN és munkatársai [20] valamint Thompson és munkatársai [21] is egészen hasonló kísérleteket végeztek, amelyek eredményeit ők is 1978-ban tették közzé.




α-GluP (75 % ee)




β-GluP (91 % ee)

W. R. Cullen et al., 1978
R. Selke 1978
D. J. Thompson et al., 1978

Érdekes lehet, hogy ezekkel a monoszaccharid-foszfinitekkel végzett első kísérleteink némiképp csalódást keltettek, minthogy a megfelelő klororódium (I) komplexek apoláros közegben csak csekély sebességgel és enantioszelektivitással hidrogénezték az α-acetamido-fahéjsavat és annak metil-észterét (4. és 5. táblázat). Korábbi kísérleteink alapján azonban tudtuk, hogy poláros közegben, vagy előre kialakított kationos komplexek hatására egyes kelát-típusú ródium-

vegyületek által katalizált folyamatokban mind a sebesség, mind az optikai szelektivitás rendkívüli mértékben megnőhet (lásd később). Felhasználva ezirányú tapasztalatainkat a szénhidrát-típusú foszfinitekkel is jó eredményeket értünk el.

**4. táblázat**

*Z-α-acetamidofahéjsav metilészter aszimmetrikus hidrogénezése cukor bisz-foszfinitek* Rh *(I) komplexeivel 25 °C-on és 1 bar* $H_2$ *nyomáson;*
*α-Glup = 4,6-benzilidén-metil-α-glükopiranozid-2,3-bisz (difenilfoszfinit); α-Galp = analóg α-galaktóz származék*

| Katalizátor | Katalizátor/ szubsztrátum arány | Oldószer | $t_{1/2}$ (h) | Opt. hozam (%) (S)-termék |
|---|---|---|---|---|
| α-Glup / RhCl | 1 : 10 | $C_6H_6$ | 8,8 | 14 |
| α-Glup / RhCl | 1 : 100 | $C_6H_6$ | * | 23 |
| α-Glup / RhCl + $AgBF_4$ | 1 : 100 | EtOH | 0,1 | 74 |
| α-Glup / RhCl | 1 : 100 | $C_6H_6$/MeOH | * | 58 |
| α-Galp / RhCl | 1 : 100 | $C_6H_6$/MeOH | * | 54 |

* 50 bar $H_2$ nyomás; $t_{1/2}$ nem ismert

**5. táblázat**

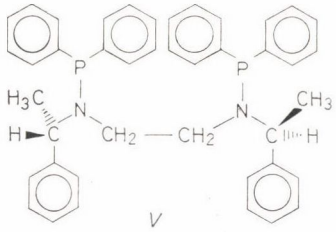
*Z-α-acetamidofahéjsav aszimmetrikus hidrogénezése 4,6-benzilidén-metil-α-glükopiranozid-2,3-bisz (difenilfoszfinit)* Rh *(I) komplex segítségével 25 °C-on 1 bar* $H_2$ *nyomáson*

| Katalizátor | Katalizátor/ szubsztrátum arány | Oldószer | $t_{1/2}$ (h) | Opt. hozam (%) (S)-termék |
|---|---|---|---|---|
| α-Glup / RhCl | 1 : 10 | $C_6H_6$/MeOH | 3,0 | 46 |
| α-Glup / RhCl + $AgBF_4$ | 1 : 100 | EtOH | 0,1 | 72 |
| α-Glup / RhCl + $AgBF_4$ | 1 : 400 | EtOH | 0,23 | 75 |
| α-Glup / RhCl + $AgBF_4$ | 1 : 100 | i-PrOH | 0,07 | 75 |

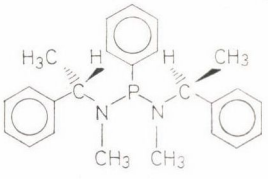
Újabban Dr. Selke további szerkezet-variációs vizsgálatokat végzett és azt találta, hogy a megfelelő β-fenil-glükopiranozid származék minden tekintetben felülmúlja az α-metil-glükopiranozid származékot. Ezzel az új ligandummal a fenilalanin prekurzorának hidrogénezésében 98 ± 1% optikai hozamokat lehet reprodukálhatóan elérni, s a kedvezményezett termék a természetes *S* enantiomer. Ez a kivételesen nagy szelektivitás igen nagy katalitikus aktivitáshoz társul, sokkal nagyobbhoz, mint amilyen a Bosnich-féle CHIRAPHOS használatával elérhető. Minthogy a Selke által vizsgált ligandum előállítása ráadásul nagyon egyszerű is, sikerrel veheti fel a versenyt a legjobb ismert királis ligandumokkal.

Kevéssel korábban egy másik lehetőséget is kipróbáltunk, ismét csaknem egyidőben egy olasz kutatócsoporttal (GIONGO és munkatársai [22], de tőlük függetlenül. A 3. ábrán bemutatott foszfonsav-amidokat használva a klororódium (I) komplexek ligandumaiként csak közepes katalitikus aktivitást és enantioszelektivitást tudtunk elérni apoláros közegben [23]. A kelátképző biszfoszfonsav-amid felhasználásával azonban mind a reakciósebesség, mind az optikai hozam jelentősen megnőtt, ha tolul helyett metanolt alkalmaztunk oldószerként (lásd a 6. táblázatot).

**6. táblázat**



V



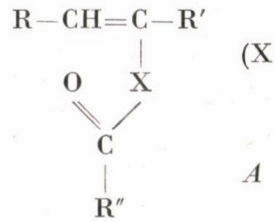
VI

*Z-α-acetamidofahéjsav metilészter aszimmetrikus hidrogénezése az V és VI királis aminofoszfinok* Rh*(I)-komplexei segítségével közönséges körülmények között*

| Katalizátor | Katalizátor/ szubsztrátum arány | Oldószer | T (°C) | $t_{1/2}$ (h) | Optikai hozam (%) (S)-termék |
|---|---|---|---|---|---|
| VI / RhCl | 1 : 10 | $C_6H_6$ | 31 | 6 | 19,7 |
| VI / RhCl + $AgBF_4$ | 1 : 12 | $C_6H_6$ | 31 | 5,5 | 17,2 |
| V / RhCl | 1 : 9 | $C_6H_6$ | 31 | 0,58 | 9,0 |
| V / RhCl + $AgBF_4$ | 1 : 110 | $C_6H_6$ | 25 | 0,16 | 82,5 |
| V / RhCl | 1 : 5* | Dioxán | 25 | 3,25 | 7,0 |
| V / RhCl + $AgBF_4$ | 1 : 42* | Dioxán | 25 | kb. 0,2 | 82,8 |

* szubsztrátum: Z-α-acetamidofahéjsav

Egyértelműen sikerült bebizonyítanunk, hogy ez a hatás teljes mértékben a semleges klorokomplex disszociációjának tulajdonítható, melynek révén egy egészen más katalitikus sajátságokkal bíró kationos komplex jelenik meg az oldatban. Az egyik legfőbb bizonyíték az, hogy a jól definiált kationos $[(L\widehat{\ }L)Rh]^{+}[BF_4]^{-}$ toluolos oldatokban egészen hasonló vagy még nagyobb aktivitást és szelektivitást mutatott, mint a klorokomplex metanolban. Más kutatócsoportok, elsősorban Kagan és munkatársai, hasonló eredményekre jutottak, s a ma már általánosan elfogadott nézet szerint, ezen hatások oka az, hogy a tárgyalt aminosav prekurzorok a nagyobb koordinatív telítetlenség révén kétfogú ligandumként koordinálódhatnak. Természetesen ez sok más szubsztituált olefinre (A) nézve is igaz, amelyeket ugyanezek a katalizátorok szintén $\geq 80$ % enantiomer fölösleggel hidrogéneznek.



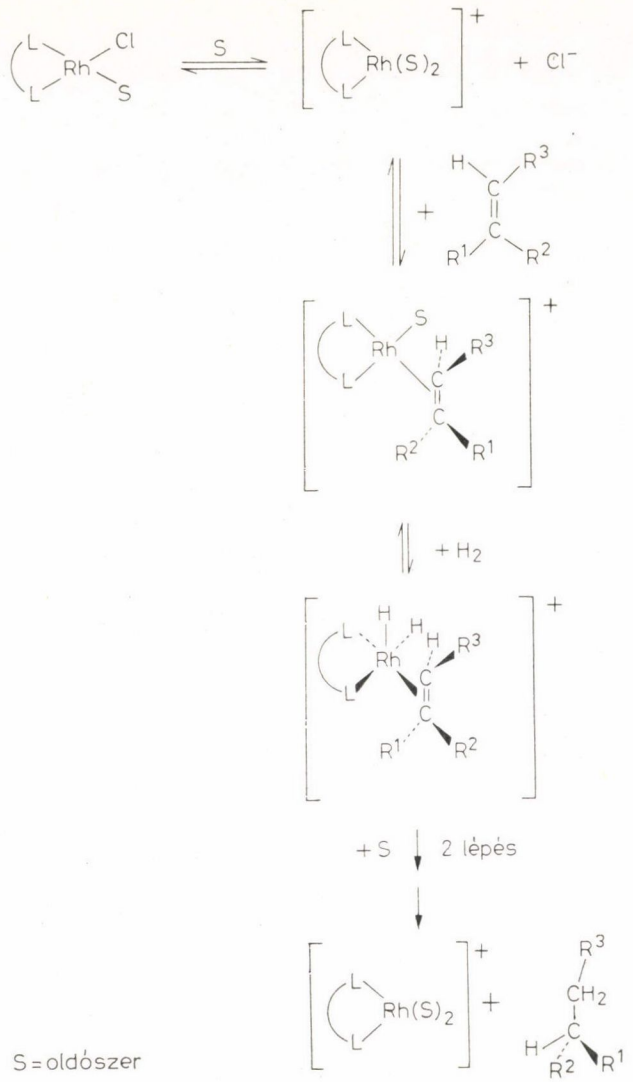

(X=$CH_2$, NH, O)

*A*

Könnyen belátható, hogy a szubsztrátum és a fémion közötti kétfogú kötődés az átmeneti termék merevségét hasonlóképpen növeli, mint a foszfin kelát-típusú koordinálódása, s ezzel elősegíti az erősen enantiodiszkriminatív kölcsönhatásokat a terner komplexen belül. E tendenciától eltekintve, a ligandumok és szubsztrátumok szerkezetének az enantioszelektivitására gyakorolt hatását finomabb vonásaiban még nem tudjuk általánosan értelmezni, bár egyre nagyobb erőfeszítéseket szentelnek ennek a fontos kérdésnek.

Valamennyi sztereokémiai megfontolást a reakció általános kinetikai vonásainak és mechanizmus-beli részleteinek ismeretére kell alapozni. A mi hidrogénezéseinkre vonatkozóan HALPERN [24] a 4. ábrán látható, csak kelát típusú, kationos, Rh(I)-foszfinkomplexekre érvényes mechanizmust bizonyította.
A séma alkalmazásához és az irodalmi adatok érdemi összehasonlításához tisztázni kell, hogy a valódi katalitikus hatás a kationos vagy a semleges komplexhez rendelhető-e, vagy esetleg mindkettő — egymással versengve — részt vesz a katalitikus folyamatban. Sajnos mindez gyakran ismeretlen. Megfontolásainkban a kationos katalizátor komplexek körére szorítkozva, tekintsük most a ciklus első és harmadik lépését, azaz az olefin-egység $\pi$-koordinálódását, ill. $\pi-\sigma$-átrendeződését. Már a $\pi$-koordinálódás is két új királis elemet hoz létre, ezek egyike a Rh-atomon, másika az olefin-részen figyelhető meg, minthogy a kettőt a korábban koordinálódott királis foszfin aszimmetrikus módon befolyásolja. A hidrogénvándorlás során a síkban fekvő kettős kötésen levő kiralitás egy tetraéderes szénatomra tevődik át s ott irreverzibilisen rögzítődik.

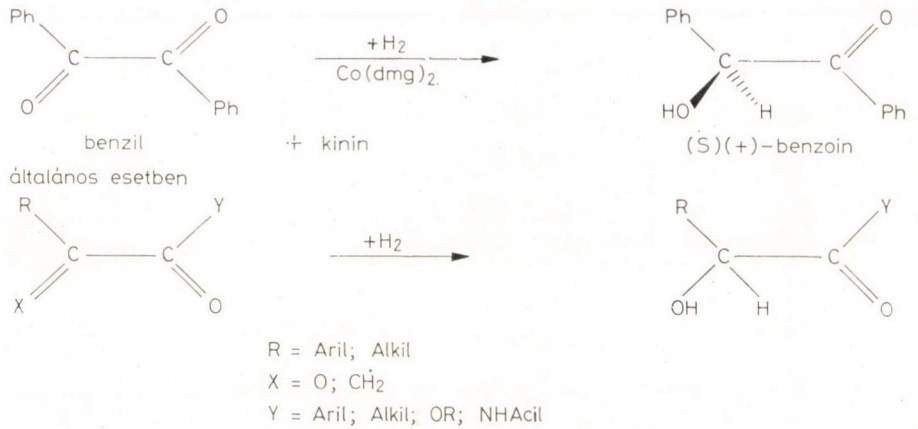
Általánosan elterjedt nézet, hogy a teljes reakcióút sztereokémiájáért, azaz az enantioszelektivitás előjeléért és mértékéért már az első lépés felelős. Valóban, egyes tipikus királis, kationos ródium-kelátok röntgendiffrakció útján meghatározott konformációja arra enged következtetni, hogy legalábbis a szelektivitás előjelét magyarázhatjuk ilyen módon. Nem felejthetjük el azonban, hogy a további lépések drámai módon befolyásolhatják a végeredményt, ha lassabbak, mint a megelőző $\pi$-komplexképződés. Az első lépés befolyása akkor döntő, ha a kevésbé stabilis $\pi$-komplex sokkal reakcióképesebb a H-vándorlás során, mint a stabilisabb — az ilyen helyzet jól ismert más kompetitív reakciók példájából. Véleményem szerint az enantioszelektív hidrogénezések mechanizmusának ilyen finom részleteit még alig ismerjük.




*4. ábra.* Prokirális olefinek homogénkatalitikus aszimmetrikus hidrogénezése kationos Rh(I)-kelátkomplexekkel

Előadásom befejező részében az aszimmetrikus hidrogénezések egy teljesen eltérő típusáról szeretnék röviden beszélni. Ohgo és kutatócsoportja [25] fedezte fel 1971-ben, hogy bisz(dimetilglioximato/kobalt(II) és optikailag aktív bázisok együttes katalitikus hatására a benzil optikailag aktív benzoinná redukálható. Különösen hatásosnak találták az aminoalkoholokat, pl. a kinint (5. ábra). Kedvező körülmények között a folyamatban 70—78%-os optikai hozamot lehetett elérni. A módszer felhasználásával más diketonok és =C=O

kötéssel konjugációban levő —C=C— kettős kötések is telíthetők aszimmetrikusan, bár az enantiomer-fölösleg rendszerint sokkal kisebb. Figyelemreméltóan jó szelektivitást (kb. 50% ee) kaptak az α-fenil-akrilofenon hidrogénezésekor $Co(dmg)_2$ + kinin katalizátor alkalmazásával; az α-fenil-propiofenon (S)-antipódja volt a kedvezményezett termék [26]. Ezekből az adatokból azt gondolhatnánk, hogy a benzil s az utóbb említett szubsztrátum hasonló mechaniz-




*5. ábra.* Benzil aszimmetrikus redukciója

mus szerint redukálódik. Legújabban FISCHLI és munkatársai [27] egészen hasonló aszimmetrikus szintézist írtak le, a természetben előforduló királis koenzim: kobalamin alkalmazásával, hidrogén helyett cinket és ecetsavat használva redukálószerként.

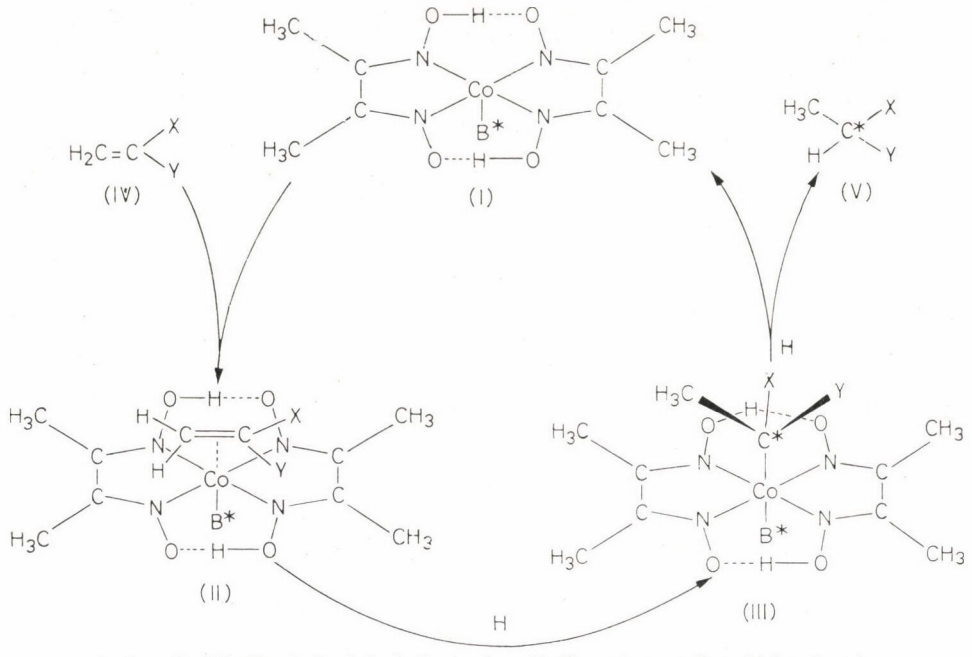
Ezidáig az enantioszelektivitást ezekben a reakciókban valamennyi szerző a királis ródium-foszfinkomplexek esetéhez hasonlóan értelmezte, azaz feltételezték, hogy a redukált kobaltnak a szubsztrátum prokirális szénatomját érintő nukleofil támadása révén fém-szén kötés alakul ki. Feltételezték továbbá, hogy ezt a támadást az alkaloida aszimmetrikus módon befolyásolja [28, 29].

Komoly kétségeim az ilyen értelmezési kísérletek iránt főképp a következő forrásokból erednek:

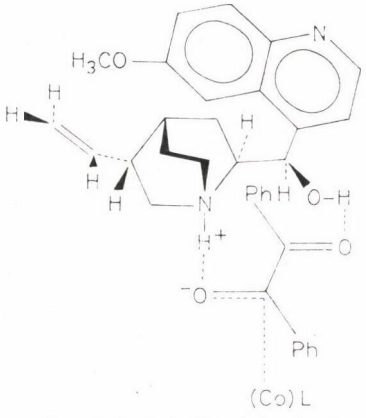
1. A tercier szánatomok és átmeneti fémek közötti kötések rendkívüli módon instabilisak s ez az első lépést termodinamikailag nagyon kedvezőtlenné teszi.

2. Az OHGO és munkatársai által feltételezett (28) $S_E2$ mechanizmusú, a konfiguráció inverziójával járó proton-támadást $C_{ter.}$-fém kötések esetében sohasem észleltek és igen furcsa is lenne.

3. Addig, míg az α-diketonokban, pl. a benzilben lehetséges a karbonil szénatomra irányuló nukleofil támadás, ugyanez a telítetlen karbonilvegyületek




*6. ábra.* Prokirális olefinek kobaloxim-katalizált aszimmetrikus hidrogénezése

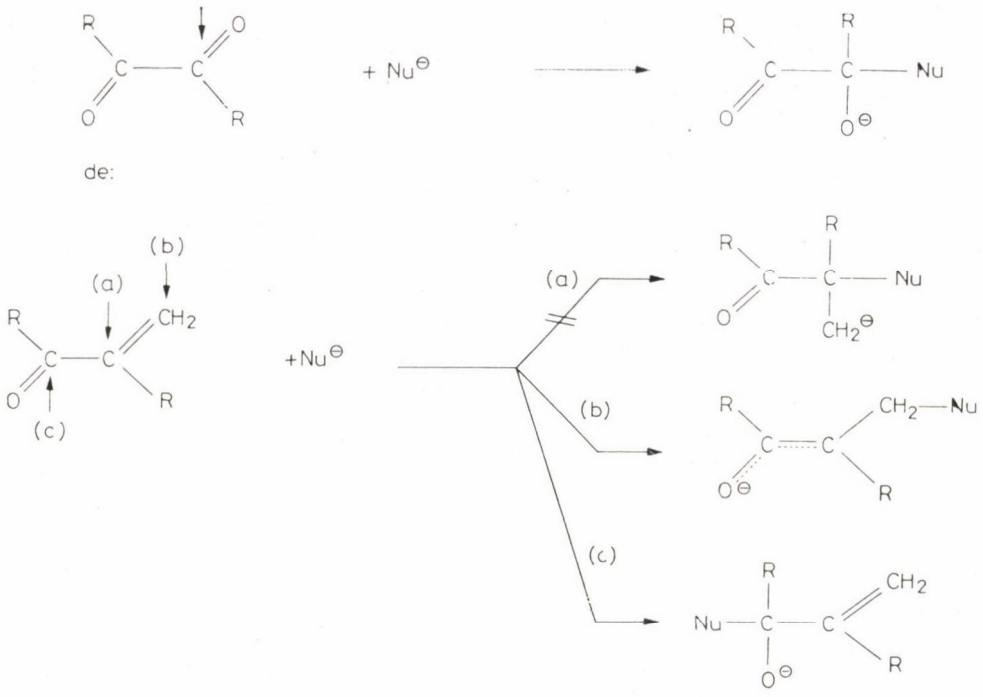



7. *ábra.* A kinin feltételezett részvétele benzil kobaloxim-katalizált aszimmetrikus hidrogénezésében

α-szénatomjára rendkívül valószínűtlen, sztérikus és elektronikus okok miatt egyaránt (8.a ábra).

Egy ilyen típusú regioszelektivitás a szerves kémia valamennyi tapasztalatának ellentmondana; ezek szerint ui. a *b* és *c* reakcióutak a kedvezményezettek.

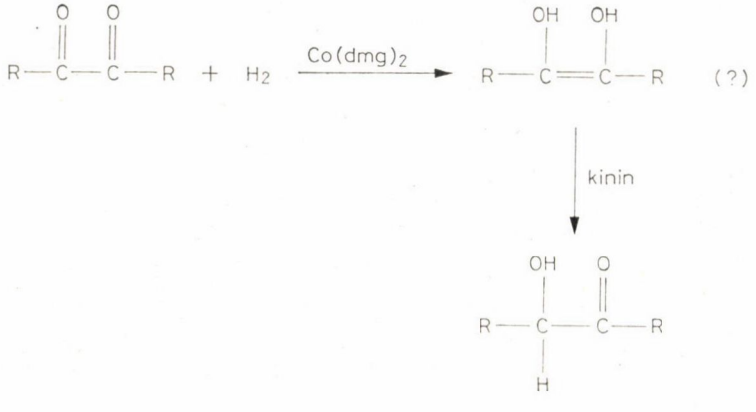
4. KWIATEK és munkatársai [30] már 1968-ban kimutatták, hogy a konjugált olefinek pentacianokobaltát(II) katalizálta hidrogénezése kétlépéses,




*8. ábra.* Nukleofil támadási lehetőségek α-diketonokban és α-enonokban

gyökös mechanizmussal megy végbe, fémorganikus köztitermékek képződése nélkül.

Mindezen okok figyelembe vételével egy olyan alternatív mechanizmust javaslunk, amely nem tartalmazza az említett nukleofil támadást és kobalt-szén kötésű köztitermékek képződését. Azt feltételezzük, hogy két egy-elektronos lépés vagy H atom transzfer révén az endiol vagy anionja képződik, mint a hidrogénezés primer terméke (X. képlet):



Ez a még prokirális köztitermék a királis bázis hatására aszimmetrikus módon rendeződhet át s eredményezheti az optikailag aktív ketolt. Az endiolát anion és a köztitermékként képződő kininium kation kölcsönhatása a 7. ábrán bemutatotthoz teljesen hasonló H-hidas átmeneti állapotokon keresztül mehet végbe, elhagyva természetesen a fémkomplexet. Ha ez valóban így van, akkor nem a redukció, hanem a protonálódás lépése aszimmetrikus!

Ezidáig második hipotézisünk, azaz az endiolok enantioszelektív átrendeződésének ellenőrzésére csak előkísérleteket tudtunk végezni. Minthogy az ilyen endiolok nagyon instabilisak, arra kényszerültünk, hogy *in statu nascendi* végezzünk vizsgálatokat velük. Ez a tényező megnehezíti a pontos kísérleti körülmények beállítását.

Az első kísérletsorozatban, a jól ismert dikálium stilbén-diolát szénhidrogénes vagy THF-es szuszpenzióját próbáltuk sósavval protonálni kinin vagy hidrokloridja jelenlétében. A 7. táblázat adatai szerint valóban minden kísérletben optikailag aktív benzoinhoz jutottunk. A szelektivitás mértéke és reprodukálhatósága nem kielégítő, de a reakció rendkívül heterogén jellegét tekintve ez nem okozhat nagy meglepetést. Érdekes módon valamennyi esetben az (S) — (+)-benzoin volt a kedvezményezett izomer, az amelyik a benzil $Co(dmg)_2$ + kinin katalizálta hidrogénezésekor is képződik.

**7. táblázat**

*Dikálium stilbéndiolát aszimmetrikus protonálása* HCl *és kinin együttes hatására (hőmérséklet: —70 → +20 °C)*

| Oldószer | Szubsztrátum/ kinin mólarány | Optikai hozam (%) (S)(+)-Benzoinra |
|---|---|---|
| tetrahidrofurán | 3,67 : 1 | 17 |
| tetrahidrofurán | 4,4 : 1 | 11 |
| toluol | 1,39 : 1 | 15 |
| toluol | 2,09 : 1 | 11 |
| toluol | 2,0 : 1 * | 21 |

* Előre kialakított kininhidroklorid

Természetesen, ezek a kísérletek nem elegendőek arra, hogy a mechanizmusra tett javaslatunkat egyértelműen bizonyítsuk. Mindazonáltal, a korábban említett érveket is figyelembe véve, alátámasztják elképzelésünket, és hozzájárulhatnak a tényleges mechanizmus jobb megismeréséhez. Túl ezen, egészen új lehetőségeket nyitnak meg a fémkomplex-katalízis és sav-bázis katalízis kombinálása s ezzel az enzimatikus katalízis bizonyos jellegzetességeinek szintetikus rendszerekben történő megvalósítása előtt. További ilyen vizsgálataink folyamatban vannak.

*

Az itt bemutatott kutatásokhoz a Központi Szerves Kémiai Kutató Intézet Rostocki Részlegének számos munkatársa nagy lelkesedéssel, aktívan, sok eredeti gondolattal járult hozzá. Különösképpen szeretném kiemelni DR. H. W. KRAUSE professzor, DR. R. SELKE, R. RENNAU, M. BURSIAN valamint feleségem DR. G. PRACEJUS nevét, akiknek kitűnő segítségükért ezúton is szívből köszönetet mondok.

**Összefoglalás**

Dolgozatában a szerző röviden áttekinti az aszimmetrikus hidrogénezés kialakulásának és fejlődésének történetét, és összefoglalja a témakör jelenlegi helyzetét, bemutatva saját rostocki kutatócsoportjának egyes eredményeit is.

**Summary**

The author gives a short review of the historical development and actual state of art in the field of asymmetric hydrogenation, including some contributions of their own research group at Rostock.

## IRODALOM

1. S. AKABORI, S. SAKURAI, Y. IZUMI, Y. FUJII: Nature London **178**, 323 (1956)
2. Y. IZUMI: Angew. Chem. **83**, 956 (1971)
3. W. S. KNOWLES, M. J. SABACKY: Chem. Com. 1445 (1968)
4. L. HORNER, H. SIEGEL, H. BÜTHE: Angew. Chem. **80**, 1034 (1968)
5. W. S. KNOWLES, M. J. SABACKY, B. D. VINEYARD: Chem. Technol. 591 (1972); Ann. N. Y. Acad. Sci. **214**, 119 (1973)
6. L. HORNER, B. SCHLOTTHAUER: Phosphorus and Sulfur **4**, 155 (1978)
7. J. D. MORRISON, R. E. BURNETT, A. M. AGUIAR, C. J. MORROW, C. PHILLIPS: J. Amer. Chem. Soc: **93**, 1301 (1971)
8. H. W. KRAUSE: React. Kinet. Catal. Lett. **10**, 243 (1979)
9. H. B. KAGAN, T. P. DANG: J. Amer. Chem. Soc. **94**, 6429 (1972)
10. L. MARKÓ, B. HEIL: Catal. Rev. **8**, 269 (1973)
11. J. W. SCOTT, D. VALENTINE, JR.: Science **184**, 943 (1974)
12. J. D. MORRISON, W. F. MASLER, M. K. NEUBERG: Adv. Catal. **25**, 81 (1976)
13. D. VALENTINE, JR., J. W. SCOTT: Synthesis 329 (1978)
14. H. B. KAGAN, J. C. FIAUD: Topics in Stereochemistry **10**, (1978)
15. M. D. FRYZUK, B. BOSNICH: J. Amer. Chem. Soc. **99**, 6262 (1977); ibid. **100**, 5491 (1978)
16. H. BRUNNER, W. PIERONCZYK: Angew. Chem. **91**, 655 (1979)
17. H. PRACEJUS, M. BURSIAN, DDR-Pat. 92031 (20. 8. 1972)
18. H. WALZEL, Diss., Univ. Rostock, 1975
19. R. SELKE: React. Kinet. Catal. Lett. **10**, 135 (1979); R. SELKE, G. PRACEJUS, H. PRACEJUS: Proc. Symp. Rhodium in Hom. Catal., Veszprém, 1978. p. 143
20. W. R. CULLEN, Y. SUGI: Tetrahedron Lett. 1635 (1978)
21. R. JACKSON, D. J. THOMPSON: J. Organomet. Chem. **159**, C 29 (1978)
22. M. FIORINI, G. M. GIONGO, F. MARCATI, W. MARCONI: J. Mol. Catal. **1**, 451 (1976)
23. G. PRACEJUS, H. PRACEJUS: Tetrahedron Letters 3497 (1977)
24. J. HALPERN, D. P. RILEY, A. C. S. CHAN, J. J. PLUTH: J. Amer. Chem. Soc. **99**, 8055 (1977)
25. Y. OHGO, S. TAKEUCHI, J. YOSHIMURA: Bull. Chem. Soc. Japan, **44**, 583 (1971)
26. Y. OHGO, S. TAKEUCHI, Y. NATORI, J. YOSHIMURA: Chem. Lett. 33 (1974)
27. A. FISCHLI, D. SÜSS: Helv. Chim. Acta **62**, 48 (1979)
28. Y. OHGO, Y. NATORI, S. TAKEUCHI, J. YOSHIMURA: Chem. Lett. 1327 (1974)
29. R. W. WALDRON, J. H. WEBER: Inorg. Chem. **16**, 1220 (1977)
30. J. KWIATEK, J. K. SEYLER: Advan. Chem. Ser. **70**, 207 (1968)

Fordította: JOÓ FERENC

*Kémiai Közlemények 55. kötet 1981 p. 147—161*

# ÜVEGEK KÉSZÍTÉSE GÉLEKBŐL, AZOK JELLEMZÉSE ÉS ALKALMAZÁSA*

V. GOTTARDI

*(Istituto di Chimica Industriale, Universita di Padava, Padova Via Marzolo 9, Italy)*

Érkezett: 1980. január 7-én

## Bevezetés

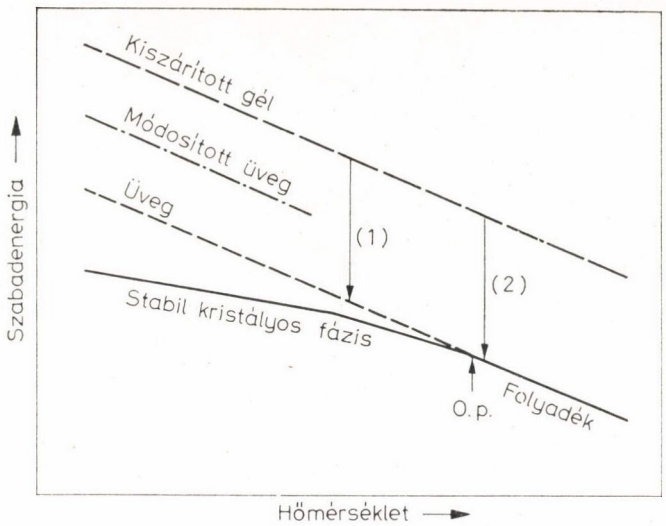
Az olvadékok rendszerint az üveges állapotot jellemző metastabil állapotba kerülnek, ha a normál egyensúlyi körülményeknek megfelelő szilárd, kristályos halmazállapot kialakulását a lehűtéskor fennálló kinetikai viszonyok megakadályozzák. Alkalmas kémiai összetételű rendszer üveges állapota megvalósítható, ha a megszilárdulási hőmérsékleten a gócképződési folyamatot megfelelő hűtés sebesség alkalmazásával megakadályozzuk. A fentivel analóg módon elképzelhető, hogy ugyanez a metastabil állapot elérhető akkor is, ha az üvegkomponensek oldatából indulunk ki. Az oldatból elvileg kiválhat stabil üveg gélképződés útján, még mielőtt a kristályosodás megkezdődne. Az 1. ábra vázlatosan szemlélteti ezt a megfontolást, a szabadenergia változás szempontjából, R. ROY eredeti elgondolása alapján, aki 20 évvel ezelőtt kezdte úttörő munkásságát ezen a területen [1—4].

Még nem teljesen ismert az a mechanizmus, amellyel az üveg keletkezésének ez a hagyományostól eltérő módja végbemegy. Az irodalomban nem találunk határozott adatokat, amelyek lehetővé tennék ezeknek a feltételezett folyamatoknak egyértelmű leírását. Továbbá nem rendelkezünk semmilyen adattal sem, olyan kémiai összetételű üvegek előállítására vonatkozóan, amelyeket hagyományos módszerekkel nem lehet előállítani.

Megfontolásainkban a főkomponensként szilícium-dioxidot tartalmazó üvegekre szorítkozunk. A gél útján történő új előállítási módszerhez olyan kiindulási oldat szükséges, amely a készítendő üveg oxidkomponenseivel rokon vegyületeket tartalmaz. Ez utóbbiaknak ugyanabban a folyadékfázisban kell lenniök. Nyilvánvalóan ez utóbbi követelmény az eljárás kivitelezhetőségének alapfeltétele, mert az oldat felel meg a klasszikus üvegolvasztás olvadékállapotának [5—6].

Rendszerint alkoxidokat, formiátokat, acetilacetonátokat alkalmaznak kiindulási anyagként, azaz olyan vegyületeket, amelyek a szerves csoportok

* Előadás a Szilikátkémiai Munkabizottság ülésén. Veszprém, 1979. október 29.




*1. ábra.* A szabadenergia-hőmérséklet összefüggés R. Roy szerint azonos összetételű kristály, üveg és kiszárított gél esetén. 1. Gél közvetlen átalakulása metastabilis üveggé az olvadáspont alatt. 2. Gél olvadása folyadékká stabil állapotban az olvadáspont felett

jelenléte miatt oxidokká alakíthatók, hőkezelés vagy a hidrolízist követő dehidratáció során. A szerves csoportokat tartalmazó vegyületek alkalmazása miatt, az új eljárással készült üvegeket „fémorganikus üveg"-nek nevezték [6].

Az üvegállapotra jellemző folyadékszerkezet fennmarad az oldat géllé történő alakításakor, amely ebben az eljárásban megfelel a hagyományos üvegkészítés túlhűtött állapotának. Többkomponensű rendszerek is alkalmazhatók. Így például alumínium-alkoxidok bizonyos mértékben jól helyettesítik a szilícium-alkoxidokat. Az oxidképző kiindulási anyagok azonban minden esetben polimér, oxigénhidas térhálót kell hogy képezzenek.

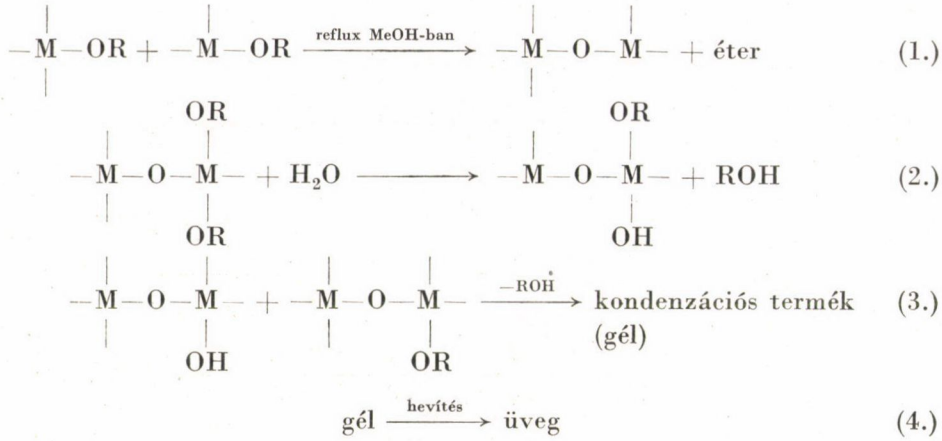
## A $Na_2O—Al_2O_3—SiO_2$-rendszerre vonatkozó eredmények

Intézetünkben foglalkoztunk a $Na_2O—Al_2O_3—SiO_2$ összetételű üvegek előállításának lehetőségével. Azért esett választásunk erre az üvegre, mert a szilícium, alumínium és nátrium tartalmú alapanyagok könnyen és igen tisztán előállíthatók, továbbá a $Na_2O—Al_2O_3—SiO_2$ üvegek jól ismertek, így ezek közvetlenül összehasonlíthatók az új módszerünkkel előállított üvegekkel.

Az általunk választott üveg összetétele a következő: 78% $SiO_2$, 14% $Al_2O_3$ és 8% $Na_2O$.

Az eljárás két alapvető lépésre bontható: az első a gél előállítása szilícium-, alumínium- és nátriumalkoxidból, a második pedig a gél átalakítása üveggé.

A megfelelő alkoxidokat alkoholos oldatban elegyítettük és néhány óráig visszafolyós hűtővel ellátott lombikban melegítettük. A művelet közben a következő reakciók játszódnak le:



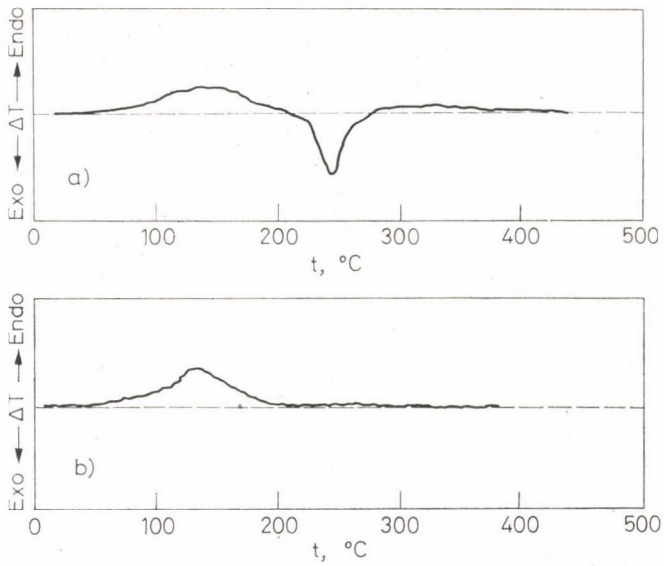

M = Si, Al

Mint a fenti egyenletekből látható, éterek (dimetiléter, metil-etil-éter és dietil-éter) keletkeztek. Az oldatból a kiindulási alkoxidokat már nem lehet visszanyerni, például desztillációval [7].

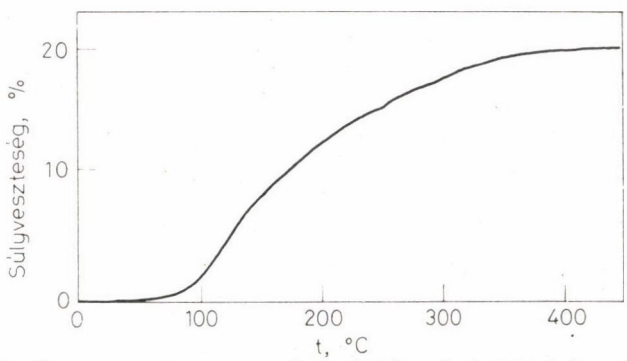
Ezek a megfigyelések oligomérek keletkezését igazolják, az (1) egyenletnek megfelelően. Ebből az oldatból nyitott lombikban, 3—4 napi állás közben gél keletkezik, mivel a levegő nedvességtartalmának hatására további polimerizáció következik be a (2) és (3) egyenlet szerint. Gőz bevezetésekor azonnal kiválik a gél az oldatból. A gélképződés tehát jól értelmezhető a (2.) és (3.) egyenlettel leírt polikondenzációs polimerizációs reakcióval. A második lépés a gél átalakítása üveggé, hevítéssel (v.ö. 4. egyenlet). Az utóbbi műveletet akkor tekintettük befejezettnek, ha a keletkezett üveg fizikai és kémiai tulajdonságai megegyeztek a hagyományos módon előállított üveg sajátságaival.

Vizsgáltuk a rendszer bizonyos fizikai tulajdonságait, esetleges diszkontinuitások felderítése céljából. A gél differenciál-termikus analitikus vizsgálatának eredményeit a 2. ábrán mutatjuk be.

A 2. ábra a) diagramján két csúcsot láthatunk: egy exoterm csúcsot 220—280 °C között és egy endoterm csúcsot 100—200 °C között. Az előbbi csúcsot nitrogén atmoszférában nem észleltük (v.ö. 2/b ábra), és így ezt oxidációs mellék reakciónak tulajdonítottuk. Az endoterm csúcs az oldószer eltávozásával kapcsolatos. Ezt igazolja a termogravimetriás analízis is, amely ebben a hőmérséklet intervallumban jelentős súlyveszteséget mutat (3. ábra). 500 °C-ig nem lép fel további súlyveszteség, ami arra utal, hogy a szerves csoportok leszakadása



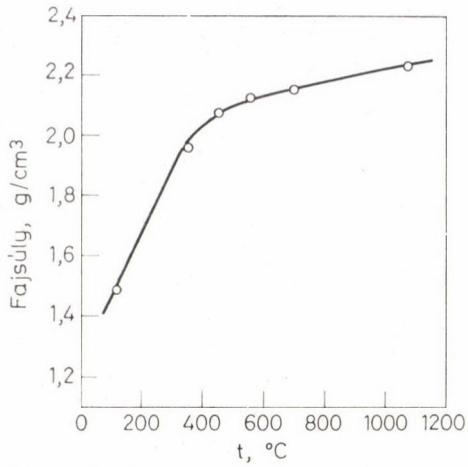

*2. ábra.* A gél termikus analízise 55 °C-n történő 10 órás szárítás után. a) DTA görbe levegőn b) DTA görbe nitrogén atmoszférában




*3. ábra.* A gél termogravimetriás analízise 55 °C-n történő 10 órás szárítás után

és az oldószer elpárolgása alacsonyabb hőmérsékleten következik be. Ezt a feltevést infravörös mérések is alátámasztják.

A gél-üveg átmenetnél fellépő sűrűségváltozást a 4. ábrán mutatjuk be. Az eredmények azt mutatják, hogy a gél sűrűsége a hevítés hőmérsékletével nő, és végül eléri az oxidok olvasztásával nyert ugyanolyan összetételű üveg sűrűségét. Megfigyelhető, hogy a sűrűség még 500 °C felett is nő, pedig ebben a hőmérséklet tartományban már nem lép fel súlyveszteség. Így tehát a Si—O—Si háló folyamatos zsugorodására kell következtetni. A folyamat közben fokozatosan megszűnik a rendszer porozitása, illetve mikroporozitása és végül kialakul az üvegszerkezet tömörsége. Ezt egyértelműen igazolták „elektron scanning" mikroszkópos vizsgálatok is.




*4. ábra.* A fajsúly változása a gél hevítése közben

A szárított gél felülete igen nagy. Ez a 900 °C-ig történő hevítés során a tömör üvegnek megfelelő értékre csökken. A különböző hőmérsékletig hevített minták felületi sajátosságait az 1. táblázatban foglaltuk össze. A felület nagyságát mind BET módszerrel, mind pedig a kis hajlásszögű röntgenszóródás (small angle X-ray scattering, SAXS) eljárással meghatároztuk. Az utóbbi adatok, mint várható volt, nagyobbak mint a BET módszerrel nyert adatok, mert a röntgensugárzás mérésén alapuló módszerek igen kis, sőt még okludált pórusokra is érzékenyek. A felületi OH-csoportok mennyiségét a következőképpen mértük: a porított mintát LiH felesleggel hoztuk reakcióba tetrahidrofuránban és a fejlődött hidrogéngáz mennyiségét mértük.

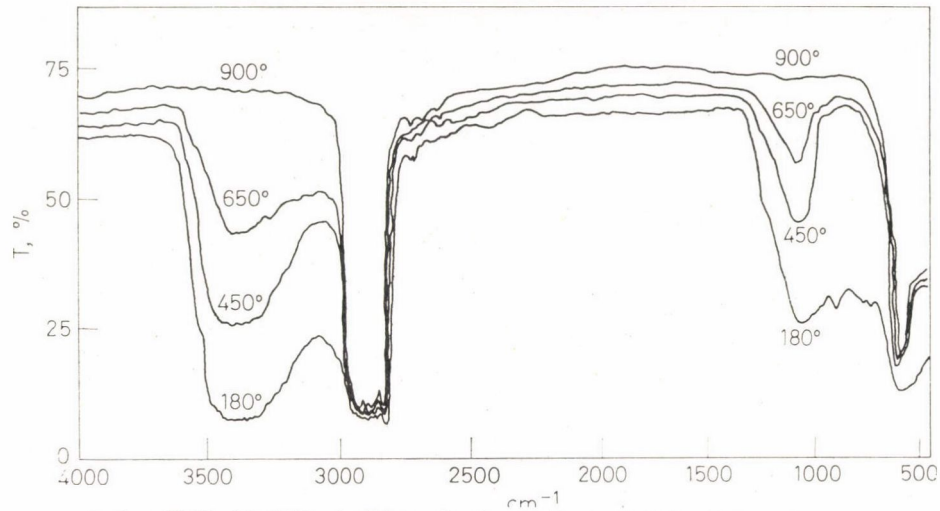
Mindkét fentemlített tulajdonság függ a hevítés sebességétől és a maximális hőmérséklettől, így ezek csak közelítően határozhatók meg. A felületi OH-csoportok mennyiségét különösen befolyásolják a hidrolízis kísérleti körülményei. Az OH-csoportok mennyiségének csökkenését a hevítés során az infra-

**1. táblázat**

*Az üvegfázis előállítási körülményei és fizikai-kémiai tulajdonságai*

| Minta | Fűtési sebesség °C/hr | Max. hőmérséklet °C | Felület SAXS $m^2\ g^{-1}$ | Felület B. E. T. $m^2\ g^{-1}$ | OH-tartalom ml $H_2$[a] |
|---|---|---|---|---|---|
| $A_{240}$ | 20 | 240 | 522 | 348 | 10,3 |
| $A_{450}$ | 20 | 450 | 365 | 213 | 6,1 |
| $A_{650}$ | 20 | 650 | 11 | 5,4 | 1,2 |
| $A_{950}$ | 20 | 950 | 1 | 0,1 | 0,3 |

[a] — A következő reakció alapján: üveg
üveg |— OH + LiH → üveg |— OLi + $H_2$




*5. ábra.* Különböző hőmérsékleten hevített gél minták infravörös spektruma

vörös spektrum felvételek is igazolták. A különböző hőmérsékletre hevített minták infravörös spektrumát az 5. ábrán mutatjuk be. Az OH és $H_2O$ csoportoknak megfelelő sávok intenzitása párhuzamosan csökken a maximális hevítési hőmérséklettel [8].

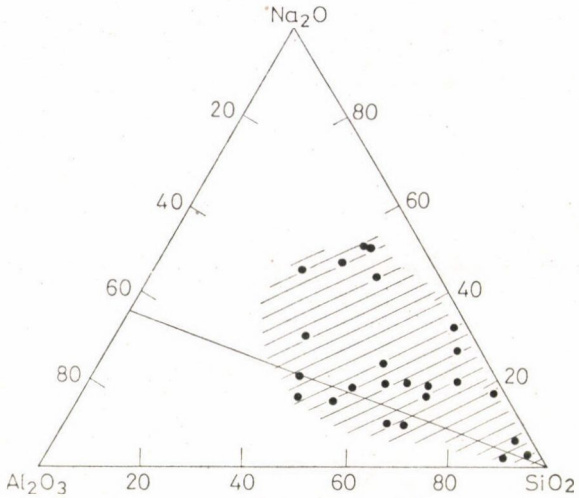
A rendszer eddig tanulmányozott tulajdonságainak változása a gél hevítése során nem mutat diszkontinuitást és így az eddigi vizsgálatok nem szolgáltattak bizonyítékot arra, hogy a gél-üveg átalakulás különböző energia nívókon keresztül történne. A 900 C°-ra hevített üveg tulajdonságai megegyeznek a hagyományos módon készített üveg tulajdonságaival, így pl. a törési felületek morfológiája is makroszkópikus szempontból teljesen azonos. Mindazonáltal fontos lenne megismerni azokat a tulajdonságokat, amelyek a hevítés valamelyik szakaszában jeleznék az amorf állapotból az üveges állapotba történő átmenetet.

Lehetséges alkalmazások.

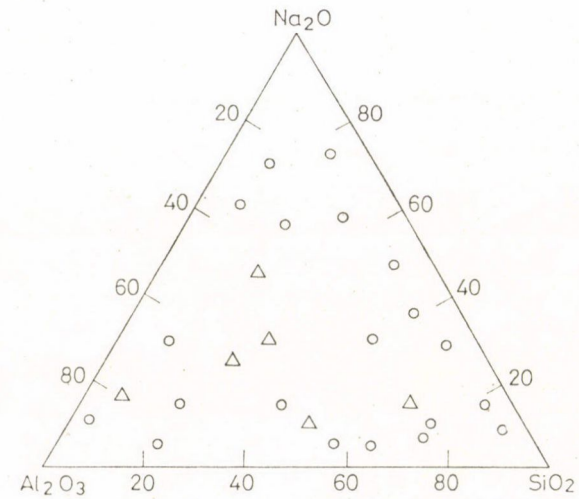
## A. Üvegkészítés

A kísérletek során változtattuk a kémiai összetételt is. A $SiO_2-Al_2O_3-Na_2O$ ternér rendszer állapot diagramját a 6. ábra mutatja. A vonalkázott rész a klasszikus módszerrel előállítható üveg lehetséges összetételének tartományát jelöli. Az új módszerünkkel azonban sikerült üveget előállítani a 7. ábrán háromszöggel jelzett összetételű rendszerek esetében is. Tovább folytatjuk a vizsgálatokat a körökkel jelzett kémiai összetételű rendszerekkel.

A munka során észleltük, hogy átlátszó üveg alkoxid oldatokból történő előállítása nagy mértékben függ a hőkezelés kísérleti körülményeitől. Említésre




*6. ábra.* A $SiO_2$-$Al_2O_3$-$Na_2O$ ternér rendszer




*7. ábra.* A $SiO_2$-$Al_2O_3$-$Na_2O$ üvegek előállításának lehetősége gélből

méltó, hogy a gél hidrolízissel történő előállításakor az anyag először átlátszó, homogén, de hevítéskor rendszerint kis darabokra töredezik össze. Így helyesebb meghatározott méretű és alakú üvegszerű anyag előállításáról beszélni és nem a szokásos kereskedelmi megjelölés szerinti üvegről.

Dislich [9] és újabban Zarzycki [13] sikeresen vizsgálták ilyen anyagok gélből történő előállításának lehetőségét. A szerzők a kis fragmentumok préseléssel történő kezelését javasolták, a lágyulási potenciálnál kissé magasabb hő-

mérsékleten. Így 700 °C-on sikerült előállítani olyan üvegeket, amelyek a hagyományos eljárással csak 1600 °C-on készíthetők. YOLDAS [10—16] üvegtömböt állított elő közvetlenül a gélből, SAKKA (11—12] pedig $TiO_2$—$SiO_2$ rendszerből üvegszálat nyert. Mindkét esetben azonban olyan különleges módszereket alkalmaztak a gél előállítására és hevítésére, hogy nem lenne ésszerű ezeket általános érvénnyel ismertetni. Nemrég SAKAINO és munkatársai [14—15] megkísérelték szisztematikusan vizsgálni ezeket a kérdéseket. Bizonyos összefüggéseket találtak a hevítéskor észlelt fragmentáció foka és a gél készítéséhez használt oldat pH-ja, a gélképződés sebessége, valamint a kiszárított gél porozitás-eloszlása között.

Mindenesetre napjainkban igen vonzó lenne alacsony hőmérsékleten előállítani üveget, miután az üzemi technológiákat energiatakarékossági szempontból is szükséges vizsgálni. Valójában ez a cél még igen távolinak tűnik, mert az új előállítási módszer még közel sem versenyképes a hagyományos üveggyártási technológiával.

Eltekintve ugyanis az előállítási nehézségektől, a szükséges gondosságtól és időigényes műveletektől, valamint a gél-üveg átalakulás még nem tisztázott voltától, az eljárás fő hátránya, hogy a kiindulási anyagok igen költségesek. Ha azonban csak átlátszatlan és nem különleges alakú amorf anyag előállítása a cél, kiindulási anyagként hidroxidokat vagy nitrátokat is használhatunk és ebben az esetben a végtermék költsége jelentősen csökkenthető.

Ez az eljárás jelenleg az üveg szintézishez használható félkész termékek előállítására alkalmas: így igen homogén üveg nyerhető a hagyományos módszerhez szükségesnél lényegesen alacsonyabb hőmérsékleten. Számos szabadalom foglalkozik ezzel a kérdéssel. Laboratóriumunkban észleltük, hogy például 72 % $SiO_2$, 16 % $Na_2O$ és 12 % CaO összetételű üveg két óra alatt előállítható 1200 °C-on, míg a hagyományos módszer hat óráig tart 1450 °C-on.

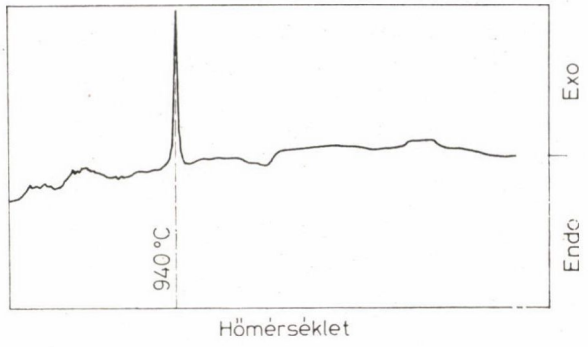
A módszer alkalmazási lehetősége a gyakorlati üveggyártásban korlátozott, ellenben használhatónak ígérkezik a hagyományos módon nem gyártható üvegek készítésére és az üvegállapot tanulmányozásával kapcsolatos elméleti kérdések tisztázására.

Igen érdekes vizsgálatok végezhetők igen nagy mértékben homogén többkomponensű rendszerekben. A nagyfokú homogeneitás két tényből következik: először, a kiindulási anyagok összekeverése oldatban történik, ahol természetszerűen legnagyobb az oldott anyag diszperzitásfoka, másodszor az előállítás nem olyan hőmérséklettartományban történik, amelyben kristálygóc képződés elvileg lehetséges.

Az első szempont lényeges az üvegtelenedés vizsgálatánál, mert az anyagok igen tiszták és homogének és így az üveg kellő biztonsággal ideális üvegnek fogható fel. A gél-módszer ugyanis kizárja a szennyeződés veszélyét, mert az elegy nem érintkezik magas hőmérsékleten sem fém, sem hőszigetelő anyagokkal.

## B. Üveg-kerámia készítés

A kristálygóc képződés hőmérséklettartományának kikerülésével érdekes tulajdonságokkal rendelkező üveg-kerámia anyagok állíthatók elő már 1200 °C alatt is és olyan üvegszerű anyagok is előállíthatók és készíthetők, amelyek egyébként csak igen magas hőmérsékleten szinterelhetők.




*8. ábra.* A $ZrO_2$-$Al_2O_3$-$SiO_2$-$Na_2O$ gél DTA görbéje. A devitrifikációnak megfelelő csúcs 940 °C-n jelenik meg

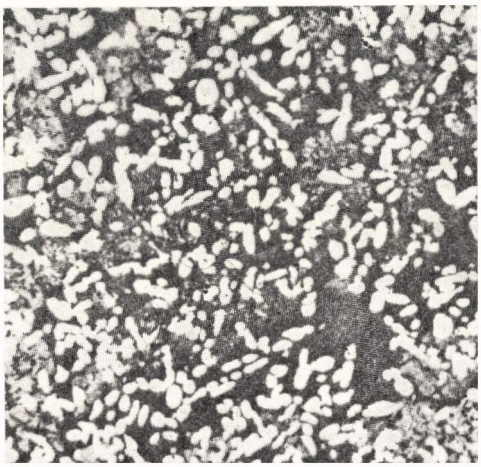
Ez utóbbira vonatkozó példát korábbi munkánkban ismertettünk: sikerült üvegállapotban előállítanunk kevés $Na_2O$-t tartalmazó $ZrO_2$—$Al_2O_3$—$SiO_2$ anyagot. Elektromos kemencében történő olvasztással nyert anyag 20 %-a van üveges fázisban, a kristályos fázis pedig korindon és baddeleit. Ez a rendszer még drasztikus hevítés esetén sem alkot üveget. A gélből történő kiindulás esetén viszont az egész rendszer üvegállapotba kerül és az alkalmazott kémiai összetétel esetén az amorf állapot 940 °C-ig észlelhető [17].

Ezen a hőmérsékleten a DTA görbén nagy exoterm csúcs jelenik meg az üvegtelenedés következtében, amint ez a 8. ábrán látható.

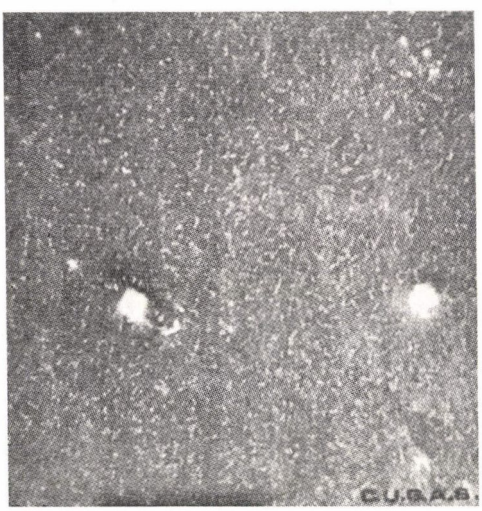
Nagy látószögű röntgenvizsgálat eredménye szerint a kristályos fázis főtömegében korindon és baddeleit valamint jelentős mennyiségű mullit is volt jelen. Ezeknek a krisztalitoknak és a hasonló összetételű elektromos olvasztással nyert anyagoknak morfológiája azonban egészen különböző, amint ez a 9. és 10. ábra összevetéséből világosan kitűnik.

A röntgenvizsgálatok azt mutatták, hogy a gócképződési folyamatban először igen kicsi és nagy diszperzitásfokú krisztalitok keletkeznek, jól észlelhető kristályok csak magas hőmérsékleten történő hosszabb hevítés alatt képződnek.

A folyamat 1500 °C-on jól követhető. Érdekes megemlíteni, hogy ezen a hőmérsékleten az üveges fázis csak a rendszer 10 %-a, azaz a fele az olvasztással készült anyagban észlelt mennyiségnek. Figyelemre méltó, hogy a $ZrO_2$ tetragonális rendszerben kristályosodik az általunk előállított rendszerben.



*9. ábra.* A hagyományos módszerrel készült üveg-kerámia morfológiája



*10. ábra.* A gélből nyert üveg-kerámia morfológiája

A kristályok igen kicsinyek, átmérőjük kb. 30 nm és így a kevéssé stabil tetragonális kristályok alacsony hőmérsékleten is megmaradnak, mivel az amorf $SiO_2$ és $Al_2O_3$ stabilizáló hatást fejtenek ki. A tetragonális rendszerből a monoklinba való átalakulás veszélyes lenne, mert destruktív térfogat változással járna. Ezt az értelmezést támasztja alá az a tény is, hogy kristályosodás valóban észlelhető 30 nm-nél lényegesen nagyobb átmérőjű $ZrO_2$ kristályok jelenléte esetén.

C. Katalizátor-hordozók

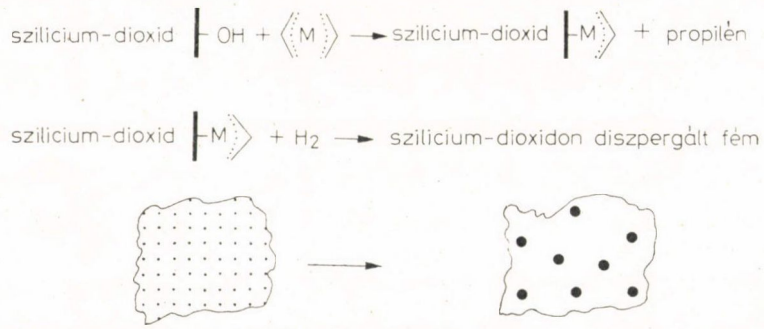
A gélek további alkalmazási lehetőségével találkozunk a katalízis terén.

Fentebb említettük, hogy a gél üveggé történő átalakulása során jelentősen csökken mind a felület nagysága, mind a felületi OH tartalom.

Kézenfekvő volt fémkatalizátorok hordozójaként alkalmazni az átalakulás bizonyos fázisában rendelkezésre álló nagy felületű, szervetlen, amorf anyagot. Említésre méltó hogy a fémkatalizátorok eddig ismert legjobb szervetlen hordozói, mint például $Al_2O_3$ vagy szilikagél felülete 100—250 $m^2/g$, az általunk előállított anyag felülete viszont optimális esetben nagyobb, mint 1000 $m^2/g$. A jó fémeloszlás biztosítása szempontjából legfontosabb tényezőnek általában a fajlagos felület nagyságát tekintik.

Az általunk készített üveges anyagot Pd és Pt katalizátor hordozóként alkalmaztuk olefinek enyhe kísérleti körülmények között történő hidrogénezéséhez. A fém nagy diszperzitásfokú eloszlását a hidratált szilikagél felületen Yermakov módszerével hajtottuk végre. A módszer elvét a 11. ábrán mutatjuk be.

Először igen reaktív fémorganikus komplexeket, mint például bis-allil-Pd(II) vagy bis-allil-Pt(II), reagáltattunk a hordozó felületi OH csoportjaival, hogy a fém molekuláris eloszlását biztosítsuk. Ezt követően a fémet molekuláris hidrogénnel vagy LiH-del redukáltuk tetrahidrofurán szuszpenzióban. Miután a hordozóhoz kötött fém-allil molekuláris diszperzió redukálódik, olyan fématomok keletkeznek, amelyek valószínűleg csak kis clustereket képeznek, ahogy ezt a 11. ábra bal sarkában részletesen ábrázoltuk. Ha bis-allil-fém feleslegben van oldott alakban, például mert az üveges felületen rendelkezésre álló OH mennyiségnél többet mértünk be, a hidrogén redukció következtében fém keletkezik, de feltehetően sokkal nagyobb agregátumokban, miután nincs meg a felületi molekuláris eloszlás.




*11. ábra.* Nagy diszperzitásfokú fém előállítása hidratált szilícium-dioxidon

Az alábbi reakciókat feltételezhetjük a rendszerben:

$$\text{üveg}\,|{-}\text{OH} + \text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)_2 \rightarrow \text{üveg}\,|{-}\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5) + \text{propilén} \qquad (5.)$$

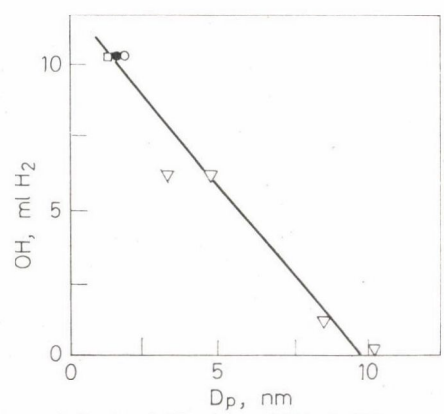
$$\text{üveg}\,|{-}\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5) + \text{H}_2 \rightarrow \text{a hordozón diszpergált Pd} \qquad (6.)$$

$$\text{adszorbeált Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{a hordozón diszpergált Pd} \qquad (7.)$$

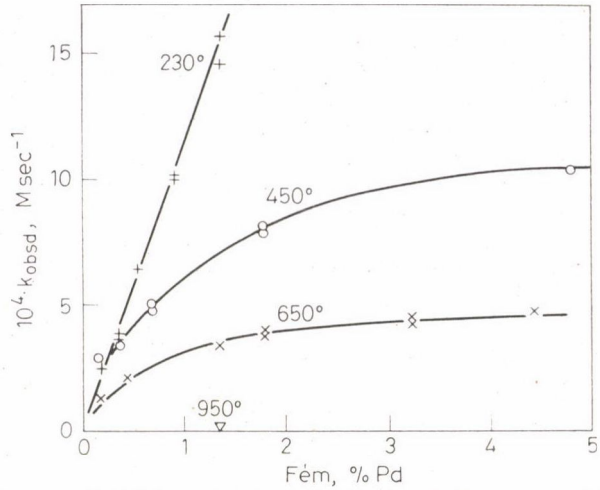
A két utóbbi reakció során diszpergált fém keletkezik, bár a (7) reakció következtében rosszabb minőségű fém diszperzió képződés várható. A fenti hipotézis igazolására és a katalizátor készítés módszerének kidolgozása céljából azonos mennyiségű bis-allil-palládiumot reagáltattunk különböző mennyiségű OH csoportot tartalmazó üvegszerű hordozóval. Az utóbbit a gél különböző hőmérsékleten történő hevítésével állítottuk elő. A fémrészecskék méreteit, azaz a Porod átmérőit ($D_p$) SAXS módszerrel határoztuk meg. Ezt a SAXS paramétert az átlagos fémrészecske átmérőnek lehet tekinteni. A 12. ábrán látható, hogy a $D_p$ átmérő és a hordozó felületi OH csoportjainak mennyisége között közvetlen összefüggés van.

Ezek az eredmények igazolják azt a feltevést, hogy nagy diszperzitásfokú fémeloszlás úgy érhető el, ha a felület OH csoportjainak és a fémorganikus vegyületnek kémiai kölcsönhatása útján biztosítjuk a fém molekuláris eloszlását [17].

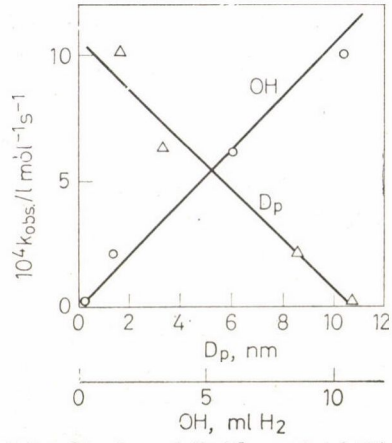
Az általunk készített hordozóra felvitt palládium katalitikus aktivitását kísérletileg vizsgáltuk. 1-hexént hidrogéneztünk 1 bar nyomású hidrogéngázzal, tetrahidrofurán szuszpenzióban, 25 °C-on. A katalitikus aktivitást különböző típusú hordozók alkalmazásával, a fémmennyiség függvényében vizsgáltuk. A mérési adatokat a 13. ábrán tüntettük fel [18].




*12. ábra.* A palládium részecskék átmérője és a felületi OH csoportok mennyisége közötti összefüggés




*13. ábra.* A katalizátor aktivitása a hordozóra felvitt palládium mennyiség függvényében, különböző hordozókon




*14. ábra.* A katalitikus aktivitás a fémrészecskék átlagos átmérőjének és a hordozón levő felületi OH csoportok mennyiségének függvényében

Megfigyelhető, hogy állandó palládium tartalom esetén a katalitikus aktivitás a hordozó hőkezelésétől függ (a hevítéskor elért maximális hőmérsékletet feltüntettük a görbéken). A hidrogénezés sebessége 1 % Pd tartalmú katalizátor esetében százszorosára nő, ha a 950 °C-ra hevített hordozó helyett 230 °C-ra hevített hordozót alkalmazunk. A hordozó hevítésének hőmérsékletét növelve csökken az OH csoportok mennyisége és a palládium részecskék nagysága nő. Ez utóbbi hatás érvényesül a palládium tartalom növelésekor is és ezért a katalitikus aktivitás a fémmennyiség növelésével határértékhez tart. Feltételezhető ugyanis, hogy a kis méretű cluster-ek képződését meghatározó felületi

OH csoportok lekötése után, a további fémadagolás a katalízis szempontjából hatástalan. Ez látható a 14. ábrán, ahol együttesen tüntettük fel a katalitikus aktivitás és az OH csoportok mennyisége, valamint a fémrészecskék átmérője közötti összefüggést.

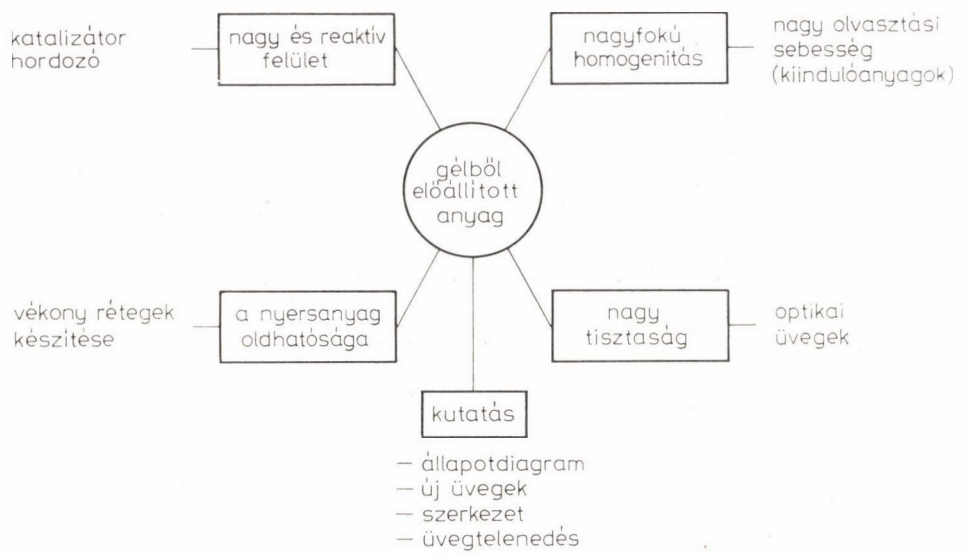
## Következtetések

Befejezésül a következőkben foglalhatjuk össze a gélből előállított üvegek lehetséges alkalmazását és készítési körülményeit:

1. Megfelelő kémiai összetételű szervetlen üveg előállítható a komponensek, illetve alapanyagok olvasztása nélkül.

2. Nem eldöntött kérdés, hogy a gélből történő üveg előállítás közben a rendszer áthalad-e meghatározott energiaszinteken, vagy sem.

3. A kiindulási anyagok árát figyelembe véve ez az üvegelőállítási módszer jelenleg még nem versenyképes a hagyományos módszerrel.




*15. ábra.* Kutatási irányzatok (1979)

A 15. ábrán vázlatosan bemutatjuk a jelenlegi és a jövőben tervezett kutatási irányokat, amelyek eddig folytatott vizsgálatainkból logikusan következnek.

*

Köszönettel tartozunk Dr. M. Guglielmi és Dr. G. Carturan kollegáknak segítségükért és tanácsaikért.

**Összefoglalás**

A szerzők $Na_2O$-$Al_2O_3$-$SiO_2$ üvegeket állítottak elő a megfelelő alkoxidok hidrolízisével készült gélekből. Hasonló eljárással készítettek $ZrO_2$ tartalmú üveg-kerámia anyagot. Tanulmányozták a gélek szerkezetét és az üveg kialakulásának feltételeit. A gélből készült üvegszerű anyagok fémkatalizátor hordozóként is jól használhatók. Palládium katalizátor szerkezetét az előállítás paramétereinek függvényében vizsgálták.

**Summary**

$Na_2O$-$Al_2O_3$-$SiO_2$ glasses were prepared from gels formed by hydrolysis os the corresponding alkoxides. Refractory glass-ceramics were prepared by a similar procedure. The structure of the gels and the conditions of the formation of glass were examined. Glassy materials prepared from gels were found to be suitable for catalyst supports. The effect of the parameters of the preparation process on the structure of the palladium catalyst was also studied.

## IRODALOM

1. Roy, R.: J. Amer. Ceram. Soc., **39,** 145 (1956)
2. Roy, R.: J. Amer. Ceram. Soc., **52,** 344 (1969)
3. McCarthy G. J., Roy, R., McKay, J. M.: J. Amer. Ceram. Soc., **54,** 637 (1971)
4. McCarhy, G. J., Roy, R.: J. Amer. Ceram. Soc., **54,** 639 (1971)
5. Dislich, H.: Angew. Chem., **83,** 428 (1971)
6. Yoldas, B. E.: J. Mater. Sci., **10,** 1856 (1975)
7. Carturan, G., Gottardi, V., Graziani, M.: J. of Non-Crystal. Sol., **29,** 41 (1978)
8. Carturan, G., Gottardi, V.: J. Mol. Cat., **4,** 349 (1978)
9. Mukherjee, S. P., Zarzycki, J., Traverse, J. P.: J. Mater Sci., **11,** 341 (1976)
10. Yoldas, B. E.: J. Mater. Sci., **12,** 1203 (1977)
11. Kamiya, K., Sakka, S.: Yogyo-Kyokai-Shi, **85,** 599 (1977)
12. Kamiya, K., Sakka, S., Ito, S.: Yogyo-Kyokai-Shi, **85,** 599 (1977)
13. Decottignies, M., Phalippou, J., Zarzycki, J.: J. Mater. Sci., **13,** 865 (1976)
14. Yamane, M., Aso, S., Sakaino, T.: J. Mater. Sci., **13,** 865 (1978)
15. Cocco, G., Fagherazzi, G., Carturan, Gottardi, V.: J. C. S. Chem. Comm., 979 (1978)
16. Yamane, M., Aso, S., Okano, S., Sakaino, T.: J. Mater. Sci., **14,** 607 (1979)
17. Yoldas, M.: J. Mater. Sci., **14,** 1843 (1979)
18. Gottardi, V., DalMaschio, R., S. Michelotto, G., Scarinci, G.: La Ceramica, 47 (1978)

Fordította: Garay Tibor

*Kémiai Közlemények 55. kötet 1981 p. 163—177*

# A FEHÉRJEELLÁTÁS KÉRDÉSEI, ÚJ FEHÉRJEFORRÁSOK*

LÁSZTITY RADOMIR

a kémiai tudományok doktora

*(Budapesti Műszaki Egyetem Biokémiai és Élelmiszertechnológiai Tanszék)*

Érkezett: 1980. január 17-én

## 1. Bevezető megfontolások

A világ gyorsan növekvő népességének élelmezési gondjai ma már a különböző összefoglaló tanulmányok, hivatalos jelentések és népszerű tudományos művek révén általánosan ismertek. A megoldásra váró kérdések közül kétségtelenül a megfelelő mennyiségű és minőségű fehérjével történő ellátás az egyik leglényegesebb. A világ egészét vizsgálva a szakértők becslése szerint [1] legalább 500 millió ember fehérje ellátása olyan alacsony szintű, hogy az a szervezet ellenállóképességének csökkenésével, a testi és sokszor szellemi fejlődés elmaradásával jár együtt. A kívánatos optimumhoz viszonyítva a világ népességének nagyobb hányadánál nem biztosított a megfelelő fehérjeellátás.

Így például az egyik legrosszabbul táplálkozó kontinensen, Afrikában a lakosság 25 %-a állandóan éhezik. A napi kalóriaszükségletnek csak 85—95 %-át kapja meg, a fehérjeszükségletnek pedig csupán 40—60 %-át. A kalóriafogyasztás 90—94 %-a növényi és csak 6—10 %-a állati eredetű.

LEONTIEF és mtsai [2] az ENSZ részére készült tanulmányukban az egy lakosra jutó összélelmiszer- és fehérjefogyasztásról az 1. táblázat szerinti prognózist adják.

Ha az előzőekhez hozzávesszük a közel megkétszereződő népességet, akkor világossá válik a rendelkezésre bocsátható fehérje termelésének növekedésével szemben támasztott igények nagysága.

A fehérjeellátás problémáit elemző szakemberek jelentős része úgy véli, hogy az emberiség kielégítő szintű fehérjeellátása csak úgy biztosítható, ha a jelenlegi fehérjeforrások mellett új fehérjeforrásokat is felhasználnak akár közvetlen, akár közvetett úton az emberiség táplálására. Ezen tanulmány keretében a jelenlegi helyzetből kiindulva elemzem a már ismert források növelési lehetőségeit, valamint a potenciális, új fehérjebiztosítási módokat.

* Az Élelmiszerfehérjekémiai Munkabizottságának ülésén elhangzott előadás. Balatonfüred, 1979. V. 10.

**1. táblázat**

*A világ tényleges, ill. várható élelmiszer- és fehérjefogyasztása 1970-ben, ill. 2000-ben*

| Régiók | Kalória/nap (ezer kkal) | | Fehérje/nap (g) | |
|---|---|---|---|---|
| | 1970 | 2000 | 1970 | 2000 |
| Észak-Amerika | 3,2 | 3,2 | 96 | 100 |
| Nyugat-Európa | 3,0 | 3,2 | 91 | 105 |
| Japán | 2,4 | 3,2 | 71 | 117 |
| Szovjetunió | 2,4 | 3,2 | 92 | 108 |
| Kelet-Európa | 3,1 | 3,2 | 93 | 108 |
| Ázsia | 2,1 | 2,5 | 59 | 79 |
| Közép-Kelet | 2,0 | 2,9 | 53 | 92 |
| Ázsia (alacsony jövedelmi államok) | 2,0 | 2,4 | 52 | 66 |
| Afrika (száraz) | 2,5 | 2,5 | 72 | 78 |
| Afrika (trópusi) | 2,2 | 2,8 | 62 | 87 |
| Latin-Amerika | 2,4 | 3,0 | 60 | 86 |
| Latin-Amerika (alacsony jövedelmű országok) | 2,2 | 2,9 | 50 | 74 |

## 2. A fehérje ellátás jelenlegi helyzete és forrásai

A rendelkezésre álló adatok szerint az emberi táplálkozásban felhasznált fehérjék — a világ egészét tekintve — kb. 70 %-ban növényi, és kb. 30 %-ban állati eredetűek, a mikrobiológiai eredetű fehérjék felhasználása kicsiny. A növényi és állati fehérjeféleségek becsült mennyiségét, illetve egymás közötti arányait a 2. táblázat szemlélteti. Jól látható, hogy az élelmiszerfehérjék közül mennyiségüket tekintve a gabonafehérjék a legfontosabbak. A növényi fehérjék közül jelentős a hüvelyesek, illetve olajosmagvak szerepe. A teljes fehérjefogyasztási mérlegben a zöldség és gyümölcsfehérjék aránya kicsiny, de nem elhanyagolható.

Az állati fehérjék közül a hús, hal és a tej, valamint tejtermékek fehérjéi a legfontosabbak, de számottevő a tojásfehérjék fogyasztása is. Az élesztő fehérje az egyedüli számottevő mennyiségben fogyasztott mikrobiológiai fehérje, elsősorban a kenyérhez használt élesztőn keresztül.

Mint azt már a bevezető részben is leírtam, a fehérjefogyasztás struktúrája (lásd 1. táblázat) az egyes országok között igen jelentős eltéréseket mutat, elsősorban az állati fehérjék részarányát tekintve. A jelenlegi táplálkozási strukturát, illetve a táplálkozástan jelenlegi optimalizálási törekvéseit figyelembe véve, a teljes értékű állati fehérjék (esetleg olajosmag, illetve hüvelyes fehérjék) fogyasztásának nagymértékű emelése a fejlődő országokban volna a feltétele a kielégítőbb fehérjeellátásnak.

**2. táblázat**

*A világ élelmiszerfehérje termelése*
*(Becslés az ENSZ Statisztikai Évkönyv 1975—1977. évi adatai alapján)*

| Fehérjeforrás | Összes fehérje millió tonna/év | Humán célú fehérje felhasználás millió tonna/év |
|---|---|---|
| Gabonafélék | 120 | 65 |
| Hüvelyesek és olajosmagvak | 50 | 15 |
| Zöldség és gyümölcs | 8 | 6 |
| Hús (baromfihússal együtt) | 15 | 15 |
| Hal | 8 | 4 |
| Tejes termék | 15 | 12 |
| Tojás | 1 | 1 |
| Élesztő | 0,5 | 0,2 |

## 3. Az élelmiszerfehérje termelés, illetve fogyasztás emelésének útjai és problémái

### 3.1. *Gabonafehérjetermelés*

Az emberiség táplálkozásában kulcsszerepet játszó gabonatermelés az utóbbi évtizedek statisztikai adatait vizsgálva jelentősen emelkedett. Így pl. a második világháború utáni 200—250 millió tonnáról a búzatermelés közel 500 millió tonnára növekedett. Ha nem is ilyen mértékben, de növekedett a rizs, a kukorica és az egyéb gabonaféleségek (a rozs kivételével) termelése is. Ha figyelembe vesszük, hogy a már jelenleg ismert genetikai, agrotechnikai lehetőségek mellett [2] is a termésátlagok többszörösükre növelhetők, akkor a világtermelés 2—3-szorosára emelése az ezredfordulóra lehetségesnek látszik. Jelentős tartalékot jelenthet a tárolási, feldolgozási veszteségek csökkentése, amelyeket egyesek 25 %-ra is becsülnek. Mindenesetre a termelés növekedés akadályai nem agrártudományi-műszaki, hanem politikai-gazdasági jellegűek. Így a gabonatermelés növekedésének biztosítása szorosan összefügg a társadalmi-politikai-gazdasági fejlődéssel. A fehérjeellátás szempontjából nem lebecsülhetők azok a lehetőségek sem, amelyek a gabonák fehérjetartalmának és ezen belül esszenciális aminosavtartalmának növelésében rejlenek. Különösen a kukorica nemesítésben sikerült biztató eredményeket elérni. Egyes mutánsok lizinben és triptofánban lényegesen gazdagabbak. Utóbbi tény azzal függ össze, hogy a kedvezőbb aminosavösszetételű kukoricák az átlagosnál sokkal kisebb

mennyiségben tartalmazzák a *zein* tartalékfehérjét, amelyik a legszegényebb esszenciális aminosavakban. Problémát jelent azonban, hogy a kedvező aminosavtartalmú mutánsok terméshozama kisebb.

### 3.2. *Egyéb növényi fehérjék*

A gabonafehérjék mellett a legnagyobb jelentőségűek a hüvelyesek, illetve olajosmagvak fehérjéi. A statisztikai adatokat vizsgálva a legdinamikusabb fejlődést a szójatermelés mutatja. A vetésterület több mint háromszorosára, a termelés négyszeresére nőtt a második világháború óta és meghaladta az évi 70 millió tonnát. A szójafehérje kedvező esszenciális aminosavösszetétele és biológiai értéke ezen fehérjét igen értékessé teszi élelmiszeripari szempontból is. Kiegészítik ezt még a szójafehérje kedvező funkcionális sajátságai is. Mindezek alapján jelenleg a szójafehérje közvetlen humán célú hasznosítását célzó kutatások világszerte és így hazánkban is igen széles körűek. Nagyon jelentősek azok a gazdasági tényezők is, amelyek a szójafehérje közvetlen humán hasznosítása mellett szólnak. A takarmányozásnál ugyanis állatfajtól és állati terméktől függően a növényi fehérjékből 10—30 %-os hatásfokkal képződnek állati fehérjék. Ennek következtében 1 kg húsfehérje előállítása 5—10 kg takarmányfehérjét igényel a mai állattenyésztési feltételek mellett. Így érthető, hogy a szójafehérje alig tizedébe kerül a húsfehérje árának.

A szója emberi táplálékkénti felhasználása az elmúlt évek során jelentősen fellendült. Ennek magyarázatát részben az előbb vázolt okok, másrészt számos technológiai tényező adja. Az egyre bővülő humán célú hasznosítás a szójakészítmények választékának növekedésével jár együtt. A szójaliszt és a szójadara mellett megjelentek a szójafehérje készítmények — extrudátum, texturátum, koncentrátum, izolátum —, amelyek a hagyományos termékeknél kedvezőbb érzékszervi jellemzőik és előnyösebb technológiai tulajdonságaik (víz- és zsírfelvevőképesség, emulgeáló és gélképző sajátságok stb.) miatt olyan termékekben is hasznosíthatók, amelyekben szója hasznosítására nem nyílt lehetőség (szimulált húsok, töltelékes húsipari áruk, fehérjedús italok stb.). A növekvő felhasználás érthetően a figyelem középpontjába állította a szójakészítmények táplálkozástani értékével kapcsolatos kutatásokat. A hazai kutatásokról VÁLAS és mtsai [11] adnak összefoglaló áttekintést. Az értékelésnél figyelembe kell vennünk, hogy a szója számos értékes komponens mellett antinutritív anyagokat is tartalmaz. Mennyiségüket általában a legjelentősebb antinutritív faktor a tripszininhibitor mérése alapján szokták ellenőrizni. A tripszininhibitor elbontását a pörkölés biztosítja a leginkább a teljes szójakészítményekben. A különböző koncentrátum, illetve izolátum gyártási technológiák is nagy mértékben csökkentik a tripszingátló hatást. Ha a szójakészítmények még ezen

túl olyan termékbe kerülnek bedolgozásra, ahol további lehetőség van az inhibitor teljes lebontására, akkor a negatív hatások nem érvényesülnek.

A szójafehérje aminosav, főleg esszenciális aminosavösszetétele szempontjából — mint ismeretes — kedvezőbb a többi növényi fehérjénél. Limitáló aminosavai a metionin és cisztin. Utóbbiak mennyisége kb. fele a tojás, illetve húsfehérjékben találhatónak. A többi aminosav mennyisége megközelíti a legjobb minőségű állati fehérjékét. Különösen jelentős magas lizintartalma, amely alkalmassá teszi a szójafehérjét a lizinben szegény gabonafehérjék komplettálására.

A növényi potenciális fehérjeforrások közül — a szóján kívül — elsősorban a következők jönnek számításba:

— egyéb olajosmagvak fehérjéi,
— főzelékfehérjék,
— levélfehérjék.

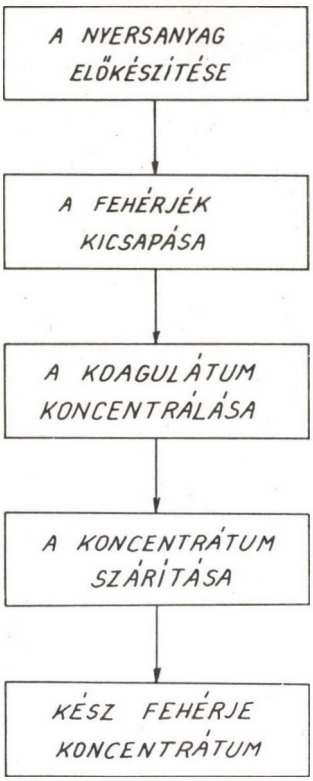
Bár a felsorolt fehérjefféleségek esszenciális aminosavösszetétele, illetve biológiai értéke sok esetben eltér az ideálistól, többek között KOFRÁNYI és JEKAT [3] vizsgálatai világítottak arra rá, hogy ezen és más fehérjék kombinációjával a biológiai érték jelentősen javítható.

Az előzőekben felsorolt fehérjeforrások megfelelő felhasználása legcélszerűbben koncentrátumok segítségével történhet. A növényi fehérjekoncentrátum előállítását indokló tényezők közül az alábbiakat lehet kiemelni [4].

— a fehérjetartalmú nyersanyag önmagában élelmiszerként nem használható fel,
— a nyersanyag a fehérjék mellett káros kísérőanyagokat (enziminhibitor, növényi toxin stb.) tartalmazhat,
— a fehérjekoncentrátum révén a felhasználás sokoldalúbb lehet, esetleg új élelmiszerféleségek előállítását teszi lehetővé,
— sok esetben más élelmiszerek előállításakor fehérjében gazdag melléktermék keletkezik,
— sok növény fehérjetartalma kicsiny és ilyen formában nem adekvát fehérjeforrás,
— egyes elfolyó vizek fehérjetartalmának kinyerése egyben a környezetvédelem igényeit is kielégíti,
— a koncentrátumok tárolása, szállítása lényegesen kisebb költségekkel oldható meg.

A növényi fehérjekoncentrátumok előállítása különböző módon, azonban általában az 1. ábra szerinti főbb lépéseken keresztül történhet.

A *nyersanyag előkészítés* azt célozza, hogy a fehérje oldat formájába kerüljön. Levélkoncentrátumoknál ez aprítással és préseléssel oldható meg a leggazdaságosabban [5]. Az olajos megvaknál legtöbbször zsírtalanítást követő lúgos (esetleg egyéb) extrakció lehet hatásos. Burgonyakeményítő gyártáskor az elfolyó mosóvíz már oldatban tartalmazza a fehérjét.




*1. ábra.* Növényi fehérjekoncentrátumok előállításának általános sémája

A *fehérje kicsapása, koagulálása* történhet hőkezeléssel (ezt megelőző esetleges pH beállítással). A hővel történő koaguláltatás hátrányai közül elsősorban a koncentrátumok gyenge oldhatóságát és a jelentős energiaigényt szokták kiemelni. Előnyös lehet a hőkezelés, ha termolabilis káros kísérőanyagok (pl. enziminhibitor) inaktiválása is egyben elvégezhető. Egyes szerzők azonban kiemelik, hogy még ilyen esetben is gazdaságosabb a környezeti hőmérsékleten történő koaguláltatás és csak ezt követően a hőkezelés. KNORR és mtsai [4] nyomán a különböző módon előállított burgonyafehérjekoncentrátumok makroösszetételét, aminosav összetételét és néhány funkcionális sajátságát a 3., 4. és 5. táblázatban mutatom be. Látható a táblázatokból a jelentős összetételbeli különbség. Mint várható, az alacsonyabb hőmérsékletű koaguláltatás az oldhatóságot javítja. Ugyancsak számottevők az eltérések a vízkötő és duzzadóképességben. A zsírkötőképesség a szobahőmérsékleten koaguláltatott terméknél a legkedvezőbb.

**3. táblázat**

*Különböző úton előállított burgonyafehérjekoncentrátumok makroösszetétele (szárazanyag %-ban)* KNORR *és* BETSCHART *(4) szerint*

| Összetételi jellemző | Előállítás módja | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | Koaguláció (HCl + hő) liofilezés | Koaguláció (HCl + hő) porlasztva szállítás | Koaguláció (HCl + hő) hengerszárítás | Koaguláció (HCl + 87 °C-os) hőkezelés porlasztva szárítás | Koaguláció (HCl + szobahőmérséklet) porlasztva szárítás |
| | A | B | C | D | E |
| Nitrogén | 12,5 | 12,5 | 12,5 | 9,2 | 10,5 |
| Nyerszsír | 3,1 | 2,4 | 1,2 | 1,3 | 2,3 |
| Szénhidrát | 6,9 | 7,1 | 7,4 | 7,1 | 7,2 |
| Hamu | 7,1 | 7,2 | 7,3 | 25,1 | 24,6 |
| Cukor | 1,3 | 1,3 | 1,3 | 2,6 | 3,6 |
| Nátrium | 1,08 | 1,21 | 1,26 | 3,85 | 4,25 |
| Vas | 0,11 | 0,12 | 0,13 | 4,32 | 0,10 |

**4. táblázat**

*Különböző módon előállított burgonyafehérjekoncentrátumok aminosavösszetétele (4)*

| Aminosav | Előállítás módja | | | | | FAO 1972. ajánlott standard |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | A | B | C | D | E | |
| LYS | 6,91 | 6,79 | 6,72 | 6,46 | 6,02 | 5,28 |
| HIS | 2,07 | 2,11 | 2,07 | 2,03 | 2,04 | 1,76 |
| ARG | 4,78 | 4,74 | 4,62 | 4,76 | 4,40 | 5,28 |
| ASP | 11,25 | 11,08 | 11,03 | 13,37 | 12,83 | 13,12 |
| THR | 4,95 | 4,86 | 4,80 | 4,43 | 4,27 | 3,94 |
| SER | 4,95 | 4,90 | 4,81 | 4,44 | 4,15 | 3,52 |
| GLU | 10,44 | 10,47 | 10,40 | 11,58 | 11,67 | 17,60 |
| PRO | 4,12 | 4,11 | 4,08 | 3,70 | 3,35 | 3,84 |
| GLY | 4,15 | 4,14 | 4,06 | 3,85 | 3,91 | 3,82 |
| ALA | 4,45 | 4,41 | 4,34 | 3,81 | 4,01 | 4,00 |
| CYS | 1,50 | 1,47 | 1,56 | 1,74 | 1,41 | 0,94 |
| VAL | 6,25 | 6,24 | 6,08 | 5,89 | 5,50 | 5,76 |
| MET | 2,46 | 2,70 | 2,44 | 1,96 | 2,09 | 1,12 |
| ILE | 5,27 | 5,20 | 5,09 | 4,76 | 4,53 | 3,84 |
| LEU | 8,59 | 8,53 | 8,30 | 7,41 | 7,20 | 6,24 |
| TYR | 4,71 | 4,74 | 4,62 | 4,30 | 4,17 | 2,72 |
| PHE | 5,26 | 5,34 | 5,15 | 4,82 | 4,67 | 3,36 |

**5. táblázat**

*Különböző módon előállított burgonyafehérjekoncentrátumok funkcionális sajátságai* KNORR *és mtsai szerint (4)*

| Jellemzők | Előállítás módja | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | A | B | C | D | E |
| N-oldhatóság pH = 7-nél (%) | 11,0 | 11,5 | 11,5 | 87,5 | 56,0 |
| Vízkötőképesség pH = 7-nél (%) | 365 | 273 | 247 | 86 | 214 |
| Duzzadóképesség % | 479 | 110 | 135 | 188 | 234 |
| Próbakenyér fajlagos térfogat ml/100 g | 147 | 193 | 261 | 150 | 165 |

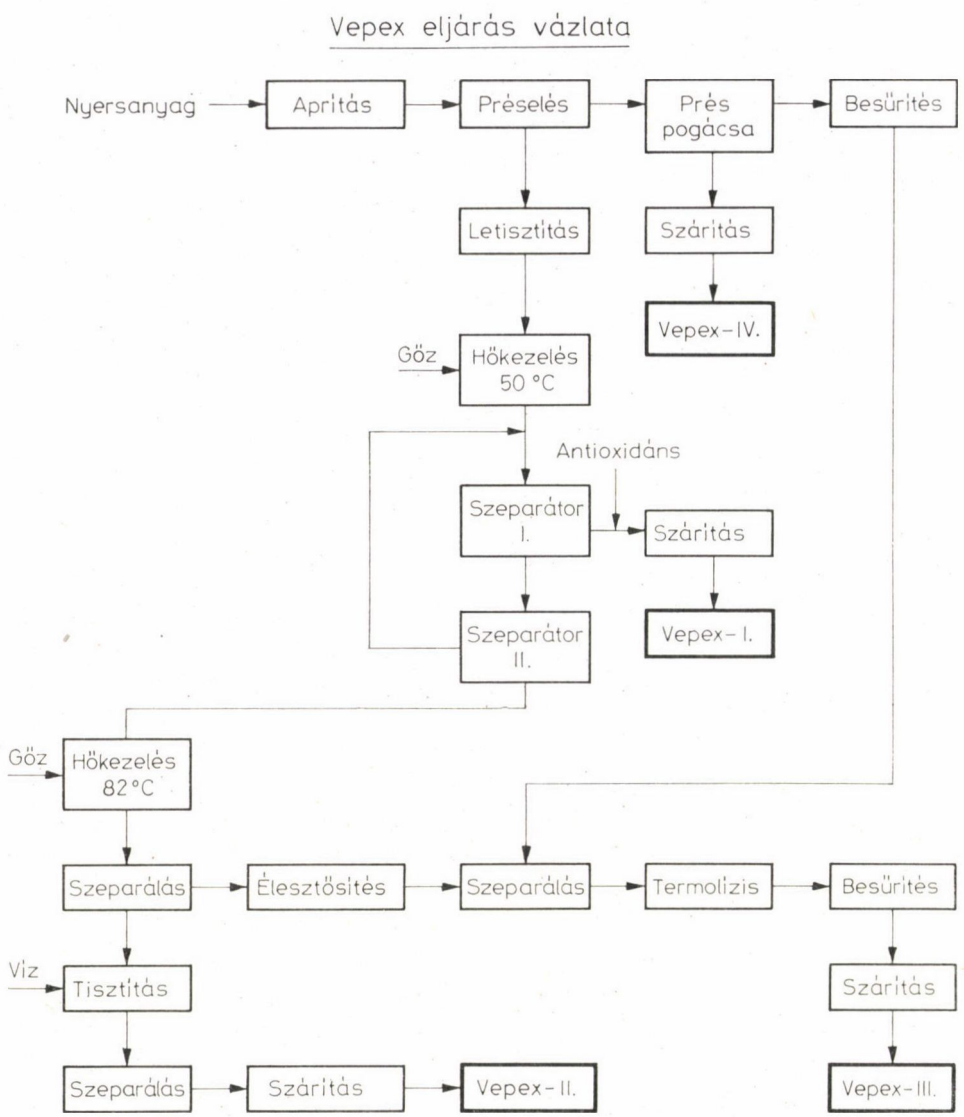
A *koagulátum előzetes koncentrálása* szűrőprések, centrifugák, présekalkalmazásával mehet végbe. A *szárításnál* a liofilezéstől a hengeres szárításig minden eljárás alkalmazható. A minőségi és gazdaságossági igények együttes figyelembevétele általában a porlasztószárítást igényli.

Magyarországon jelenleg a legnagyobb erőfeszítések a takarmányozási célú levélfehérje, illetve napraforgófehérje koncentrátum előállítása érdekében folynak. A BME Mezőgazdasági Kémiai Technológiai Tanszékén végzett kísérleti kutató munka eredményeként világszerte elismert eljárás született levélfehérjekoncentrátum előállítására. Az eredmények alapján Tamásiban üzem épült és működik lucerna nyersanyag felhasználásával. Az eljárást a 2. ábra vázlata mutatja be, míg a koncentrátumok összetételéről a 6. és 7. táblázat ad áttekintést [12]. A napraforgómag fehérjekoncentrátum gyártására a Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet dolgozott ki eljárást.

**6. táblázat**

*Levélfehérje koncentrátumok összetétele (%) (5)*

| Jellemző | VEPEX-I. (kloroplaszt fehérje frakció) | VEPEX-II. (citoplazma fehérje frakció) |
|---|---|---|
| Nedvesség | 6 | 6 |
| Nyersfehérje | 50 | 70 |
| Ásványi anyag | 14 | 6 |
| Lipid | 16 | 2 |
| Nyersrost | 1 | — |
| N-mentes extrakt | 17 | 16 |
| Béta-karotin } mg/kg | 1500 | — |
| Xanthofill } mg/kg | 2000 | — |




*2. ábra.* A „VEPEX" levélfehérje koncentrátum gyártási eljárás vázlata

Jelenleg a szója és egyéb olajosmag, továbbá levélfehérjekoncentrátumokat túlnyomórészt állattakarmányozási célokra használják fel. Az utóbbi évtized fejlődését vizsgálva megállapítható, hogy a humán célú felhasználás erősen növekedő tendenciájú. Így például az OMFB Fehérje Program Iroda információi szerint [6] a szójafehérjekészítmények humán célú felhasználása — értékben számítva — az 1972. évi 75 millió dollárról több mint 1 milliárd dollárra emelkedik 1980-ra. Egy másik prognózist a 8. táblázat mutat be FANGAUF nyomán [7].

**7. táblázat**

*Levélfehérje koncentrátum aminosav összetétele (5)*

| Aminosav | Mennyiség % |
|---|---|
| HIS | 2,4—2,6 |
| LYS | 6,0—7,5 |
| ARG | 5,8—7,0 |
| CYS | 0,8—1,5 |
| MET | 1,5—2,2 |
| PHE | 4,8—6,4 |
| TRP | 1,3—1,5 |
| VAL | 5,5—7,0 |
| THR | 5,1—5,8 |
| GLY | 4,6—5,8 |
| LEU | 7,2—9,0 |
| ILE | 4,0—4,6 |
| TYR | 3,5—4,5 |

Amint a 8. táblázatból látható, jelenleg a húsipari és sütőipari termékek a növényi fehérjekoncentrátumok fő elhelyezési területei, de ezeken felül még széles alkalmazási terület áll, vagy állhat rendelkezésre.

**8. táblázat**

*Növényi fehérje koncentrátumok felhasználása az USA-ban* FANGAUF *(7) nyomán*

| Élelmiszerféleség | Felhasználás 1969. | Felhasználás 1980. prognózis |
|---|---|---|
| | *1000 tonna* | |
| Tejipari termékek | 46,2 | 137,5 |
| Sütőipari termékek | 44,2 | 54,9 |
| Húskészítmények | 41,8 | 283,2 |
| Utóételek | 14,3 | 27,2 |
| Reggeli ételek | 8,1 | 16,3 |
| Édesipari termékek | 7,5 | 10,4 |
| Kávé fehérítők | 5,4 | 10,3 |
| Diétás italok | 3,8 | 4,8 |
| Gyorsfagyasztott termékek | 1,7 | 2,5 |
| Csecsemőtápszer | 1,5 | 1,7 |
| Tésztás áruk | 0,7 | 1,0 |
| Levesek | 0,7 | 0,7 |
| Egyéb készítmények | 94.0 | 251,7 |

### 3.3. *Egysejt-fehérjék*

Kevés olyan területe van az élelmiszerellátással és táplálkozástannal kapcsolatos kutatásoknak, amelyek annyi vitát váltottak ki az utóbbi években, mint a mikrobiológiai eredetű fehérjék felhasználásának kérdése. Az 1960-as évek elejétől kezdve, amikor CHAMPAGNAT [8, 9] szénhidrogén táptalajon alapuló mikrobiológiai fehérje előállítási eljárása ismertté vált, nagy reményeket fűznek a bakteriális és élesztőfehérje felhasználásához ezen keresztül, várva a fehérjeproblémák megoldását. Bár általában inkább e fehérjék állattakarmányozási felhasználására gondoltak, már korán felmerült a közvetlen humán célú hasznosítás. Ezzel együtt azonban felmerültek az első problémák is. Kitűnt, hogy a nagy nukleinsavtartalom miatt jelentősebb mennyiség — hasonlóan a takarmányozáshoz — nem fogyasztható. Később az állatkísérletekben teljesen kielégítőnek talált nukleinsavmentes izolátumok egyes egyéneknél allergiás tüneteket okoztak. Az olajáremelkedés gazdaságossági szempontból vetett fel újabb problémákat. Mindezek a tényezők azt eredményezték, hogy a vitathatatlan előnyök (olcsó nyersanyag, gyors szaporodás, függetlenség az időjárási tényezőktől, iparszerű megvalósítás lehetősége stb.) ellenére az egysejt fehérje termelés nem növekedett olyan mértékben, mint azt sokan gondolták.

Vizsgálva a szóba jöhető egysejt fehérje forrásokat, elsősorban az algák, élesztők és egyes baktériumok használhatók fel. Az algák — amelyek korlátozott mértékben már korábban is élelmiszerként is felhasználásra kerültek — mind szabadtéri víztárolókban, mind fermentorokban tenyészthetők. Különböző algák összetételéről MAURON [10] szerint a 9. táblázat ad áttekintést .

A fehérjetartalom tehát nagyon jelentős, a nukleinsavtartalom általában kisebb, mint az élesztőknél. Az esszenciális aminosavtartalom is kielégítő, általában a kéntartalmú aminosavak a limitálók. Egészében véve a biológiai érték megközelíti a szójáét.

**9. táblázat**

*Egyes szárított algák összetétele* MAURON *(90) szerint*

| Összetételei jellemző | Chlorella pyrenoidosa | Scenedesmus acutus var. alternaus | Spiruline maxima | |
|---|---|---|---|---|
| | | | IFF Franciaország | Mexico Toxcoco |
| Fehérje | 56,5 | 56—58 | 64,0 | 63,9 |
| Zsír | 7,5 | 12—14 | 6,5 | 5,6 |
| Szénhidrát | 17,8 | 15—17 | 16,0 | — |
| Hamu | 8,3 | 6—10 | 4,6 | 5,8 |
| Nyersrost | 2,1 | 5—10 | — | 2,1 |
| Nukleinsav | — | — | 4,1 | — |
| Nedvesség | 7,0 | 4— 8 | 7,0 | 7,9 |

Ma már sok élesztő és mikroorganizmus fajta nagyüzemi fermentációs termelése megoldott a legkülönbözőbb (szénhidrogén, szulfitlúg, metanol, melasz stb.) táptalajokon. Hazai takarmányélesztők összetételéről a 10. és 11. táblázat ad áttekintést. Az élesztők fehérjetartalma átlagban megközelíti az 50%-ot, jelentős a nukleinsavtartalom. A baktériumoknál található a legnagyobb fehérjetartalom, de nukleinsavtartalom is. Hazai vizsgálataink szerint a biológiai érték szempontjából a fehérjék lizin tartalma a legértékesebb és a kéntartalmú aminosavak mennyisége a kritikus.

A mikrobiológiai fehérjék felhasználásával kapcsolatban mindig felmerül a kísérő lipidek páratlan szénatomszámú zsírsavainak kérdése. Bár ezeket a

**10. táblázat**

*Hazai takarmányélesztők aminosavösszetétele (g/g fehérje)*

| Aminosav | Minták sorszáma | | |
|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 |
| Aszparaginsav | 0,060 | 0,101 | 0,102 |
| Treonin | 0,037 | 0,055 | 0,039 |
| Szerin | 0,034 | 0,055 | 0,049 |
| Glutaminsav | 0,155 | 0,223 | 0,191 |
| Prolin | 0,024 | 0,046 | 0,039 |
| Glicin | 0,036 | 0,030 | 0,041 |
| Alanin | 0,044 | 0,072 | 0,077 |
| Fél-cisztin | 0,022 | 0,004 | 0,064 |
| Valin | 0,042 | 0,063 | 0,055 |
| Metionin | 0,032 | 0,024 | 0,012 |
| Izo-leucin | 0,024 | 0,037 | 0,034 |
| Leucin | 0,046 | 0,067 | 0,059 |
| Tirozin | 0,027 | 0,034 | 0,031 |
| Fenilalanin | 0,026 | 0,056 | 0,037 |
| Lizin | 0,051 | 0,057 | 0,074 |
| Hisztidin | 0,009 | 0,012 | 0,004 |
| Triptofán | 0,003 | 0,005 | 0,007 |
| Arginin | 0,021 | 0,041 | 0,058 |

**11. táblázat**

*Hazai takarmányélesztők összetétele*

| Sorszám | Élesztőfajta | Szárazanyag % | Fehérje % | Zsír % | Nukleinsav % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | Sacch. cer. | 93,10 | 47,23 | 1,9 | 6,73 |
| 2. | Sacch. cer. | 94,74 | 52,00 | 1,8 | 5,02 |
| 3. | Sacch. cer. | 95,30 | 46,87 | 1,3 | 2,73 |
| 4. | Kevert élesztő | 94,18 | 48,85 | 1,7 | 3,16 |
| 5. | Torula | 90,67 | 51,41 | 2,2 | 6,13 |
| 6. | Torula | 95,14 | 46,35 | 1,7 | 5,54 |
| 7. | Torula | 94,90 | 43,45 | 1,2 | 8,98 |
| 8. | Torula | 94,82 | 42,14 | 3,7 | 8,18 |
| 9. | Torula | 95,96 | 40,55 | 1,8 | 5,14 |

zsírsavakat is metabolizálja az emberi és állati szervezet, és ez a metabolizmus intenzívebbé is válik, mégis bejutásuk egyes szerkezeti lipidekbe óvatosságra int.

A felhasználás szempontjából nagyon fontosak a mikrobiológiai fehérjekészítményekkel összefüggő toxikológiai kérdések. Az előzőekben említettem a nagy nukleinsavtartalmat, valamint a páratlan szénatomszámú zsírsavakat. Ezeken túl még egy sor egyéb probléma is felmerül, mint pl.:

— a táptalajból visszamaradó ártalmas vegyületek (pl. kondenzált aromás szénhidrogének, nehézfémek, peszticidek stb.)

— a mikroorganizmusok olyan metabolit termékei, amelyek a szokásos élelmiszerekben nem fordulnak elő,

— a termelési, illetve feldolgozási technológia során esetleg keletkező toxikus anyagok.

Ezen közlemény keretében nincsen mód az élelmiszeregészségügyi problémák akár vázlatos áttekintésére sem. Összefoglalóan annyit szeretnék kiemelni, hogy a problémakörrel összefüggő rendkívül kiterjedt kutatások ellenére (pl. egyes kutatólaboratóriumokban közel százezernyi patkánnyal és egérrel végeztek sok generációs kísérleteket) még nem tekinthető minden kérdés tisztázottnak, különösen a közvetlen humán felhasználás szempontjából. Kivételként a sütőélesztő tekinthető, amelynél a sütőipari felhasználáson keresztül többévszázados tapasztalattal rendelkezünk, így kismértékű rendszeres fogyasztása bizonyítottan ártalmatlannak vehető.

Kedvező a megítélése a metanol bázison előállított mikrobiális fehérjéknek is.

A mikrobiológiai fehérje humán és takarmányozástani felhasználása jelenleg még nem számottevő annak ellenére, hogy jelentős termelési kapacitások jöttek létre, illetve megépítésüket tervezik.

## 4. Összefoglaló értékelés, várható fejlődési irányok

A jelenlegi fogyasztási struktúrákat, a táplálkozástani szokásokban megmutatkozó konzervativizmust, a fejlődő országok reális gazdasági lehetőségeit figyelembe véve, a fehérjeellátás megoldásában alapvetően a növényi fehérjékre lehet támaszkodni az elkövetkező 10—15 éves időszakban. A világ népességének fehérjeellátásában egy olyan strukturális változtatás végrehajtása, amely a fejlődő országokban az állati fehérjefogyasztást többszörösére emelné rövid, vagy középtávon nem látszik reálisnak. A fehérjeellátás javításában szerephez juthat a gabonatermelés mennyiségi és minőségi fokozása, az olajosmag (elsősorban szója) fehérjék közvetlen humán célú felhasználásának növelése a levélfehérjekoncentrátumok takarmányozási, esetleg táplálkozási hasznosítása. A növényi fehérjék közvetlen humán célú felhasználási arányának növelése

mellett szól a világon megtermelt fehérjével való jobb gazdálkodás és ezzel együtt egy sor gazdaságossági tényező is (1 kg húsfehérje előállítása átlagban több mint tízszeresébe kerül az 1 kg szójafehérje termelésének). Várhatóan a gazdasági tényező kényszerítő hatása is fokozatosan érvényesülni fog.

Hosszabb távon az egysejt fehérje válhat a fehérjeellátás legfontosabb bázisává. Alkalmazásának térhódítása fokozatosan várható a felhasználásával összefüggő élelmiszeregészségügyi, gazdasági kérdések megoldásától függően. Első fázisban a takarmányozásban juthat növekvő szerephez, elsősorban azokban az országokban, amelyekben a szója és halliszt felhasználás bármilyen okoknál korlátozva van. A további térhódítás várhatóan a különböző fehérjeforrások előállítási költségeinek lesz a függvénye.

Még távolabbi perspektívában azok a biokémiai reaktorok lehetnek a fehérjeellátás segítői, amelyek atom — vagy magfúziós energiát felhasználva irányított reakciókban állítják elő a megfelelő tápanyagokat.

**Összefoglalás**

Az egész világ legfontosabb táplálkozástani problémája a növekvő lakosság ellátása jó minőségű fehérjével. Az ezzel összefüggő kérdések megoldása nem lehetséges új fehérjeforrások igénybevétele nélkül az emberi táplálkozásban. Ebből a szempontból rövid távon a legfontosabb a növényi fehérjék (szója, napraforgó, földidió, egyéb növényi fehérje koncentrátumok) fokozottabb és hatékonyabb felhasználása közvetlen emberi táplálkozásra. Hosszabb távon várhatóan a mikrobiológiai eredetű egysejt fehérjék jutnak fontos szerephez. Utóbbihoz az egysejt fehérjék felhasználásával összefüggő táplálkozástani, élelmiszeregészségügyi, gazdasági stb. problémákat kell megfelelően megoldani.

**Summary**

The main nutritional problem of the world is the supply of the standing growing population with high quality protein. The solving of the problems connected with protein supply is impossible without using new protein sources in human nutrition. The most important from this point of view in the near future is the greater and more efficient use of plant proteins (soya, sunflower, arachis, other plant protein concentrates) for direct human consumption. In the perspective the growing role of single cell proteins is the most probable. For this the different nutritional, aconomical and other problems connected with use of single cell proteins in human nutrition must be solved.

## IRODALOM

1. Food and Nutrition Strategies in National Development. Ninth Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Nutrition FAO, Roma, 1976.
2. Leontief, V. és mtsai: A világgazdaság jövője. ENSZ tanulmány. Róma, 1976.
3. Kofrányi, E.—Jekat, F.: Die biologische Wertigkeit von Kartoffelproteinen. Köln, 1965. Westdeutscher Verlag.
4. Knorr, D.: Verfahren zur Gewinnung proteinreicher produkte pflanzlicher Herkunft in „Probleme um neue Lebensmittel." Wilhelm Mandrich Verlag, Wien—München—Bern, 1978.
5. Nyeste L., Holló J., Veres Á., Szigeti L., Kurucz I., Pungor E.: Fermentation System Controlled by a Mini Computer and a Short Review of the Hungarian VEPEX process. In: Rotenburger Symposiums Fermentationstechnik. p. 141. Gutenberg Verlag, Melsungen, 1978.
6. OMFB Fehérje Program Iroda tájékoztatója. 1979. márciusi szám.

7. FANGAUF, K. W.: Fette Seifen Anstrichmittel. **79,** 9, 1977.
8. CHAMPAGNAT, A.: Rev. Int. Francais du Petrole **17,** 1372, 1962.
9. CHAMPAGNAT, A.: Nature (London) **197,** 13, 1963.
10. MAURON, J.: Haben Einzellproteine noch eine Zukunft? In Probleme um neue Lebensmittel." Verlag Wilhelm Mandrich, Wien—München—Bern, 1978.
11. VÁLAS GY.-né, MOLNÁR L., LINDNER K-né, GERGELY A., DWORSCHÁK E.: Élelmezési Ipar **33,** 304, 1979.
12. HOLLÓ J.: A biológiai iparok műveleteinek néhány elméleti és gyakorlati kérdése. Kém. Közl. **30,** 191, 1968.

*Kémiai Közlemények 55. kötet 1981 p. 179—200*

# TERMÉSZETES ÉS MÓDOSÍTOTT FELÜLETŰ AGYAGÁSVÁNYOK ELEGYADSZORPCIÓS TULAJDONSÁGAI*

DÉKÁNY IMRE

*(József Attila Tudományegyetem Kolloidkémiai Tanszéke, Szeged)*

Érkezett: 1980. január 17-én

## Bevezetés

A réteges szerkezetű, poláris felületű agyagásványokból (pl. kaolinit, montmorillonit) kationos tenzidekkel történő ioncsere reakcióval organikus folyadékokban jól nedvesedő, ún. organofil termékek állíthatók elő. Az organofilizálás során az ásvány felületi szervetlen kationjait (elsősorban $Na^+$, $Ca^{2+}$) n-alkilammónium vagy n-alkil-piridinium kationokra cserélhetjük ki. A felületmódosítás a kaolinitnál csak a külső bázislap felületeken lehetséges, mivel a kaolinit nemduzzadó agyagásvány. A vizes közegben jól duzzadó és szerkezetképző montmorillonit esetében az organofilizálás a belső felületeket is érinti, vagyis a kationos tenzidmolekulák a montmorillonitlamellák közé is behatolnak. Ez a folyamat röntgendiffrakciós vizsgálatokkal jól követhető. Az organofil montmorillonit származékok szerves folyadékokban, illetve folyadékelegyekben jól duzzadnak és dezaggregálódnak.

SZÁNTÓ és munkatársai szerint [1, 2] az organofil termék felületi sajátságai, valamint a közeg polaritása és összetétele jelentősen befolyásolja a duzzadást és a dezaggregációt, illetve a szuszpenziók szerkezetképzési tulajdonságait. A természetes és organofil bentonitok röntgenográfiás vizsgálataiból — elsősorban A. WEISS és G. LAGALY munkái alapján [3, 4] — pedig kiderült, hogy a folyadékmolekulák behatolnak a szilikátrétegek közé és interlamelláris duzzadást okoznak.

Az említett kísérleti eredmények alapján így feltétlenül szükségesnek látszott az agyagásvány-, illetve organofil agyagásvány-folyadék kölcsönhatás, és ezen belül a nemelektrolitok elegyadszorpciójának vizsgálata. SCHAY és NAGY [5], valamint EVERETT és KIPLING [6, 7] munkássága alapján lehetővé vált, hogy a szilárd-folyadék határfelületi elegyadszorpció legfontosabb törvényeinek birtokában megismerjük az agyagásványok szelektív folyadékszorpciós tulajdonságait és az elegyadszorpciós többletizotermák analízisének eredményeiből kiindulva jellemezzük e rendszerek duzzadását és dezaggregációját, illetve a szilárd-folyadék határfelület tulajdonságait.

* A közlemény az MTA Kémiai Osztályának 1979. november 21-én tartott nyilvános ülésén a Buzágh Aladár-díjak átadásakor elhangzott előadás nyomán készült.

## Kísérleti anyagok és módszerek

Kísérleti munkánk során az agyagásványok két jellegzetes képviselőjét, a kaolinitet és a montmorillonitot, illetve organofil származékait vizsgáltuk.

A tiszta kaolinitet zettlitzi kaolinból állítottuk elő $Na_2CO_3$-tal melegen történő peptizációval. A kaolinszuszpenzióból ülepítéssel és centrifugálással eltávolítottuk az ásványi szennyezéseket és a $d \leq 2$ $\mu$m részecskéket tartalmazó frakciót használtuk fel további vizsgálatainkhoz. Az organofil termékeket hexadecil-piridinum-kloriddal történő kationcsere-reakcióval állítottuk elő a következő módon: a pontosan ismert szárazanyagtartalmú (kb. 5 g/dm$^3$) szuszpenzióhoz olyan mennyiségben adagoltuk a hexadecil-piridinium-klorid 10 g dm$^{-3}$ töménységű oldatát, hogy három különböző organofilitású terméket kapjunk (1. táblázat). A keletkezett organokomplexet 24 órás állás után leszűrtük és meghatároztuk az adszorbeált tenzid mennyiségét. A hexadecil-piridinium-kaolinit — továbbiakban HDP-kaolinit — mintákat ezután 353 K hőmérsékleten szárítottuk, őröltük és szitáltuk.

A tiszta montmorillonitot a fentiekben leírtakhoz hasonlóan mádi bentonitból állítottuk elő. Mivel a montmorillonit kationcsere kapacitása (0,90 mmol g$^{-1}$) egy nagyságrenddel nagyobb, mint a kaolinité, a felületmódosítást (organofilizálást) széles tartományban tudtuk változtatni, és ennek megfelelően hat különböző organofilitású HDP-montmorillonitot állítottunk elő (1. táblázat). Ezen kívül változtattuk a kationos tenzid szénatomszámát, és tetradecil-, ill. oktadecil-piridinium származékokat is előállítottunk.

Az organokomplexeket ezután Soxhlet-készülékben 50 órán át 1 : 1 arányú víz-izopropanol eleggyel extraháltuk a molekulárisan adszorbeálódott tenzid eltávolítása céljából. Az eredeti kaolinit- és montmorillonitmintákat pH = 6,5, ill. pH = 7-ig történő dialízissel tisztítottuk. Az ilymódon kezelt adszorbensek már megfelelnek az elegyadszorpciós vizsgálatoknál szükséges tisztasági követelményeknek [8].

A röntgendiffrakciós vizsgálatokat Philips—Norelco diffraktométerrel végeztük CuK$\alpha$-sugárzás ($\lambda = 0{,}15465$ mm) felhasználásával. Az adszorbensekre jellemző bázislaptávolságok — melyek a Bragg-egyenlet alapján számíthatók — az 1. táblázatban találhatók. Az organofil montmorillonitok bázislapreflexióit szuszpendált állapotban — tiszta folyadékokban és elegyekben — is meghatároztuk az interlamelláris duzzadás pontos követése céljából.

Az elegyadszorpciót p. a. tisztaságú benzol-n-heptán és alkohol—benzol elegyekben vizsgáltuk a természetes ásványokon és organofil származékain 298 $\pm$ 0,5 K hőmérsékleten. Az adszorpciós egyensúly beállása után — melyhez gyakorlatilag 48 óra elegendő — az egyensúlyi elegyösszetételt Zeiss-féle folyadékinterferométerrel határoztuk meg. Az (1) egyenlet szerint meghatároztuk a fajlagos elegyadszorpciós többletet, $n_i^\sigma$-t. A számításokat R-40-es számítógéppel végeztük.

## A többletizotermák analízise

A fajlagos elegyadszorpciós többletet ($n_i^\sigma$) az alábbi definícióegyenlet alapján számítottuk [5].

$$n_i^\sigma = n_0(x_{i,0} - x_i) = n_0 \Delta x_i, \qquad (i = 1, 2 \ldots) \qquad (1)$$

ahol $n_0$ a folyadékelegy teljes mennyisége az adszorbens tömegegységére vonatkoztatva (pl. mmol g$^{-1}$), $x_{i,0}$ az i-edik komponens móltörtje az adszorpció előtt, $x_i$ pedig az egyensúlyi homogén folyadékfázisban. Az (1) egyenlet szerint számított $n_i^\sigma = f(x_i)$ adszorpciós többletizotermák, melyeket az általunk vizsgált rendszerekre kaptunk a *Schay—Nagy*-féle izotermaosztályozás szerint [5] az I., II. és IV. alaptípusba sorolhatók. Az $n_i^\sigma = f(x_i)$ többletizoterma fizikai tartalmát biner elegyek tisztán fizikai adszorpciója esetén a következő anyagmérleg szemlélteti:

$$n_0 x_{1,0} = n_1^s + (n_0 - n^s) x_1 \qquad (2)$$

Az anyagmérlegből minden feltételezéstől mentesen kapjuk az

$$n_0(x_{1,0} - x_1) = n_1^\sigma = n_1^s - n^s x_1 = n^s(x_1^s - x_1) \qquad (3)$$

*Ostwald-de Izaguirre*-egyenletet, ahol $n^s = n_1^s + n_2^s$ a határfelületi fázis anyagtartalma (pl. mmol $g^{-1}$) és $(x_1^s = n_1^s)n^s$ a határfelületi fázis móltörtje. A (3) egyenlet szerint az $n_1^\sigma = f(x_1)$ többletizoterma tehát az $n_1^s = f(x_1)$, illetve $n_2^s = f(x_1)$ ún. „egyedi" izotermák kombinációjából adódik (5, 9, 10].

Az I. típusú többletizotermákból az ún. „lineáris egyéni izoterma" módszert alkalmazva [5,8] határoztuk meg a tiszta komponensre vonatkoztatott adszorpciós kapacitást ($n_{1,0}^s$) az ún. reletív $n_1^\sigma(x_2 = f(x_1)$ többletizotermareprezentációból.

A II. típusú többletizotermából kétféle módszerrel határoztuk meg az adszorpciós kapacitást. Az egyik a *Schay—Nagy*-féle grafikus extrapolációs módszer [5], a másik az általánosított *Everett—Klinkenberg*-módszer [8, 9], ahol a felületi többletet $x_1x_2/n_1^\sigma$ formában ábrázoljuk $x_1$ függvényében. Mindkét módszerrel meghatározott adszorpciós kapacitások igen jó egyezést adnak [8,9].

A IV. típusú többletizotermáknál a grafikus extrapolációs módszert tudtuk megbízhatóan alkalmazni, mivel az izotermák közbülső szakasza széles tartományban gyakorlatilag lineárisnak adódott. Ezzel a módszerrel meghatároztuk a határfelületi fázis anyagtartalmát ($n^s = n_1^s + n_2^s$) és a tiszta komponensre vonatkoztatott adszorpciós kapacitást ($n_{1,0}^s$). Az adszorpciós kapacitások és a moláris felületigények ismeretében kiszámítottuk az adszorbensek ekvivalens fajlagos felületét ($a_{ekv.}^s$) [11—13]. Az elegykomponensek móltérfogatokból számított felületigényei a következők:

metanol: 95 $m^2$ $mmol^{-1}$ benzol: 180 $m^2$ $mmol^{-1}$
etanol: 120 $m^2$ $mmol^{-1}$ n-heptán: 256 $m^2$ $mmol^{-1}$
n-propanol: 160 $m^2$ $mmol^{-1}$.

## Eredmények és értékelésük

### *A kaolinit és organofil származékai*

A hexadecil-piridinium kationokkal három különböző organofilitású HDP-kaolinit mintát állítottunk elő. Az 1. táblázat adatai szerint az 1 : 1 arányú víz-izopropanol eleggyel történő extrakció hatására a kaolinit felületén kötődött HDP-kationok mennyisége kismértékben csökken. Az extrakció azért szükséges, mert az eredeti mintáról deszorbeálódó tenzid szennyezi az elegyadszorpciós mérés során az egyensúlyi folyadékelegyet, ami zavarja az adszorpciós többlet meghatározását. Az extrahált mintáknál viszont a tiszta elegykomponensekben nem mutatható ki szennyeződés és így már meghatározható az elegyadszorpciós többletizoterma. A röntgendiffrakciós vizsgálatok szerint

**1. táblázat**

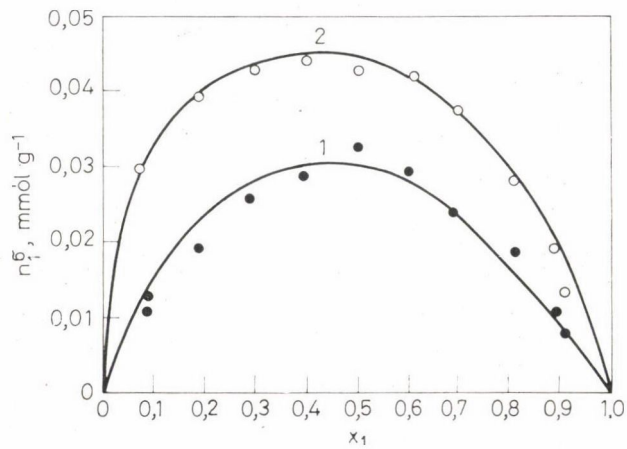
*Az organofil kaolinitek jellemző adatai**

| Adszorbens | Eredeti minta | Extrahált minta | |
|---|---|---|---|
| | HDP-kation mmol $g^{-1}$ | HDP-kation mmol $g^{-1}$ | $a_{B.E.T.}^{s}$ $m^2\ g^{-1}$ |
| kaolinit | 0 | 0 | 21,2 |
| HDP-kaolinit I. | 0,0240 | 0,0238 | — |
| HDP-kaolinit II. | 0,0360 | 0,0350 | 24,0 |
| HDP-kaolinit III. | 0,0480 | 0,0437 | 24,2 |

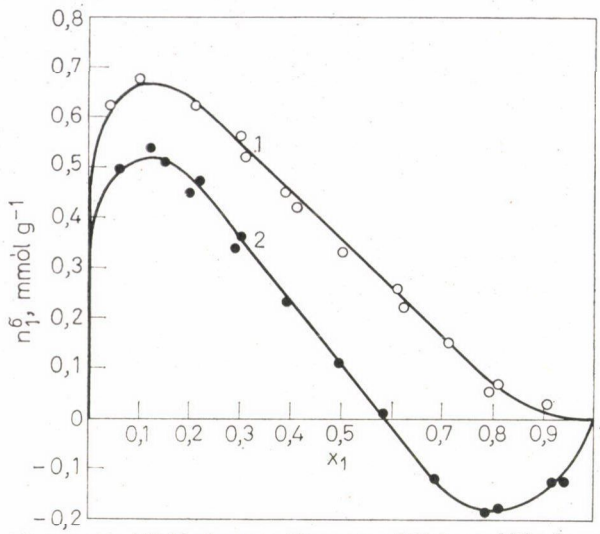
* A röntgenadatok szerint a bázislaptávolság minden mintánál $d_{001} = 0{,}715$ nm.

a módosított felületű minták jellemző reflexiói teljesen azonosak az eredeti hidrofil kaolinit reflexióival, ami azt jelenti, hogy a HDP-kationok nem épülnek be a rétegközti térbe, hanem kizárólag a kaolinit kristályok külső felületén adszorbeálódnak. Ennek oka az, hogy a kaolinit nemduzzadó agyagásvány, és a rétegeket összetartó hidrogénkötések a vizes közegből történő tenzidadszorpció következtében sem szakadhatnak fel.

A kaoliniten és az organofil kaoliniten a benzol-n-heptán elegyekkel meghatározott többletizotermák az 1. ábrán láthatók. Az adszorpciós kapacitásokat az ún. I. izotermatípus esetén alkalmazott „lineáris egyéni izoterma"-módszerrel határoztuk meg. Az adszorpciós kapacitásokból számított ekvivalens fajlagos felületek (2. táblázat) jó egyezést mutatnak a nitrogénadszorpcióval meghatározott B. E. T.-felületekkel. Az eredeti kaolinitminta és az organokomplex között nincs lényeges különbség. Mindezek alapján arra következtethetünk, hogy az elegykomponensek adszorpciója a külső felületeken történik, még az organofil terméknél sem történik interlamelláris adszorpció.




*1. ábra.* Az elegyadszorpciós többletizotermák benzol(1)-n-heptán(2) elegyekben; 1. kaolinit, 2. HDP-kaolinit III. adszorbenseken



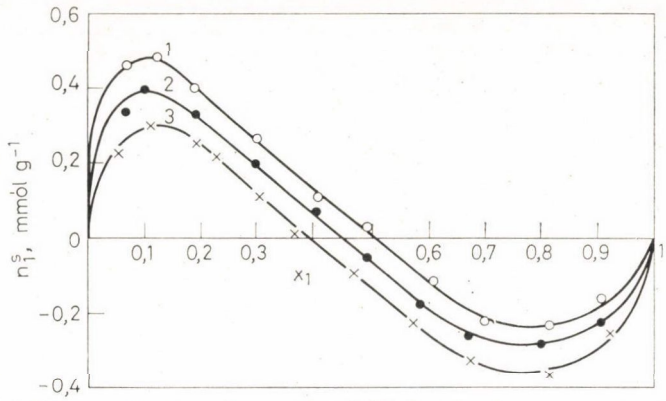

*2. ábra.* Az elegyadszorpciós többletizotermák metanol(1)-benzol(2) elegyekben; 1. kaolinit 2. metanollal kezelt kaolinit adszorbenseken

**2. táblázat**

*Az adszorpciós többletizotermák analízisének eredményei kaoliniten és* HDP-*kaolinit származékokon*

| Adszorbens | $n_1^s$ | $n_2^s$ | $n_{1,0}^s$ | $a_{\text{ekv.}}^s$ | $x_1^a$ | Izoterma típus |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | mmol g$^{-1}$ | | | m$^2$ g$^{-1}$ | | |
| elegy: benzol (1) — n-heptán (2) | | | | | | |
| kaolinit | — | — | 0,12 | 21 | — | I. |
| HDP-kaolinit III. | — | — | 0,16 | 28 | — | I. |
| elegy: metanol (1) — benzol (2) | | | | | | |
| kaolinit | 0,81 | 0,13 | 1,05 | 100 | — | II—III. |
| kaolinit (metanollal extrahált) | 0,73 | 0,52 | 1,70 | 162 | 0,59 | IV. |
| HDP-kaolinit I. | 0,64 | 0,59 | 1,77 | 168 | 0,52 | IV. |
| HDP-kaolinit II. | 0,60 | 0,65 | 1,83 | 174 | 0,46 | IV. |
| HDP-kaolinit III. | 0,56 | 0,70 | 2,07 | 196 | 0,40 | IV. |

A dializált kaoliniten metanol-benzol elegypárral meghatározott többletizoterma a II. és III. típus közötti átmenetet mutatja. A II. típusú izotermákra jellemző, hogy az egyik komponens preferáltan adszorbeálódik az adszorbens felületén, ez jelen esetben a metanol. Ha kaolinitet előzetesen 50 órán át metanollal Soxhlet-készülékben kezeljük, a többletizoterma menete megváltozik és a IV. típust kapjuk (2. ábra). Ez a változás arra utal, hogy a határfelületi fázisban a metanol mellett a benzol adszorpciója is számottevő. A 2. táblázat adatai-




*3. ábra.* Metanol(1)-benzol(2) elegyadszorpciós többletizotermák organofil kaolinit származékokon; 1. HDP-kaolinit I., 2. HDP-kaolinit II., 3. HDP-kaolinit III.

ból kiderül, hogy az adszorpciós kapacitások ebben az esetben lényegesen nagyobbak, mint a benzol-n-heptán elegypár esetében. A metanolos előkezelés hatásának magyarázatánál abból kell kiindulni, hogy a kaolinitrétegrács egyik felét Al—OH-csoportok, az éleket pedig Si—OH-csoportok alkotják és ezek a felületi OH-csoportok az 50 órás kezelés alatt észtereződési reakcióra képesek [8, 10]. Egy ilyen kemiszorpciós effektus egyrészt a kaolinit tömör hidrogénhidas szerkezetének „lazulását" és a rétegek egymáson való elcsúszását eredményezheti (a tiszta komponensre számított elegyadszorpciós kapacitás 1,05-ről 1,70 mmol g$^{-1}$-re emelkedik), másrészt a felületi reakció miatt a lamellák kismértékben apolárissá válhatnak, mely kedvező lehet a benzol adszorpciójára nézve.

Az organofil kaolinit származékoknál szintén IV. típusú többletizotermák adódnak és jól tükrözik az organikus kationnal történő felületmódosítás hatását (3. ábra). A három különböző organofilitású terméknél az adszorpciós azeotróp összetétel, $x_1^a$ a felületmódosítás mértékének növekedésével az egyre kisebb metanol móltörtek felé tolódik (2. táblázat). A módosított kaolinitminták ekvivalens fajlagos felülete a metanol-benzol elegyekben 160 . . . 190 m$^2$ g$^{-1}$ között változik. Ez a nagyság a benzol-n-heptán elegyekhez viszonyítva azt jelenti, hogy a metanol preferált szorpciója miatt a kaolinit csak kismértékben dezaggregálódhat. A teljes dezaggregációnak megfelelő fajlagos felület egyébként kaolinit esetén 1070 m$^2$ g$^{-1}$, ami az elemi cella paramétereiből számítható.

### *A montmorillonit és organofil származékai*

A montmorillonit organofilizálásakor a HDP-kationok beépülnek a szilikátrétegek közé. A szilikátréteg tenzidréteg egységek periódikusan ismétlődnek, vastagságuk — az ún. $d_{001}$-reflexiók — röntgendiffrakciós módszerrel meg-

határozható. A bázislap-reflexiók nagyságából így a rétegközti térben levő alkilláncok elrendeződésére tudunk következtetni [14—16]. Ha a rétegközti térbe egy alkilláncréteg épül be, a szilikátréteg és az alkillánc vastagságából számított bázislaptávolság 1,40 ± 0,2 nm, ha kétréteges az elrendeződés, 1,86 ± ± 0,02 nm $d_{001}$ értéke [8, 9].

**3. táblázat**

*Az organofil montmorillonitok jellemző adatai*

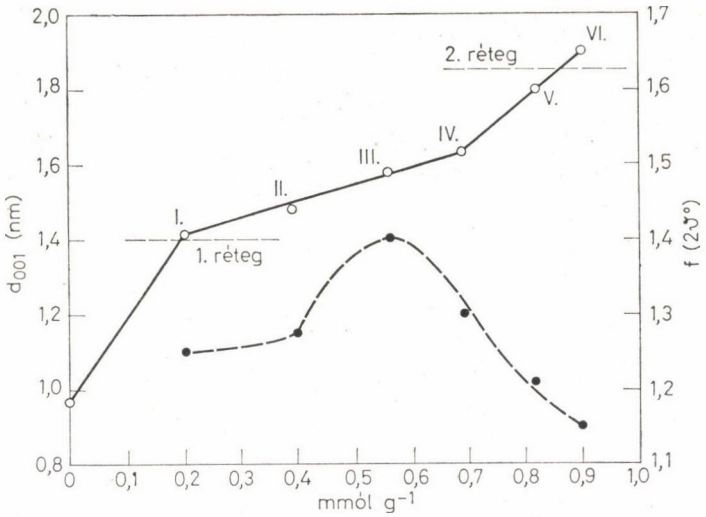
| Adszorbens | Eredeti minta | | Extrahált minta | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | HDP-kation mmol $g^{-1}$ | $d_{001}$ nm | HDP-kation mmol $g^{-1}$ | $d_{001}$ nm | $a^{s}_{B.E.T.}$ $m^2 g^{-1}$ |
| montmorillonit | 0 | 0,98 | 0 | 0,98 | 52,3 |
| HDP-montm. I. | 0,200 | 1,42 | 0,200 | 1,40 | 32,5 |
| HDP-montm. II. | 0,400 | 1,46 | 0,397 | 1,45 | 24,9 |
| HDP-montm. III. | 0,558 | 1,59 | 0,555 | 1,58 | 20,3 |
| HDP-montm. IV. | 0,698 | 1,90 | 0,683 | 1,68 | — |
| HDP-montm. V. | 0,838 | 1,92 | 0,812 | 1,82 | — |
| HDP-montm. VI. | 0,965 | 2,05 | 0,900 | 1,88 | 14,1 |

A 3. táblázat adataiból láthatjuk, hogy az előzetesen nem extrahált, eredeti mintáknál a bázislaptávolságok minden esetben nagyobbak, mint az extraháltaknál, mivel a rétegközti térben még kismennyiségű molekulárisan adszorbeálódott tenzid van jelen. Az 50 órás extrahálás után azonban csak az ioncsere-adszorpcióval kicserélt HDP-kationok maradnak a rétegközti térben, további extrakció sem tenziddeszorpciót, sem bázislaptávolság-csökkenést nem eredményez.

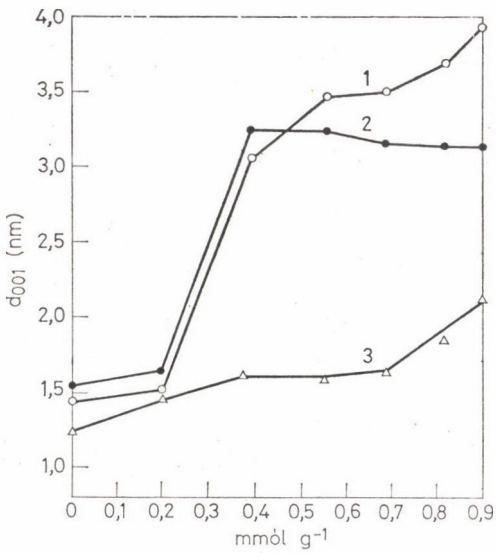
Az extrahált minták bázislap-reflexióit vizsgálva megállapíthatjuk, hogy a HDP-montmorillonit I. mintánál még egymolekulás alkilláncréteg alakult ki a lamellák között, majd a teljes ioncsere-kapacitásnak megfelelő telítési érték felé haladva fokozatosan bimolekulás tenzidréteg épül ki a rétegközti térben.

A 4. ábra jól szemlélteti, hogy a közepes organofilitású származékok szerkezete tehát nem egységes, mivel az organofilizálás során az egy- és kétréteges szerkezet kialakulására is lehetőség van. Ez az kevert szerkezet egyébként a $d_{001}$-reflexiók kiszélesedését okozza, ami azt jelenti, hogy a diffraktometriás felvételeken meghatározott félérték-szélességek ($2\vartheta$-ban kifejezve) a közepes organofilitású mintáknál maximumot mutatnak (4. ábra).

A különböző organofilitású montmorillonitszármazékok metanollal, benzollal és n-heptánnal készített tömény szuszpenzióinak bázislap-reflexióit az 5. ábra mutatja. A metanolban és benzolban szuszpendált organokomplexek duzzadása ugrásszerű változást mutat az organofilitás növelésével. A duzzadásban mutatkozó ugrásszerű változás természetesen az organokomplexek szerkezetében meglevő különbségekkel hozható összefüggésbe. Így a 0,20 mmol $g^{-1}$




*4. ábra.* A bázislaptávolság változása az organofilitással az extrahált HDP-montmorillonitoknál




*5. ábra.* A bázislaptávolság változása az organofilitással; 1. benzolban, 2. metanolban, 3. n-heptánban szuszpendált organokomplexeknél

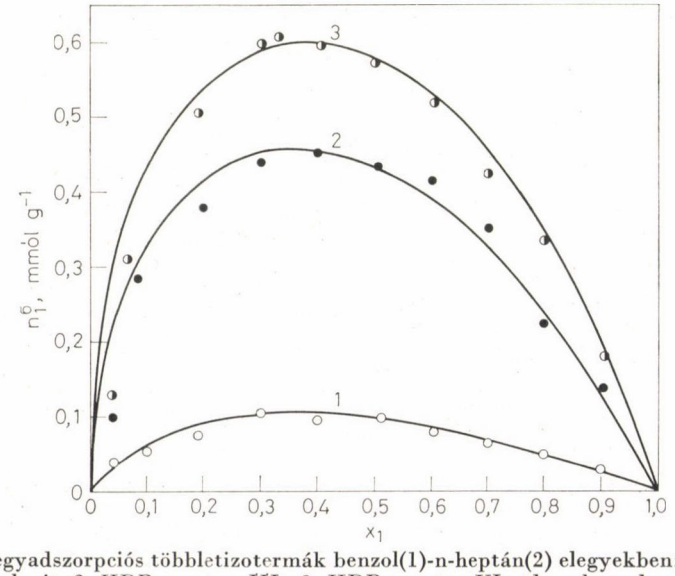
organofilitású HDP-montmorillonit I. mintánál, amelynél egymolekulás vastagságú alkilláncréteg alakult ki, a metanol és a benzol is a rétegközti térben levő — a HDP-kationok által ki nem töltött — szabad térfogatelemeket foglalja el. Az alkilláncok mennyiségének növekedése során a rétegközti térben azonban egyre nagyobb arányban jelentkeznek a bimolekulás alkilláncrétegek, ami már

jelentős duzzadást eredményez a metanol, illetve a benzol interlamelláris adszorpciója következtében. Az n-heptán duzzasztó hatása lényegesen kisebb mértékű, és csak a teljes bimolekulás réteg kialakulásánál mutatkozik egy kismérvű bázislaptávolság-növekedés.

Miután a röntgenadatok egyértelműen bizonyítják, hogy az organofil montmorillonitoknál a metanol, a benzol és az n-heptán behatol az interlamelláris térbe, vizsgáljuk meg, hogy a nevezett komponensek elegyei hogyan adszorbeálódnak az organokomplexeken.

A benzol-n-heptán elegyek adszorpciós többletizotermái a 6. ábrán láthatók, melyek a Schay—Nagy-féle osztályozás szerint az I. izotermatípushoz tartoznak. A montmorillonitra kapott adszorpciós kapacitás egy nagyságrenddel kisebb, mint az organokomplexeké, és ennek megfelelően az ekvivalens fajlagos felületek között is nagyságrendi különbség van (4. táblázat). A montmorillonit esetében az elegyadszorpcióból számított fajlagos felület jól egyezik a B. E. T.-felülettel, amiből arra következtethetünk, hogy benzol-n-heptán elegyekben a tiszta montmorillonit esetében nincs interlamelláris folyadékszorpció, a benzol adszorpciója a montmorillonit külső felületén történik. Ennek feltétele azonban a montmorillonit alapos víztelenítése. Ezeknél a kísérleteknél a szárítást vákuumban 1,33 Pa nyomáson 393 K hőmérsékleten 48 órán át végeztük. Így a benzolban és a n-heptánban meghatározott bázislaptávolság azonos a szárított montmorillonitra kapott értékkel (0,98 nm).

Ha a montmorillonit felületét HDP-kationokkal borítjuk, akkor a benzol-n-heptán elegyekben a komponensek adszorpciója már a belső felületeken is




*6. ábra.* Az elegyadszorpciós többletizotermák benzol(1)-n-heptán(2) elegyekben; 1. montmorillonit, 2. HDP-montm. III., 3. HDP-montm. VI. adszorbenseken

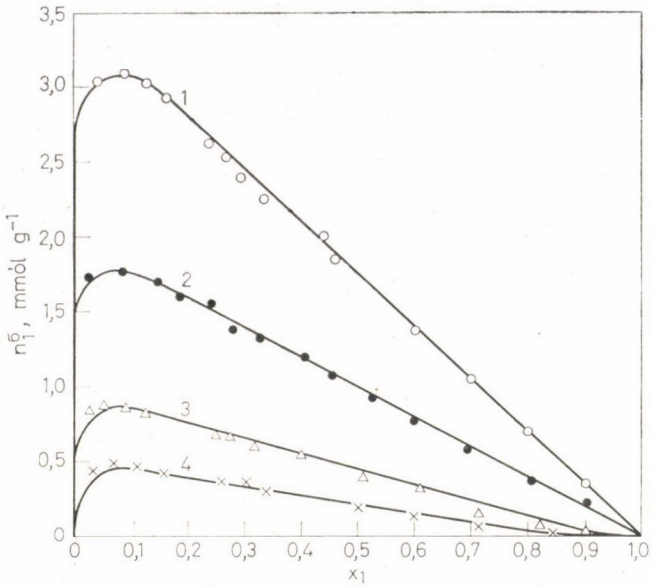
végbemegy, ami az organokomplex részleges duzzadását és dezaggregációját eredményezi. A HDP-montm. III. és VI. minta adszorpciós kapacitása közötti különbség oka az, hogy a III. minta kevésbé organofil, és ezért a rétegközti térbe az elegykomponensek nehezebben tudnak behatolni, mint a HDP-kationokkal telített VI. mintánál (4. táblázat).

**4. táblázat**

*Az adszorpciós többletizotermák analízisének eredményei montmorilloniton és* HDP-*montmorillonit származékokon*

| Adszorbens | $n_1^s$ | $n_2^s$ | $n_{1,0}^s$ | $a_{ekv.}^s$ | $x_1^a$ | Izoterma típus |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | mmol $g^{-1}$ | | | $m^2\ g^{-1}$ | | |
| elegy: benzol (1) — n-heptán (2) | | | | | | |
| montmorillonit | — | — | 0,30 | 54 | — | I. |
| HDP-montm. III. | — | — | 2,34 | 422 | — | I. |
| HDP-montm. VI. | — | — | 3,23 | 581 | — | I. |
| elegy: metanol (1) — benzol (2) | | | | | | |
| montmorillonit | 3,44 | — | 3,44 | 327 | — | II. |
| montmorillonit (50% víz-i--prop. eleggyel extr.) | 3,40 | — | 3,40 | 323 | — | II. |
| montmorillonit (metanollal extr.) | 3,40 | — | 3,40 | 323 | — | V. |
| HDP-montm. I. | 3,20 | 0,80 | 4,72 | 448 | 0,80 | IV. |
| HDP-montm. II. | 2,39 | 1,74 | 5,69 | 541 | 0,59 | IV. |
| HDP-montm. III. | 2,21 | 2,37 | 6,69 | 635 | 0,47 | IV. |
| HDP-montm. IV. | 2,13 | 2,95 | 7,72 | 733 | 0,42 | IV. |
| HDP-montm. V. | 1,98 | 3,20 | 8,04 | 764 | 0,37 | IV. |
| HDP-montm. VI. | 1,53 | 3,51 | 8,19 | 778 | 0,30 | IV. |

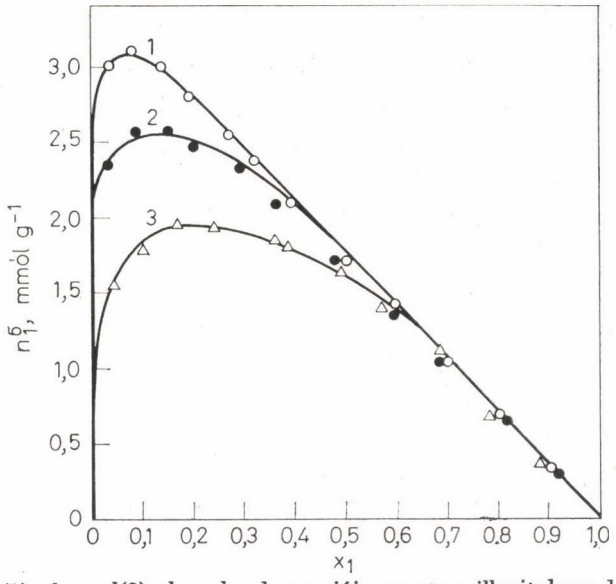
A montmorilloniton tanulmányoztuk a különböző szénatomszámú alkohol-benzol elegyek adszorpcióját (7. ábra). Mivel a többletizotermák a II. típushoz tartoznak, az alkoholok preferáltan adszorbeálódnak a montmorillonit felületén. Az adszorpciós kapacitások azonban lényegesen nagyobbak, mint a benzol-n-heptán többletizotermákból számított $n_{1,0}^s$-értékek, tehát az alkoholok — a rétegek közötti adhéziós erőket legyőzve — már behatolnak az interlamelláris térbe. A tiszta metanolban meghatározott $d_{00L} = 1{,}59$ nm. Az alkoholok szénatomszámának növekedésével az adszorpciós kapacitás csökken, tehát az interlamelláris adszorpció visszaszorul (7. ábra). Ez arra utal, hogy a nagyobb méretű alkoholmolekulák feltehetően sztérikus okok miatt egyre nehezebben tudnak behatolni a montmorillonitlemezek közé. Ezt a röntgenfelvételek is bizonyítják: n-propanolban és n-butanolban készített felvételeken a bázislap-reflexiók diffúzabbak lesznek és $d_{00L}$ értéke a metanolhoz és etanolhoz viszonyítva csökken.



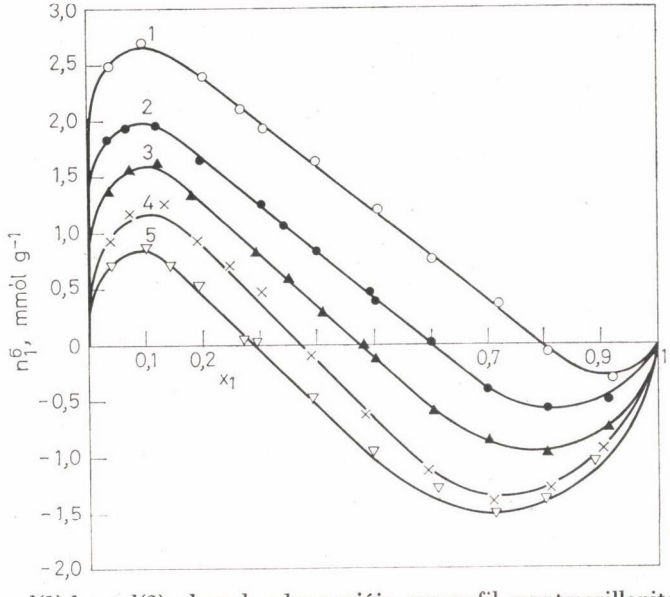

7. *ábra.* Az elegyadszorpciós többletizotermák alkohol(1)-benzol(2) elegyekben montmorillonit-on; 1. metanol, 2. etanol, 3. n-propanol, 4. n-butanol

Mivel az alkoholok preferenciálisan adszorbeálódnak a montmorillonit felületén, megvizsgáltuk azt, hogy az alkoholokkal történt felületi kezelés módosítja-e a többletizotermák menetét. Az eredmények azt mutatják, hogy metanol-benzol elegyben a metanol preferenciális adszorpciója csökken az alkoholos előkezelés hatására (8. ábra, 4. táblázat), de a többletizoterma továbbra is II. típusú. A felületkezelés tehát nem okozott olyan lényeges változást, mint a kaolinit esetében (lásd 2. ábra). A kaolinithez hasonlóan az alkoholos kezelés itt is kemiszorpciót eredményez, azonban az észtereződési reakcióra képes hidroxidcsoportok a montmorillonitnál csak az éleken (prizmafelületeken) találhatók. Ezért ebben az esetben a II. típusú többletizoterma nem megy át a IV. típusba, hanem kezdeti szakaszán ($x_1 = 0 \ldots 0{,}3$) a szelektív szorpcióra jellemző szeparációs faktor értéke kisebb [8, 9].

A különböző organofilitású HDP-montmorillonitokon meghatározott metanol-benzol elegyadszorpciós többletizotermákat a 9. ábrán mutatjuk be. A HDP-kationokkal történő felületmódosítás hatására az adszorbens szelektív folyadékszorpciós tulajdonsága jelentősen változik, de minden esetben IV. típusú többletizotermát kapunk. Az eredmények azt mutatják, hogy az adszorbens organofilitásának növekedésével a metanol pozitív adszorpciója ($n_1^s$) csökken, ugyanakkor a benzol ($n_2^s$) egyre nagyobb mértékben adszorbeálódik (4. táblázat, $n_1^s$- és $n_2^s$-értékek). Ennek megfelelően az organofilitás növekedtével az adszorpciós azeotróp összetétel az egyre kisebb metanol móltörtek felé tolódik




*8. ábra.* Metanol(1)—benzol(2) elegyek adszorpciója montmorillonitokon; 1. eredeti, 2. 50% víz-i-propanol eleggyel kezelt, 3. metanollal kezelt montmorillonit




*9. ábra.* Metanol(1)-benzol(2) elegyek adszorpciója organofil montmorillonitokon; 1. HDP-montm. I., 2. HDP-montm. II., 3. HDP-montm. III., 4. HDP-montm. V., 5. HDP-montm. VI.

el. Így feltételezhetjük, hogy a metanol a HDP-ionok által nem borított poláris szilikátfelület-részeken adszorbeálódik, ugyanakkor a benzol az organofilizált apoláris felületen kötődik meg.

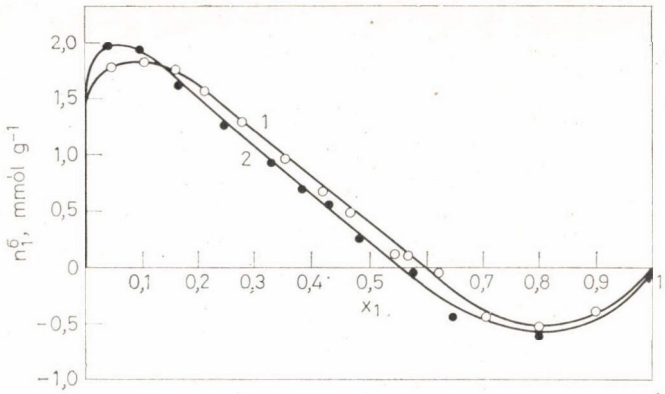
A HDP-montmorillonitokon (I—VI.) a metanol-benzol többletizotermák igen széles tartományban gyakorlatilag lineárisnak tekinthetők, ezért minden esetben megbízhatóan tudtuk alkalmazni az adszorpciós kapacitás meghatározására a grafikus extrapolációs módszert. A 4. táblázat eredményei szerint az adszorpciós kapacitások növekednek az organofilitás mértékével, tehát az organokomplex annál jobban hajlamos duzzadásra és dezaggregációra, minél nagyobb a rétegközti térben levő HDP-kationok mennyisége. A nagyobb organofilitású minták (V—VI.) ekvivalens fajlagos felülete 764 . . . 778 $m^2 g^{-1}$. A montmorillonit kristályszerkezetéből (elemi cellájának paramétereiből) számított fajlagos bázislapfelület 774 $m^2 g^{-1}$. Ez a jó egyezés arra utal, hogy metanol-benzol elegyekben a bimolekulás alkillánc-orientációval rendelkező organokomplex olyan jól duzzad, hogy lehetővé válik a belső felületek teljes feltárulása és így megvalósulhat az anyag teljes dezaggregációja is. Az elegyadszorpciós mérések alapján megállapíthatjuk, hogy az adszorpciós kapacitással az organokomplexek dezaggregációjának mértéke kvantitatíve jellemezhető.

### *A szelektív folyadékszorpciót befolyásoló tényezők*

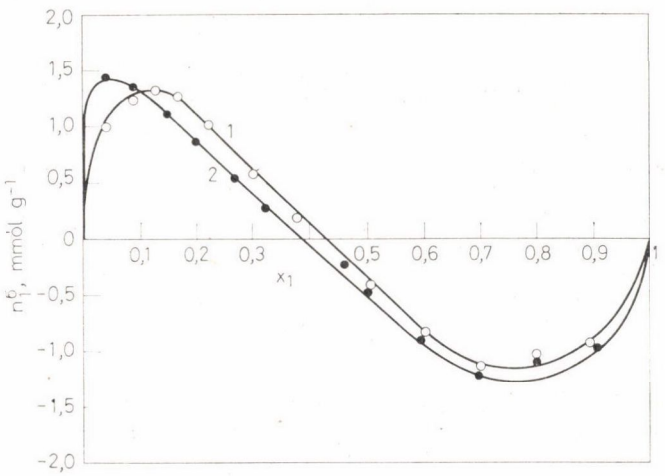
Elegyadszorpciós vizsgálatainkból megállapítható, hogy az alkohol-benzol elegyek adszorpciója esetén a poláris szilikátfelületen az alkoholok preferáltan adszorbeálódnak, vagyis II. típusú többletizotermák adódnak. Ha az agyagásványok felületét alkoholos előkezeléssel kismértékben módosítjuk, az izotermák alakja megváltozik. A felületmódosítás még kifejezettebben mutatkozik, amikor a HDP-kationok ioncsereadszorpciója révén tetszőleges mozaikszerkezetű — felületi heterogenitású — organokomplexeket állítunk elő.

Megvizsgáltuk azt is, hogy azonos menetű többletizotermákat kapunk-e abban az esetben, ha olyan organokomplex-keverékeket állítunk elő montmorillonitból és a maximális organofilitású organokomplexből (HDP-montm. VI.), melyek az eredeti II. és IV. mintának megfelelő mennyiségű HDP-kationt tartalmaznak (10., 11. ábrák). Az eredeti és a keverékadszorbensre kapott többletizotermák összehasonlításából látszik, hogy az izotermák lefutása közel azonos, de az elegykomponensek adszorpciója még preferáltabb a keverékmintákon. A két többletizoterma menetében mutatkozó különbség így a keverékadszorbens nagyobb felületi heterogenitására utal.

Az n-alkilpiridinium-montmorillonit származékoknál megvizsgáltuk azt is, hogy azonos mértékű ioncserét végrehajtva az alkillánc hossza hogyan befolyásolja a szelektív folyadékszorpciót. Így olyan tetradecil-, hexadecil-, oktadecil-piridinium-montmorillonit komplexeket állítottunk elő, amelyeknél a kationcsere mértéke mindhárom terméknél 0,81 mmol $g^{-1}$. A metanol-benzol




*10. ábra.* Az elegyadszorpciós többletizotermák összehasonlítása metanol(1)-benzol(2) elegyekben; 1. HDP-montm. II., 2. HDP-montm. II. keverék adszorbenseken



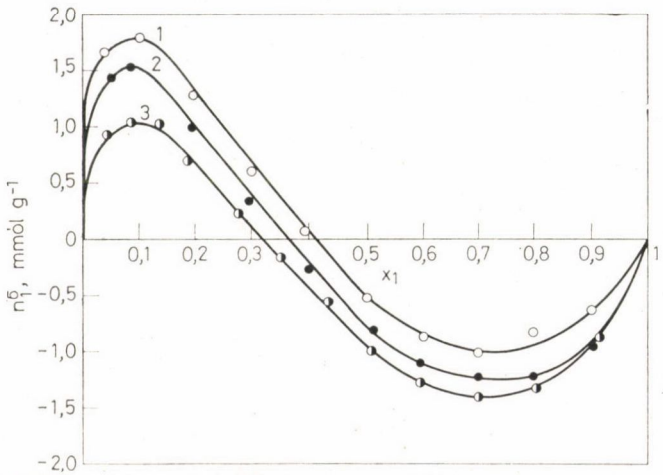

*11. ábra.* Az elegyadszorpciós többletizotermák összehasonlítása metanol(1)-benzol(2) elegyekben:1. HDP-montm. IV., 2. HDP-montm. IV. keverék adszorbenseken

elegyekkel meghatározott többletizotermák a 12. ábrán láthatók. Az izotermák menete jól tükrözi az alkillánc hosszának változásából adódó különbségeket. Az adszorpciós azeotróp összetétel a felületi borítottság (az alkillánc hosszának) növekedésével itt is eltolódik. Így a felületmódosítás nemcsak a különböző mértékben végrehajtott kationcserével szabályozható, hanem a kationos tenzid szánatomszámának változtatásával is.

A többletizoterma menetét, illetve típusát meghatározó elegyadszorpciós egyensúlyi diagramot $x_1^s = f(x_1)$ a *Schay—Nagy*-féle adszorpciós termodinamika alapján [5] a következő egyenlettel adhatjuk meg:

$$x_1^s = \frac{x_1}{\frac{1}{K'}\frac{f_2 f_1^s}{f_1 f_2^s}(1 - x_1) + x_1}, \qquad (4)$$

ahol $f_1$ és $f_2$ a homogén folyadékfázis, $f_1^s$ és $f_2^s$ a határfelületi fázis aktivitási koefficiense és $K' = e^{(\eta_1 - \eta_2)}/RT$ a komponensek moláris adszorpciós potenciálkülönbségére jellemző állandó. A (4) egyenletből kitűnik, hogy az izoterma típusát egy adott adszorbensnél a folyadékelegy tulajdonságai határozzák meg. A továbbiakban azt vizsgáljuk meg, hogy adott folyadékpár esetén — jelen esetben a metanol-benzol — a felületmódosítás hogyan változtatja az egyensúlyi diagramot, vagyis milyen kapcsolat teremthető K' és a felületmódosítás között.




*12. ábra.* Az alkillánc méretének befolyása az elegyadszorpcióra; 1. tetradecil-piridinium-montm., 2. hexadecil-piridinium-montm., 3. oktadecil-piridinium-montm. Elegy: metanol(1)-benzol(2)

Az aktivitásokat bevezetve — $a_1 = f_1 x_1$, illetve $a_2 = f_2 x_2$ — és ha a határfelületi fázis aktivitási koefficiensei kompenzálják egymást, tehát $f_1^s/f_2^s \approx 1$, a (4) egyenletből K'-re kapjuk

$$K' = \frac{x_1^s x_2 f_2}{x_2^s x_1 f_1} = \frac{x_1^s a_2}{(1 - x_1^s) a_1} \tag{5}$$

Számítsuk ki K' értékét annál az $x_1$ egyensúlyi összetételnél, ahol $a_2/a_1 = 1$. Metanol-benzol elegypár esetén ez az összetétel $x_1 = 0{,}68$. Mivel $x_1^s = n_1^s/n^s$ és $1 - x_1^s = n_2^s/n^s$, az (5) egyenlet a következő formában írható fel:

$$K'_{(x_1=0{,}68)} = \frac{x_1^s}{1 - x_1^s} = \frac{n_1^s}{n_2^s} = K^* \tag{6}$$

Az adszorbenst teljesen borító egymolekulás rétegre a következő egyenlet írható fel *Williams* nyomán [7]:

$$n_1^s a_{m,1} + n_2^s a_{m,2} = a_{ekv.}^s, \tag{7}$$

ahol $a_{m,1}$ és $a_{m,2}$ a komponensek moláris felületigénye és $a_{ekv.}^s$ az ún. ekvivalens fajlagos felület.

Az organofil agyagásványokon végzett elegyadszorpciós vizsgálataink során bebizonyosodott, hogy az apoláris komponens az organofilizált felületrészeken adszorbeálódik és a poláris komponens a szabadon maradt szilikátfelület-részeken kötődik meg [17, 18]. Ennek megfelelően a (7) egyenlet első tagja a poláris komponens által elfoglalt felületrész nagyságát, második tagja pedig az apoláris felületrész nagyságát jelenti. A (7) egyenletet $a^s_{ekv.}$-vel osztva:

$$\frac{n^s_1 a_{m,1}}{a^s_{ekv.}} = \Theta_1 \quad \text{és} \quad \frac{n^s_2 a_{m,2}}{a^s_{ekv.}} = \Theta_2 \tag{8}$$

azaz

$$\Theta_1 + \Theta_2 = 1, \tag{9}$$

ahol $\Theta_1$ a poláris (hidrofil) és $\Theta_2$ az apoláris (hidrofób) felülethányadot jelenti. Így a (6) és (8) egyenletekből kapjuk, hogy

$$K^* = \frac{\Theta_1 \beta}{1 - \Theta_1} = \frac{(1 - \Theta_2)\beta}{\Theta_2}, \tag{10}$$

ahol $\beta$ a felületigények hányadosa, $\beta = \dfrac{a_{m,2}}{a_{m,1}}$.

Behelyettesítve $K^*$ értékét az (5) egyenletbe és $x^s_1$ értékét kifejezve az

$$x^s_1 = \frac{x_1}{\dfrac{\Theta_2}{(1 - \Theta_2)\beta}\,\dfrac{f_2}{f_1}(1 - x_1) + x_1} \tag{11}$$

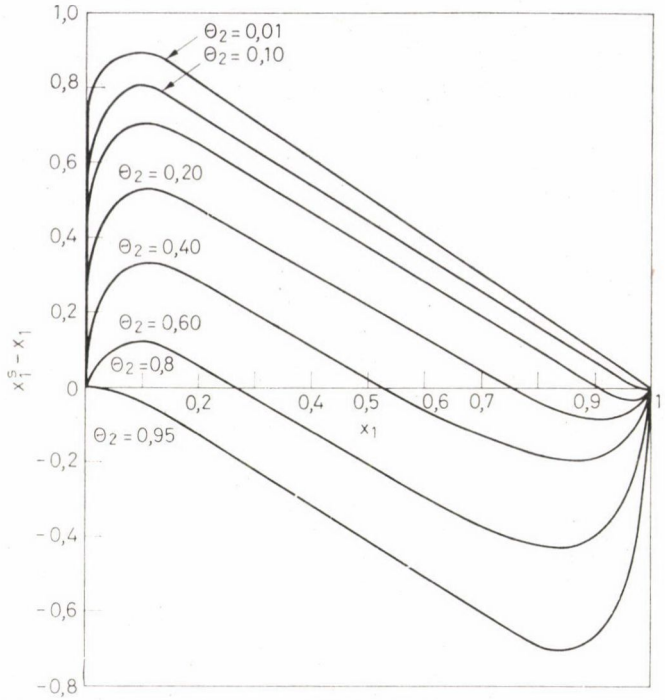
egyenlettel számíthatjuk az egyensúlyi diagramot. A fenti egyenlet szerint számított 13. ábrán látható ún. modellizotermák jól szemléltetik, hogy a különböző $\Theta_2$ értékekhez metanol-benzol elegypár esetén milyen lefutású függvények rendelhetők. A 13. ábrából kitűnik, hogy az apoláris felülethányad ($\Theta_2$) növekedésével a II. típusú többletizoterma IV. típusba megy át és az adszorpciós azeotróp összetétel eltolódik. A modellizotermákat és a kísérletileg meghatározott többletizotermákat összevetve megállapíthatjuk, hogy a felületmódosítás (alkoholos kezelés, ill. organofilizálás) adott folyadékelegy esetén alapvetően befolyásolja a szelektív folyadékszorpciót [17–19].

Az adszorpciós azeotróp összetételt ($x^a_1$) is kapcsolatba hozhatjuk $\Theta_2$ értékével, ugyanis az azeotróp összetételnél a fajlagos elegyadszorpciós többlet:

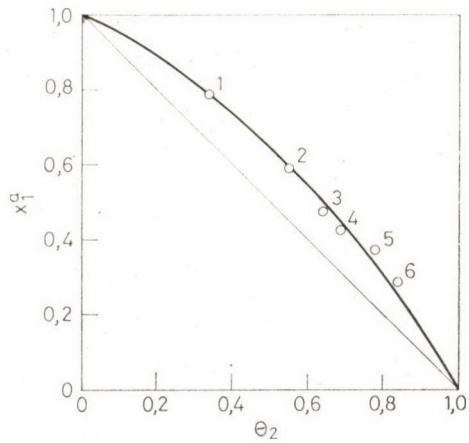
$$n^{\sigma,a}_1 = n^s(x^s_1 - x^a_1) = 0, \quad \text{így} \quad x^s_1 = x^a_1 \tag{12}$$

Tehát a (6) és (10) egyenlet alapján felírhatjuk, hogy

$$x^a_1 = \frac{K^*}{1 + K^*} = \frac{\Theta_1 \beta}{\Theta_2 + \Theta_1 \beta} \tag{13}$$




*13. ábra.* A felületmódosítás hatása a modell-többlet-izotermák menetére. Számítás a (11) egyenlet alapján. Elegy: metanol(1)-benzol(2)




*14. ábra.* Az adszorpciós azeotóp összetétel változása a felületmódosítással metanol(1)-benzol(2) elegyekben (13. egyenlet). 1...6-ig jelölt pontok a kísérleti $x_1^a$-értékek

A (13) egyenlet szerint az adszorpciós azeotróp összetétel helyét az apoláris-poláris felülethányad nagysága (vagyis a felület mozaikszerkezete) és $\beta$ határozza meg. A 14. ábrán láthatjuk, hogy a különböző mértékben módosított felületű adszorbensekre kapott kísérleti $x_1^a$ értékek igen jól közelítik a (13) egyenlet

alapján számított függvényt. A (13) egyenlet lehetőséget ad arra, hogy az adszorpciós azeotróp összetétel ismeretében jellemezni tudjuk az adszorbens felületének mozaikszerkezetét. Ehhez azonban olyan elegypárra van szükségünk, amelynél a komponensek polaritása közötti különbség jelentős.

*Az elegyadszorpciós egyensúlyi rendszer röntgendiffrakciós vizsgálata*

Az interlamelláris folyadékszorpció következtében fellépő bázislaptávolság-növekedés röntgendiffrakciós méréssel követhető. A különböző összetételű metanol-benzol elegyekben, illetve a tiszta elegykomponensekben készített — elegyadszorpciós szempontból egyensúlyi rendszernek tekinthető — szuszpenzió bázislap-reflexiói egyértelműen jellemzik a montmorillonit, illetve az organokomplexek duzzadását az adott folyadékban és az adott összetételű egyensúlyi elegyben. Az egyensúlyi elegy összetételét az elegyadszorpciós mérésekből ismerjük. A többletizotermákkal párhuzamosan a teljes elegyösszetétel-tartományban így meghatározhatók a bázislaptávolságok, és ennek alapján a réteg közti térben levő folyadék térfogata, a következő összefüggés alapján:

$$\Delta V = 0{,}464\,(d_{00L} - d_{001}^{sz.}), \quad nm^3/\text{elemi cella} \tag{14}$$

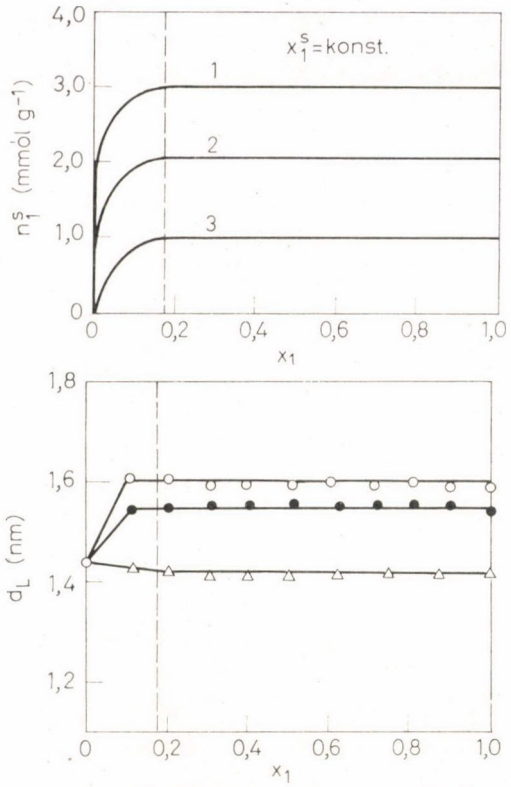
ahol $d_{001}^{sz.}$ a száraz állapotban, $d_{00L}$ pedig az adott folyadékban vagy egyensúlyi elegyben mért bázislaptávolság. A montmorillonit elemi cellájának felülete 0,464 $nm_2$.

Az elegyadszorpciós kapacitásokból szintén kiszámíthatjuk a határfelületi fázis térfogatát ($v^s$), az ún. póruskitöltő modell segítségével [7]:

$$v^s = n_1^s V_{m,1} + n_2^s V_{m,2}, \quad cm^3\,g^1 \tag{15}$$

ahol $V_{m,1}$ és $V_{m,2}$ az elegykomponensek parciális móltérfogata.

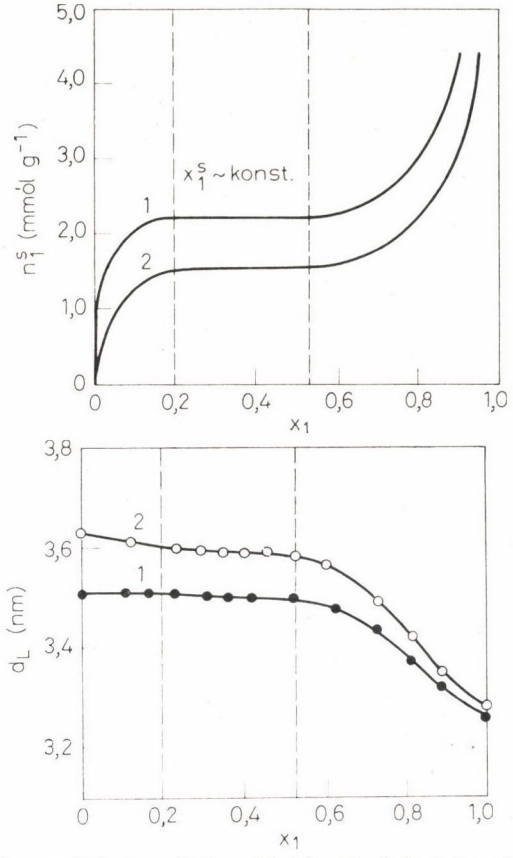
Először azt vizsgáljuk meg, milyen kapcsolat van az adszorpciós izotermák és a bázislaptávolságok között. A 15. ábrán a montmorilloniton metanol-, etanol-n-propanol-benzol elegyekkel meghatározott mérések eredményeit láthatjuk. Az ábra felső részén az alkoholokra vonatkozó $n_1^s = f(x_1)$ egyedi izotermákat tüntettük fel, melyek jól szemléltetik, hogy $x_1 = 0{,}15 \ldots 1{,}0$ egyensúlyi összetételtartományban az alkoholok preferáltan adszorbeálódnak, tehát a réteg közti térből a benzol gyakorlatilag teljesen kiszorul, az adszorpciós fázisban csak alkoholmolekulák találhatók. Ennek megfelelően a bázislaptávolságok értéke széles tartományban független az elegyösszetételtől, az adszorpciós réteg vastagsága azonos a tiszta alkoholokban meghatározott értékekkel. A n-propanol-benzol elegyekben meghatározott bázislaptávolságok azért különböznek lényegesen a metanol-, etanol-benzol elegyekre adódó értékektől, mivel a n-




*15. ábra.* Az $n_1^s = f(x_1)$ egyedi izotermák és a bázislaptávolságok összehasonlítása montmorilloniton. 1. metanol(1)-benzol(2), 2. etanol(1)-benzol(2), 3. n-propanol(1)-benzol(2) elegyek

propanol már nem tud behatolni minden lamella közé, a szuszpenzió röntgendiffrakciós szempontból nem homogén és a számított $d_{00L}$ átlagérték.

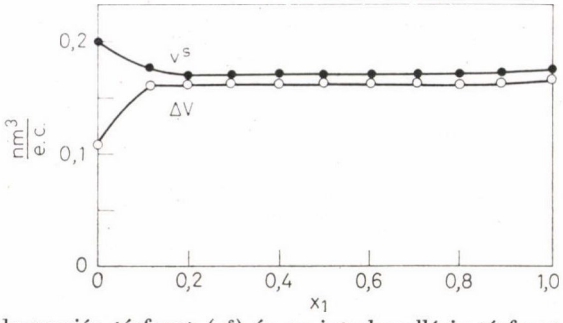
A 16. ábrán a HDP-montm. IV. és VI. organokomplexeken metanol-benzol elegyekben meghatározott bázislaptávolságokat láthatjuk az egyensúlyi összetétel függvényében. Az előzőekhez hasonlóan itt is feltüntettük a metanolra vonatkozó egyedi izotermákat. Az ábrából kitűnik, hogy $x_1 = 0{,}2 \ldots 0{,}55$ összetételtartományban a határfelületi fázis összetétele ($x_1^s$) közel állandó, majd $x_1$ növekedésével a benzol fokozatosan kiszorul az interlamelláris térből és ezzel párhuzamosan a metanol adszorpciója növekszik. (A benzolra vonatkozó $n_2^s = f(x_1)$ egyedi izotermák menete az $n_1^s = f(x_1)$ izotermákkal ellentétes [5, 7].) Ezt a folyamatot jól tükrözi a $d_{00L}$ értékek változása is, mivel $x_1 = 0{,}2 \ldots 0{,}55$ között $d_{00L}$ közel állandó és $x_1 = 0{,}55$-nél nagyobb egyensúlyi móltörteknél a bázislaptávolság fokozatosan csökken. A 15. és 16. ábrák eredményeiből levonható legfontosabb következtetés az, hogy abban az elegyösszetétel-tartományban, ahol a határfelületi fázis összetétele közel állandó, az adszorpciós



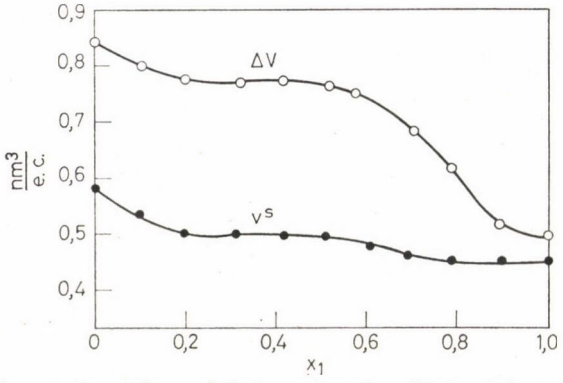

*16. ábra.* Az $n_1^s = f(x_1)$ egyedi izotermák és a bázislaptávolságok összehasonlítása metanol(1)-benzol(2) elegyekben. 1. HDP-montm. IV., 2. HDP-montm. VI. organokomplexeken

réteg vastagsága gyakorlatilag szintén változatlan. Ez a tény kísérletileg igazolja a *Schay—Nagy*-féle extrapolációs módszer alkalmazhatóságát [20].

A 17.és 18. ábrákon a (14) egyenlet szerint számított interlamelláris térfogatok és a (15) egyenletből adódó adszorpciós térfogatok összevetését láthatjuk, ahol $v^s$ értékét $\Delta V$-hez hasonlóan a montmorillonit, illetve az organokomplex egy elemi cellájára vonatkoztatjuk. A 17. ábrából megállapítható, hogy $\Delta V$ és $v^s$ egyezése csaknem a teljes elegyösszetétel-tartományban kiváló, ami azt jelenti, hogy a rétegközti tér térfogata azonos az elegyadszorpcióból számított határfelületi fázis térfogatával. Párhuzamos változás található az organofil montmorillonitoknál. Itt azonban a benzolban gazdag elegyeknél az interlamelláris térfogat 30 . . . 35%-kal nagyobb, mint az adszorpciós kapacitásból számított érték, de az eltérés metanolban már 10%-ra mérséklődik. A különböző organofilitású mintáknál a tiszta alkoholokra számított adszorpciós kapa-




*17. ábra.* Az elegyadszorpciós térfogat ($v^s$) és az interlamelláris térfogat ($\Delta V$) változása az egyensúlyi összetétellel. Adszorbens: montmorillonit, elegy: metanol(1)-benzol(2)




*18. ábra.* Az elegyadszorpciós térfogat ($v^s$) és az interlamelláris térfogat ($\Delta V$) változása az egyensúlyi összetétellel. Adszorbens: HDP-montm. VI., elegy: metanol(1)-benzol(2)

citások szintén jól közelítik a röntgenadatokból számított interlamelláris térfogatokat [8, 9]. Az a folyadéktöbblet, ami benzolban és a benzolban dús elegyekben az organokomplexek lamellái között található — és nem rendelhető szigorúan a határfelületi fázishoz — az a folyadékmennyiség, amely az organokomplexek jó duzzadását és szerkezetképzését okozza.

*

Ezúton mondok köszönetet Dr. Szántó Ferencnek, a kémiai tudományok doktorának, aki az organofil agyagásványok felületi tulajdonságainak vizsgálatára felhívta figyelmem és értékes tanácsaival segítette munkámat. Köszönettel tartozom Dr. Nagy Lajos Györgynek, a kémiai tudományok doktorának és Dr. Schay Géza akadémikusnak, akik átadták tapasztalataikat az elegyadszorpció témakörében és ezzel segítették kutatómunkámat.

**Összefoglalás**

Agyagásványok (kaolinit és montmorillonit) és organofil származékaik szelektív adszorpciós tulajdonságait vizsgáltuk benzol-n-heptán és alkohol-benzol elegyekben. Adszorpciós többletizotermákat határoztunk meg és a *Schay-Nagy* féle módszerekkel meghatároztuk az adszorpciós kapacitásokat. Megvizsgáltuk azt, hogy az agyagásványok felületének módosítása hogyan befolyásolja a többletizotermák menetét és erre vonatkozóan modellizoterma egyenletet vezettünk be. Megállapítottuk, hogy a montmorillonit és organofil származékaik duzzadása az adszorpciós kapacitással és az interlamelláris térfogattal kvantitatíve jellemezhető.

**Summary**

The selective adsorption properti of the clay minerals kaolinite and montmorillonite and their organophilic derivatives were studied for benzene-n-heptane and alcohol-benzene mixtures. Adsorption excess isotherms were determined, and the adsorption capacities were calculated by the methods of *Schay* and *Nagy*. It could be shown how the shapes of the excess isotherms are affected by modification of the surfaces, and, in this connection, a model isotherm equation was introduced. It was found that the swelling of the montmorillonite and their organophilic derivatives can be characterized quantitatively by the adsorption capacity and the volume of the interlamellar space.

## IRODALOM

1. Szántó, F., Veres, S.: Acta Phys. et Chem. Szeged **8,** 151 (1962)
2. Szántó, F., Veres, S.: Acta Phys. et Chem. Szeged **9,** 157 (1963)
3. Lagaly, G., Stange, H., Weiss, A.: Kolloid-Z. u. Z. Polymere **250,** 675 (1972)
4. Lagaly, G., Stange, H., Weiss, A.: in Proc. Int. Clay Conference, Ed.: J. M. Serratosa, Madrid, 1972. p. 693
5. Schay, G., Nagy, L. Gy.: A kémia újabb eredményei, 18. kötet. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1974.
6. Everett, D. H.: Colloid Science. The Chemical Society, London, 1973. p. 49.
7. Kipling, J. J.: Adsorption from Solutions of Non-Electrolytes. Academic Press, London and New York, 1965.
8. Dékány, I. Szántó, F., Nagy, L. Gy.: Magy. Kém. Folyóirat **82,** 491 (1976)
9. Dékány, I., Szántó, F., Nagy, L. Gy.: Colloid and Polymer Sci. **256,** 150 (1978)
10. Dékány, I. Szántó, F., Nagy, L. Gy.: Progress in in Colloid and Polymer Sci. **65,** 125 (1978)
11. Dékány, I., Szántó, F., Nagy, L. Gy., Fóti, G.: Magy. Kém. Folyóirat **80,** 231 (1974)
12. Dékány, I., Szántó, F. Nagy, L. Gy., Fóti, G.: J. Colloid Interface Sci. **50,** 265 (1975)
13. Szántó, F., Dékány, I., Nagy, L. Gy.: in Proc. Int. Conference Colloid and Surface Sci. Ed.: E. Wolfram, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1975. p. 99.
14. Lagaly, G., Weiss, A.: Kolloid-Z. u. Z. Polymere **237,** 266 (1970)
15. Lagaly, G., A. Weiss: Kolloid-Z. u. Z. Polymere **237,** 364 (1970)
16. Lagaly, G. Weiss, A.: Kolloid-Z. u. Z. Polymere **238,** 485 (1970)
17. Dékány, I., Nagy, L. Gy., Schay, G.: Magy. Kém. Folyóirat **84,** 333 (1978)
18. Dékány, I., Nagy, L. Gy., Schay, G.: J. Colloid Interface Sci. **66,** 197 (1978)
19. Dékány, I., Nagy, L. Gy.: Acta Phys. et Chem. Szeged **23,** 485 (1977)
20. Dékány, I., Weiss, A., Szántó, F., Nagy, L. Gy.: in Proc. 3rd Int. Conference on Surface and Colloid Sci. Stockholm, 1979. p. 229.

*Kémiai Közlemények 55. kötet 1981 p. 201—211*

# MŰANYAGTERMÉKEK ALAKVÁLTOZÁSÁNAK HOSSZÚTÁVÚ ELŐREJELZÉSE*

FORGÁCS PÉTER

*(Műanyagipari Kutató Intézet, 1950 Budapest)*

Érkezett: 1980. május 15-én

## Bevezetés

A műanyag termékek használatuk során alakváltozást szenvednek. Az alakváltozás oka lehet külső mechanikai terhelés, de lehetnek a termékbe a gyártás során befagyott feszültségek is. A műanyagok jellemző tulajdonsága, hogy az alakváltozás állandó terhelés mellett sem állandó, hanem az időnek monoton növekvő függvénye. Ezt a jelenséget kúszásnak nevezzük. A kúszás matematikailag a kúszási deformálhatósági modulussal jellemezhető:

$$D(t) \equiv \frac{\varepsilon(t)}{\sigma} \qquad t > 0$$

$$\sigma(t) = \begin{cases} 0 & t \leq 0 \\ \text{const} & t > 0 \end{cases} \tag{1.}$$

ahol $\varepsilon(t)$ az alakváltozás a t időpillanatban, $\sigma$ a kúszást létrehozó, állandó nagyságú mechanikai feszültség, amely a $t = 0$ időpillanattól kezdve hat a testre.

Ahhoz, hogy a műanyag termékeket szerkezeti elemként felhasználhassuk, elengedhetetlen a kúszás ismerete a felhasználás egész időtartama alatt, ami nem ritkán néhányszor tíz évet tehet ki. Ilyen nagy időtartamú laboratóriumi mérések megvalósítása természetesen értelmetlen. A laboratóriumi méréseket ezért magasabb hőmérsékleten végzik, ahol a kúszás gyorsabb, és ezekből a mérésekből határozzák meg extrapolációval a felhasználás hőmérsékletén várható alakváltozást. Az ilyen extrapolációt az ún. idő-hőmérséklet korrespondencia elv teszi lehetővé, amely szerint az állandó $T_0$ és $T_1$ hőmérsékleten mért kúszási deformálhatósági modulusok között a következő kapcsolat áll fenn:

$$D_{T_1}(t) = b(T_1, T_0)\, D_{T_0}\left(\frac{t}{a(T_1, T_0)}\right) + c(T_1, T_0) \tag{2.}$$

ahol $D_{T_0}(t)$ és $D_{T_1}(t)$ a $T_0$, ill. $T_1$ hőmérsékleten mért kúszási deformálhatósági modulusok, $a(T_1, T_0)$, $b(T_1, T_0)$, $c(T_1, T_0)$ a $T_1$ és $T_0$ hőmérsékletek anyagtól

* A közlemény az MTA Kémiai Osztályának 1979. november 21-én tartott nyilvános ülésén a Buzágh Aladár-díjak átadásakor elhangzott előadás nyomán készült.

függő függvényei [1, 2] · a $(T_1, T_0)$ az ún. eltolási tényező, a b paraméter jó közelítéssel (legalábbis amorf műanyagok esetében) egységnyinek vehető, a c paraméter pedig rendszerint elhanyagolható. Ilyen körülmények között az idő-hőmérséklet korrespondencia elv egyszerűsített alakjához jutunk

$$D_{T_1}(t) = D_{T_0}\left(\frac{t}{a(T_1, T_0)}\right) \tag{3.}$$

Ez az egyszerű, csupán izotermikus esetre érvényes elv azonban általánosításra szorul. A gyakorlatban ugyanis az alkalmazás nem egy állandó hőmérsékleten történik, hanem változó hőmérsékleti viszonyok mellett. Másrészről a (3) egyenlet használata esetén egy sor különböző hőmérsékleten elvégzett mérésre van szükség, hogy ezek segítségével átfoghassuk a felhasználás tervezett időtartamának megfelelő alakváltozás-tartományt, és az extrapoláció végrehajtásához megállapítsuk az eltolási tényező hőmérsékletfüggését. A magasabb hőmérsékletű mérések elvégzése azért is nehéz, mert itt a kúszás már olyan gyors, hogy a terhelés bekapcsolásának és az alakváltozás mérésének véges sebessége az extrapoláció végrehajtásakor komoly hibákhoz vezethet. Ne felejtsük el, hogy ami magasabb hőmérsékleten néhány milisecundum alatt zajlik le, az a felhasználás alacsonyabb hőmérsékletén esetleg napokig, vagy hónapokig tarthat. Technikailag egyszerűbb a mérést változó, növekvő hőmérséklet mellett elvégezni, ahol a terhelést akkor adjuk az anyagra, amikor annak kúszási deformálhatósági modulusa még kicsi. Az ilyen termomechanikai mérések értékeléséhez, akárcsak a felhasználás során előforduló változó hőmérséklet figyelembevételéhez az idő-hőmérséklet korrespondencia elv általánosítására van szükség.

## Az idő-hőmérséklet korrespondencia elv általánosítása

Abban az esetben, amikor az alakváltozásra érvényes a Boltzmann féle szuperpozíciós elv, vagyis amikor a különböző időpillanatokban ható feszültségek által létrehozott alakváltozások összeadódnak [1, 2], a (3) egyenletből az időben változó hőmérsékleten végbemenő és az izotermikus kúszás között levő kapcsolatra a következő egyenlet vezethető le [3]:

$$D(t) = D_{T_0}(t^{eff}) \tag{4.}$$

ahol D(t) a változó hőmérsékletre vonatkozó kúszási deformálhatósági modulus, $t^{eff}$ pedig az az effektív idő, amely alatt a $T_0$ viszonyítási hőmérsékleten ugyanakkora alakváltozás érhető el, mint t idő alatt, változó hőmérsékleten. Ha adott a hőmérséklet időbeli változását leíró $T = T(t)$ függvény és ismert az

eltolási tényező hőmérsékletfüggése, az effektív idő a következő integrál alapján számítható:

$$t^{eff} = \int_0^t \frac{dt'}{a(T(t'), T_0)} \tag{5.}$$

A (4) és (5) egyenletek segítségével, ha ismert az eltolási tényező hőmérsékletfüggése valamilyen viszonyítási hőmérséklethez viszonyítva és ismert az izotermikus kúszási deformálhatósági modulus ezen a viszonyítási hőmérsékleten, akkor tetszőlegesen változó hőmérsékletre számítható a kúszás mértéke. Ezek az egyenletek ugyanakkor lehetővé teszik a termomechanikai kúszásgörbék kvantitatív értékelését is. Bizonyítható, hogy két, különböző felfűtési sebesség mellett felvett termomechanikai görbéből egy egész sereg izotermikus görbe nyerhető, vagyis, hogy a termomechanikai mérés több információt szolgáltat, mint az izotermikus mérés [3].

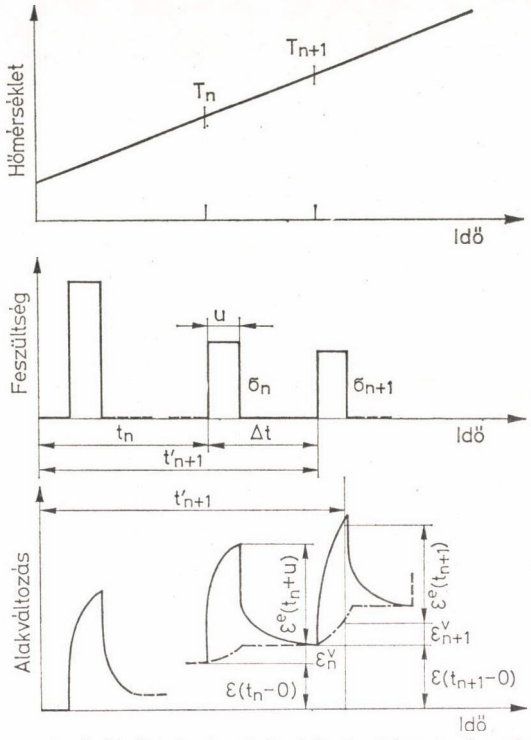
## A kúszási deformálhatósági modulus mérése impulzusos terheléssel

A mérések száma tovább csökkenthető, ha állandó terhelés helyett terhelés-impulzusokat adunk a mérendő mintára. Természetesen ezek a terhelések csak akkorák lehetnek, hogy ne változtassák meg az anyag reológiai tulajdonságait, vagyis, hogy a Boltzmann féle szuperpozíciós elv teljesüljön. A gyakorlat szempontjából ezek a kis terhelések a fontosak, hiszen a legtöbb esetben nem engedhető meg, hogy a terhelés az anyagi tulajdonságok megváltozását (többnyire romlását) okozza. Az impulzusos terhelés mellett végzett mérés további előnye, hogy segítségével szétválasztható a kúszás rugalmas és viszkózus része. A teljes alakváltozás ugyanis két részből tevődik össze: a terhelés megszűnése után, elméletileg végtelen, gyakorlatilag azonban véges idő alatt visszaálló reverzibilis alakváltozásból és maradandó, irreverzibilis alakváltozásból:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon^e(t) + \varepsilon^v(t) \tag{6.}$$

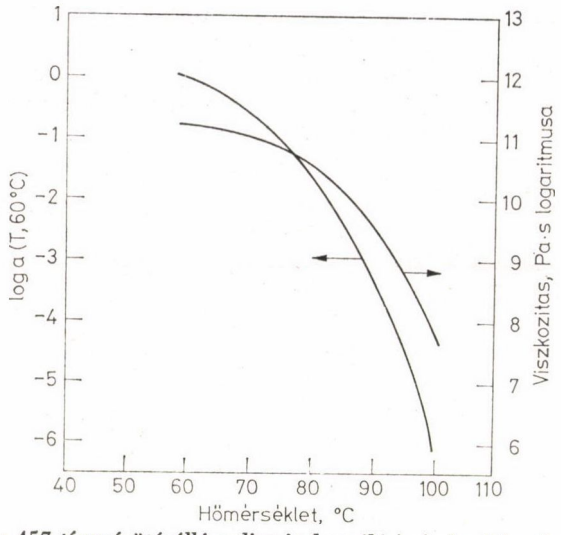
ahol $\varepsilon(t)$ a teljes kúszás, $\varepsilon^e(t)$ a kúszás rugalmas, reverzibilis része, $\varepsilon^v(t)$ pedig a maradandó, irreverzibilis rész.

Az impulzusos terhelésű kúszásmérés hőmérséklet és feszültség-programjait, valamint a feszültségre adott válaszfüggvény, a kúszás, időbeli lefolyásának vázlatos rajzát az 1. ábra mutatja be. Az n-ik impulzus által létrehozott $\varepsilon_n^v$ maradandó alakváltozásból és az impulzus u időtartamából számítható a kúszási deformálhatósági modulus viszkózus része $T_n$ hőmérsékleten. $t'_{n+1}$ az az idő, amelynél az (n + 1)-ik impulzus által létrehozott rugalmas kúszás egyenlő az előző impulzus által létrehozott összes rugalmas kúszással. Ebből és

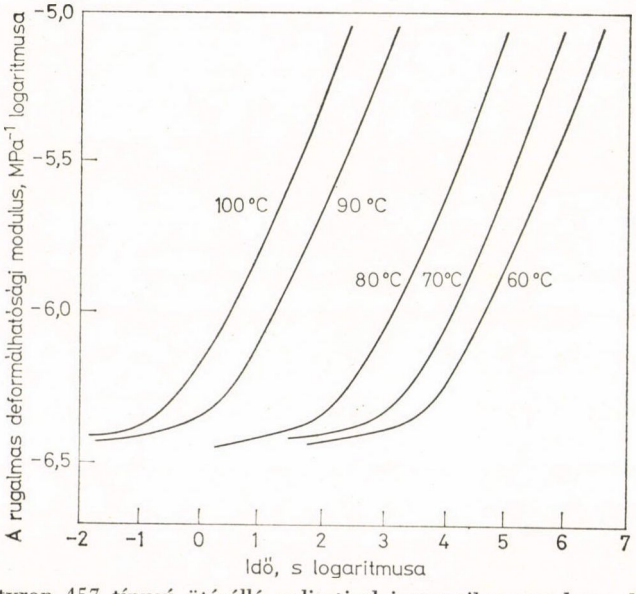



*1. ábra.* Az impulzusos terhelésű kúszásmérés hőmérséklet és feszültség programjai és az okozott kúszás időbeli lefolyásának vázlatos rajza

az impulzus időtartamából számítható az eltolási tényező két szomszédos impulzushoz tartozó $T_n$ és $T_{n+1}$ hőmérséklet között. Az egyes impulzusok közötti eltolási tényezők logaritmusainak összegezésével az eltolási tényező tetszőleges hőmérsékletek között meghatározható. Az eltolási tényező ismeretében a mérésnél használt hőmérséklet-idő függvény figyelembevételével az (5) egyenlet alapján tetszőleges viszonyítási hőmérsékletre számíthatók a feszültségimpulzusok időtartamának megfelelő effektív idők. Az így számított effektív idő értékeket az impulzusok által létrehozott rugalmas kúszásértékekkel egybevetve, a viszonyítási hőmérsékletre vonatkoztatott izotermikus kúszási deformálhatósági modulus időfüggését nyerjük. Példaként a 2. ábrán Dow Styron ütésálló polisztirol nyúlási viszkozitásának és eltolási tényezőjének a fenti módszer által nyert hőmérsékletfüggőségét mutatjuk be. A 3. ábrán ugyanezen anyag izotermikus rugalmas deformálhatósági modulusának időfüggése látható különböző hőmérsékleteken. (A módszer részletes ismertetését lásd [4].)




*2. ábra.* **Dow Styron 457 típusú ütésálló polisztirol nyúlási viszkozitása és eltolási tényezője a hőmérséklet függvényében**




*3. ábra.* **Dow Styron 457 típusú ütésálló polisztirol izotermikus rugalmas deformálhatósági modulusa az idő függvényében különböző hőmérsékleten**

## A befagyott rugalmas alakváltozás visszarugózási kinetikájának meghatározása [5]

A műanyag termékek gyártása során az anyag alakváltozásoknak van kitéve. Lehűtéskor ezen alakváltozás rugalmas összetevőjének egy része az anyagban megőrződik, az anyagba feszültség „fagy be". Ez a befagyott feszültség azután a felhasználás közben az anyag spontán, külső erők hatása nélküli alakváltozását okozhatja. Természetesen ez a visszarugózás nagyon lassú, de ismerete — ha a terméket hosszú ideig tartó alkalmazásra tervezzük — elengedhetetlen. (Tipikus példa erre az extrudált vagy fröccsöntött termékek lassú zsugorodása és deformálódása üzemi hőmérsékleten.)

A rugalmas alakváltozás visszarugózásának kinetikája izotermikus esetben könnyen leírható a kúszási deformálhatósági modulusok segítségével [4]. Hasson a testre a $0 < t < t_1$ időintervallumban állandó nagyságú $\sigma_0$ feszültség, a $t > t_1$ időpillanatokban pedig zérus feszültség. A $t > t_1$ időpillanatokban a test alakváltozása az eredeti $t = 0$ állapothoz képest:

$$\varepsilon(t) = \sigma_0[D(t) - D(t - t_1)] \tag{7.}$$

a visszarugózás mértéke, vagyis a $t_1$ időpillanathoz viszonyított változás abszolut értéke:

$$\Delta\varepsilon = \sigma_0[D(t_1) - D(t) - D(t - t_1)] \tag{8.}$$

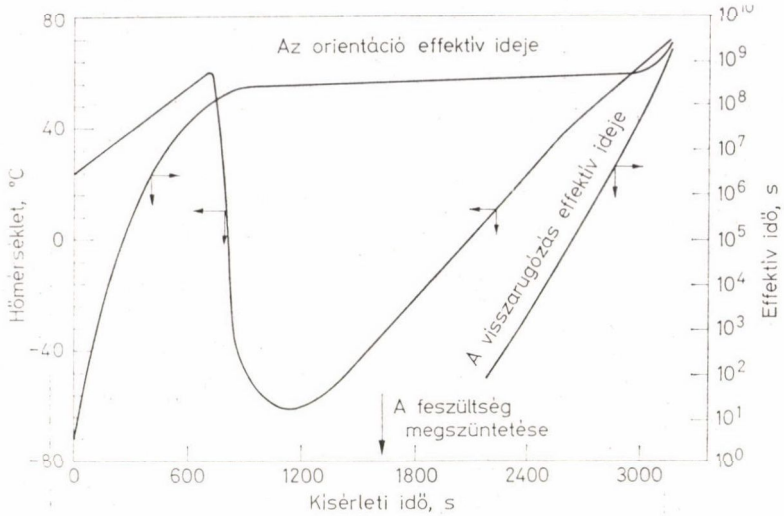
A gyakorlatban a feldolgozás és az alkalmazás hőmérséklete természetesen nem egyezik meg és nem is állandó, ezért a (7), ill. (8) egyenletek általánosítására van szükség. Az általánosítás a kúszási modulusok időargumentumának effektív időkkel való helyettesítésével valósítható meg: $t > t_1$ időpillanatokban a test alakváltozása:

$$\varepsilon(t) = \sigma_0[D(t^{eff}) - D(t^{eff} - t_1^{eff})] \tag{9.}$$

ahol $t^{eff}$ a t időhöz, $t_1^{eff}$ pedig a $t_1$ időhöz tartozó effektív idő érték. A visszarugózás mértéke, vagyis a befagyott feszültségek okozta spontán alakváltozás

$$\Delta\varepsilon = \sigma_0[D(t_1^{eff}) - D(t^{eff}) + D(t^{eff} - t_1^{eff})] \tag{10.}$$

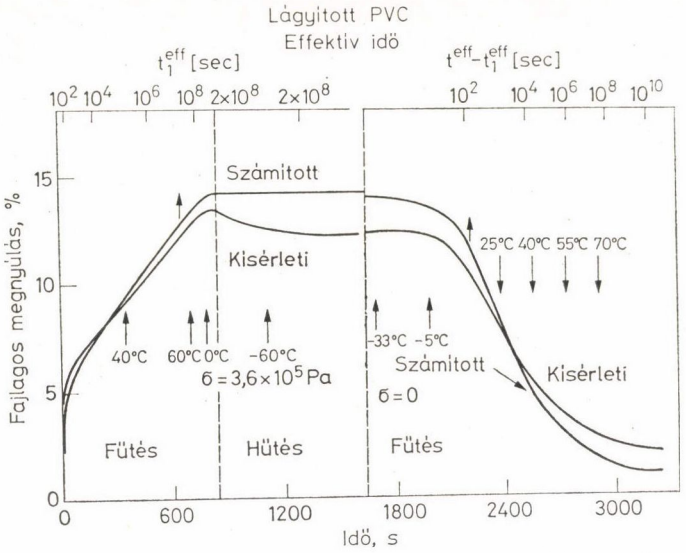
A (9) és (10) egyenletek alkalmazhatóságát modellkísérlettel ellenőriztük. Modellanyagként 30% dioktilftaláttal lágyított PVC-t használtunk. A kísérlet a következőképpen zajlott le: az anyagból kivágott csík alakú mintát szobahőmérsékleten nyújtó terhelésnek vetettük alá és ugyanakkor 1°C/perc sebességgel melegíteni kezdtük. 60°C elérésekor a mintát gyorsan lehűtöttük —60°C-ra,



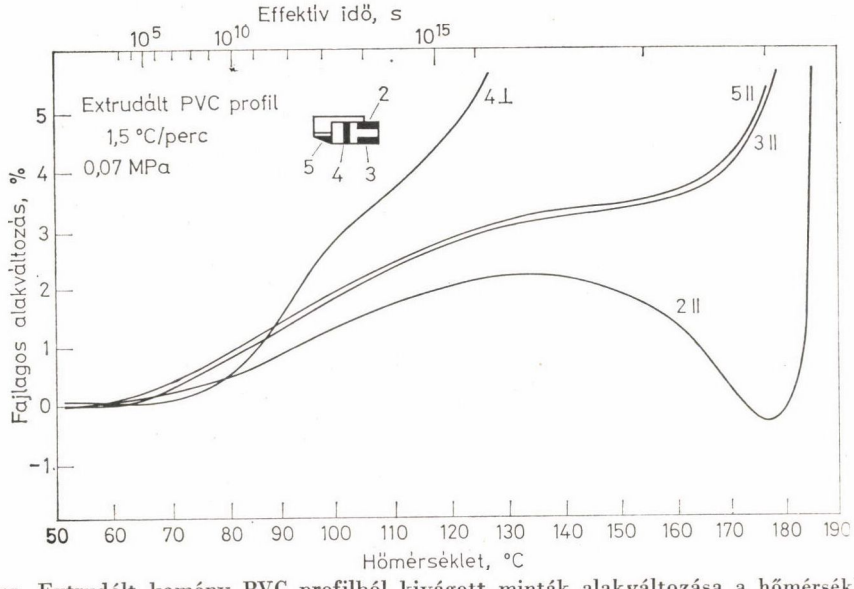

*4 ábra.* A modellkísérlet hőmérsékletprogramja és a megfelelő effektív idők a mérési idő függvényében

majd ismét melegíteni kezdtük 1°C/perc sebességgel. A kimelegítés kezdetekor a minta terhelését megszüntettük. A kísérlet folyamán mértük a minta megnyúlását és ezt a (4) és (9) egyenlet alkalmazásával számított értékekkel hasonlítottuk össze. A számítás elvégzéséhez impulzusos módszerrel külön megmértük az anyag eltolási tényezőjének és nyúlási viszkozitásának hőmérsékletfüggőségét, valamint izotermikus kuszási deformálhatósági modulusát. Az eltolási tényező ismeretében az (5) egyenlet alapján meghatároztuk mind a nyújtási szakasz, mind a visszarugózási szakasz effektív idejét. A 4. ábrán a kísérlet hőmérsékletprogramja és az annak megfelelő effektív idők vannak feltüntetve. A számított effektív időknek a (4), ill. a (9) egyenletbe való behelyettesítésével kiszámítottuk az alakváltozást a kísérlet idejének függvényében. Az 5. ábra az így számított és a kísérleti kúszásgörbéket mutatja be. A görbék egybeesése elég jó, bár a számításnál a minta hőtágulását figyelmen kívül hagytuk.

A (10) egyenlet alkalmazásával meghatározható a műanyag termékekbe a gyártás folyamán befagyott rugalmas alakváltozás visszarugózási kinetikája tetszőleges hőmérsékletviszonyok mellett. Ehhez két mérésre van szükség: el kell végezni egy termomechanikai kúszásmérést zérus terheléssel, emelkedő hőmérséklet-programmal és ettől függetlenül meg kell mérni az eltolási tényező hőmérsékletfüggését, kimelegített, tehát befagyott feszültséget már nem tartalmazó mintán. Az eltolási tényező ismeretében azután a kúszásmérés idő vagy hőmérsékletskálája átalakítható tetszőleges viszonyítási hőmérsékletre vonatkozó effektív idő skálává. Ezt az effektív idő skálát tovább alakíthatjuk a felhasználás hőmérséklet-idő függvényének megfelelő idő skálává. Eközben maga az alakváltozási skála változatlan marad.




*5. ábra.* **A modellkísérlet során mért és a számított kúszásgörbe összehasonlítása**




*6. ábra.* **Extrudált kemény PVC profilból kivágott minták alakváltozása a hőmérséklet és 25 °C-ra számított effektív idő függvényében**

Példaként kemény PVC-ből extrudált profilból négy, különböző irányban kivágott mintán végzett mérés eredményét mutatjuk be. Az alkalmazott kismértékű terhelés hatására a minták nyúltak, a befagyott feszültség hatására pedig zsugorodtak. A 6. ábrán a minták alakváltozása látható a hőmérséklet függvényében. A fűtési sebesség 1,5°C/perc volt. Egy előzőleg kimelegített mintán megmért eltolási tényező segítségével az (5) képlet alapján kiszámítottuk a 25°C-ra vonatkoztatott effektív idő értékeket, amelyeket ugyanazon görbesereg ábráján a felső tengelyen tüntettünk fel. Erről a tengelyről és az ordináta tengelyről közvetlenül leolvasható mindegyik minta várható alakváltozásának mértéke 25°C-on az idő függvényeként. Az a tény, hogy a különböző irányban kivágott minták különböző mértékben szenvednek alakváltozást, azt mutatja, hogy az extrudált profilnak az idő múlásával nem csak a hosszúsága, hanem az alakja is meg fog változni. Mivel mind a négy minta azonos anyagból készült, az eltolási tényezőt természetesen csak egyszer kellett megmérni.

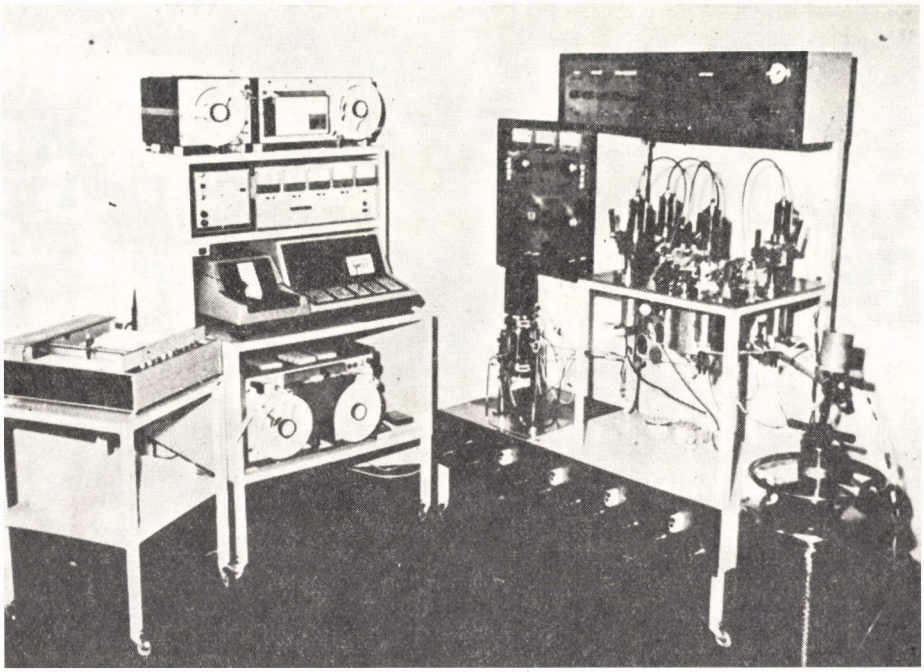
## Új típusú, számítógépes műanyagmérő berendezés kifejlesztése

A termomechanikai mérések kvantitatív értékelhetősége lehetővé tette egy új típusú, számítógépes, kombinált műanyagmérő berendezés kifejlesztését a Borsodi Vegyi Kombinát részére. A mérőberendezés kifejlesztését Dr. Hedvig Péter irányította, a munkában részt vett Miskolczy László gépészmérnök. A mérőberendezés egyidejűleg 4 minta impulzusos terhelésű kúszásmérését vagy zérus terhelés alkalmazásával zsugorodásmérését végzi el 1°C/perc felfűtési sebesség mellett.

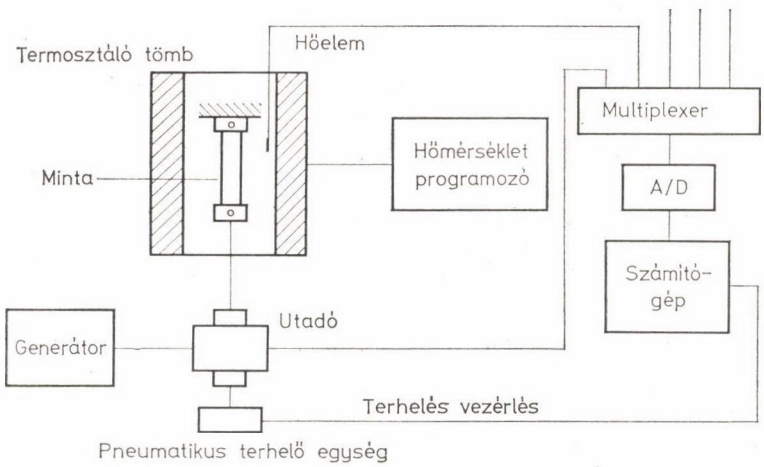
A 7. ábrán a mérőberendezés fényképe látható. A jobboldali kocsi tartalmazza a berendezés mérő feltéteit, a baloldali az EMG—666 típusú számítógépét. A számítógép tárkapacitása 8 kbyte, egy analóg-digitál átalakítón és egy 5 csatornás multiplexeren (4 mérő + 1 hőmérsékleti csatorna) keresztül csatlakozik a mérőfeltétek kimenetéhez. Az eredmények a számítógéphez tartozó mozaiknyomtatón, ill. a kis kocsin látható digitális rajzgépen jeleníthetők meg. A különféle mérési és eredmény kiértékelési programok magnókazettán tárolhatók. A mérések alapján a számítógép számítja 4 minta kúszását és zsugorodását a hőmérséklet vagy tetszőleges hőmérsékletre vonatkoztatott effektív idő függvényeként, a kuszási modulus rugalmas és viszkózus részének hőmérsékletfüggését, az eltolási tényező hőmérsékletfüggését és a kúszási modulus tetszőleges hőmérsékletre vonatkoztatott időfüggését.

A termomechanikai kúszásmérés elvi elrendezése a 8. ábrán látható.

Kúszásmérésen kívül a berendezés alkalmas két mintán komplex dielektromos állandó hőmérsékletfüggőségének mérésére és egy mintán gömbprofilos, impulzusos terhelésű termomechanikai benyomódás mérésére. A gömbprofilos termomechanikai mérés elvi elrendezése a 9. ábrán látható. A gömbprofil alkal-

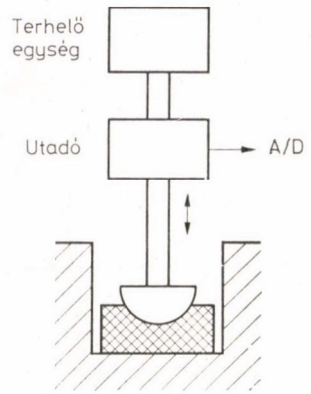


*7. ábra.* A Borsodi Vegyi Kombinát részére készített számítógépes műanyagmérő berendezés fényképe




***8. ábra.*** **A termomechanikai kúszásmérés elvi elrendezése**

mazása azzal az előnnyel jár, hogy egy mérésben széles (3—4 nagyságrendnyi) modulus-tartomány fogható át, mivel a kúszási deformálhatósági modulus növekedésekor a gömbprofil mélyebben hatol be a mintába, s ezzel az effektív feszültség csökken.




*9. ábra.* A gömbprofilos termomechanikai mérés elvi elrendezése

A termomechanikai mérések az alakváltozás előrejelzésén kívül sikerrel alkalmazhatók a műanyag-rendszerek fázisviszonyainak vizsgálatára is [6].

*

Szeretném kifejezni köszönetemet Dr. HEDVIG PÉTERnek, akiben tanítómesteremet tisztelem, valamint Dr. HARDY GYULA akadémikusnak és Dr. DOBÓ JÁNOSnak, amiért munkámat állandóan figyelemmel kísérték és abban segítettek.

**Összefoglalás**

Az idő-hőmérséklet korrespondencia elv általánosítása lehetővé teszi, hogy meghatározzuk a szokásos izotermikus kúszásfüggvényeket és a korrespondencia elv eltolási tényezőjét egyetlen, viszonylag gyors termomechanikai mérésből. Termomechanikai mérésnél a kúszást növekvő hőmérsékleten mérjük. A műanyag termékek alakváltozása (beleértve a termék zsugorodását is) egy vagy két termomechanikai mérésből hosszútávra előrejelezhető az általánosított effektív idő formalizmus segítségével. A bemutatott példák polisztirol és PVC mintákon készültek. A méréseket a Műanyagipari Kutató Intézetben kifejlesztett többcsatornás számítógéppel ellátott termomechanikai berendezésen végeztük.

**Summary**

A generalization of the time-temperature superposition principle makes it possible to calculate conventional isothermal creep functions and the superposition shift factor from a single relatively rapid thermomechanical measurement when creep is measured at increasing temperature. The long term deformation (including shrinkage) of plastic products can be predicted at arbitrary temperatures from one or two thermomechanical measurements by using a generalized effective time formalism. Examples on polystyrene and PVC are presented on the basis of measurements made by a multichannel computerized thermomechanical device developed in this laboratory.

## IRODALOM

1. AKLONIS, J. J., MACKNIGHT, W. J., SHEN, M.: Introduction to Polymer Viscoelasticity, John Wiley and Sons, Inc., New York—London—Sydney—Toronto, 1972.
2. BUECHE, F.: Physical Properties of Polymers, Interscience Publishers, New York, 1962.
3. FORGÁCS P.: Polymer Letters **16,** (1978) 1.
4. FORGÁCS P., HEDVIG P.: VII. Intern. Congr. Rheol. Göteborg, 1976, p. 293.
5. FORGÁCS P., HEDVIG P.: J. Polym. Sci. Symp. **58,** (1977) 77.
6. HEDVIG P.: Dielectric Spectroscopy of Polymers, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1977.

*Kémiai Közlemények 55. kötet 1981 p. 213—222*

*ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉS*

# A KÉTÉRTÉKŰ KÉN VEGYÉRTÉKHÉJA

ANGELO MANGINI
az MTA tiszteleti tagja
*(Istituto di Chimica Organica, Universitá di Bologna, Bologna, Viale Risorgimento 4, Olaszország)*

Érkezett 1980. január 10-én

## Bevezetés

Általános az a nézet, hogy a kén szerves kémiája kimeríthetetlen gazdagságú terület — valóban: a szulfidok, tiolok, szulfoxidok, szulfonok, szulfuránok, tiofének, azatiofének és más tiociklusos vegyületek kémiája napjainkban is egyre dinamikusabban fejlődik. A szerves kénvegyületek sokoldalú gyakorlati jelentőségük mellett igen fontosak elméleti kémiai megfontolások szempontjából is.

A szerves kénvegyületek elméleti problémái közül a legérdekesebb és egyben általános kémiai jelentőség szempontjából a legtermékenyebb a következő két kérdéscsoport:

*a* A kén elektron donor sajátságának (különösen az oxigénnel összehasonlítva) problematikája, melyet a közelmúltban a jelen folyóirat hasábjain is összefoglaltunk.*

*b* A kén vegyértékhéjának elektronszerkezete (esetleges kitágulása) különösen kétértékű kénatomot tartalmazó csoportokban. Ez utóbbi területtel foglalkozunk a jelen tanulmányban.

Mindkét — egymástól nem független — kérdéscsoport élénk vitákat váltott ki az elmúlt 25 év idevágó dolgozataiban és konferenciáin különösen a Meetings on Organic Sulphur sorozat legutóbbi ülésein, Velence 1970, Lund 1972, Bangor 1974, Hamburg 1976. A két rokon problémakör ma már viszonylag tisztázottnak tekinthető, bár inkább elméleti mint kísérleti alapokon.

A következőkben az előzmények és a kérdés lényegének összefoglalása után külön fogjuk tárgyalni az alap és a fotokémiailag gerjesztett állapottal kapcsolatos eredményeket.

* A. Mangini, Kémiai Közlemények **52**, 1 (1979).

### Előzmények

A kétértékű kén vegyértékhéja kitágulásának problémáját elöször ERLENMEYER és munkatársai vetették fel a tiazollal kapcsolatban 1938-ban. Ezt követték PAULING és SCHOMAKER dolgozata 1939-ben a tiofénnel valamint Rothsteiné 1940-ben egyes eliminációs reakciókkal kapcsolatban. 1949-ben




*1. ábra*

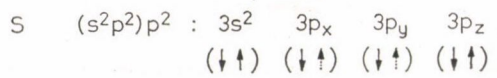
LONGUET—HIGGINS publikált egy jelentékeny — különösen a tiofén esetére kidolgozott — elméletet: molekulapályaelméleti megfontolások alapján felvetette egy különleges hibridizáció konjugáció lehetőségét a C-2$p_\pi$ és a S-$d_\pi$ pályák felhasználásával.

Figyelemreméltó, hogy ezt az igen tetszetős elméletet a szakirodalom minden kritika nélkül milyen gyorsan átvette és a következő években milyen nagy számú dolgozat alkalmazta kissé nehezebben magyarázható kísérleti eredmények értelmezésére.

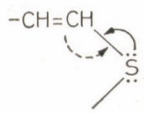
A Longuet—Higgins-féle hipotézis gyors elterjedésével egyidőben, 1948—1950-ben kezdte meg a Bolognai Egyetem szerves kémiai laboratóriuma a aril-szulfidok (és összehasonlításul aril-éterek) (1. ábra) ultraibolya színképének tanulmányozását. E munka során igen hamar kételyek merültek fel a kén vegyértékhéjának hőtágulásával kapcsolatban. E kételyek az azóta eltelt időszakban részletes vizsgálatsorozatra vezettek, melyben spektroszkópiai, preparatív és elméleti eszközökkel igyekeztünk — más laboratóriumokkal együtt — a kérdést tisztázni. E tanulmányok eredményeként ma már a kén vegyértékhéjának kitágulása helyett inkább a nem-kitágulás problémájáról beszélhetünk.

## A probléma

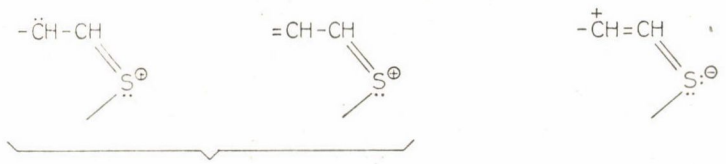
A vizsgált probléma lényege a következő kérdésben foglalható össze: lehetséges-e, hogy valamely kétértékű kénatomot tartalmazó vegyület normális molekuláris állapotában (alapállapot) a kén vegyértékhéján (2. ábra) 8-nál több elektron helyezkedjen el? Ha ez bekövetkezhet, akkor legvalószínűbb a telítetlen csoportokat tartalmazó kénvegyületeknél (3. ábra), melyekben a kén vagy mint elektron donor (kihúzott nyíl), vagy mint elektron akceptor (pon-



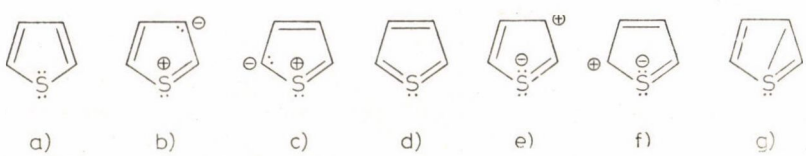

*2. ábra.* A pontozott nyilak a kén ligandumjainak elektronjait reprezentálják




*3. ábra*




*4. ábra*




*5. ábra*

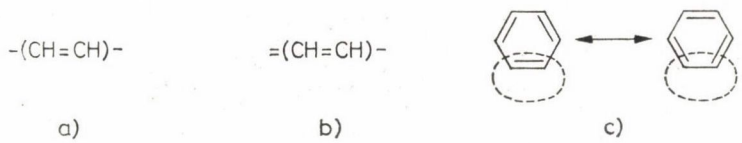



*6. ábra*

tozott nyíl) szerepelhet. A 3. ábrán bemutatott molekularész lehetséges mezomer határszerkezeteivel (4. ábra) ez még szemléletesebbé tehető.

Természetesen a 3. ábrán vázolt lehetőségek olyan dién-helyettesítésű kénorganikus molekuláknál mint a tiofén (5. ábra, *a.*) részben a szokásos poláros határszerkezetekhez (*b.*, *c.*) vezetnek, melyekben a kén mint donor szerepel, részben pedig az *e.* és *f.* szerkezetekhez, melyben a kénatom akceptor. Ezeken kívül a *d.* és *g.* kovalens szerkezetek, melyekben a kén mind donor, mind akceptor szerepet tölt be, szintén figyelembe veendők.

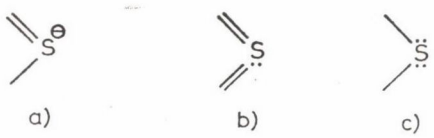
A tiofén kétértékű kénatomja (6/*a.* = 5/*a.*) így formális analógiát mutat egyes szerves csoportokkal mint a vinil-csoport vagy a benzol-gyűrű egy része (7. ábra).




*7. ábra*




*8. ábra*




*9. ábra*




*10. ábra*

Ilyen szemlélet alapján a kénatom a konjugációs hatás reléjeként vagy vezetőjeként fogható fel (8. ábra).

Az előző szerkezetek egy részében a kén környezete 9/*a*.-nak és *b*.-nek felel meg. Ezt a kénatomot körülvevő 10 elektron alapján decet formulázásnak nevezték, míg a 9/*c*. a (szokásos) oktet formulázás. A decet konfiguráció jelentené a kén vegyértékhéjának kitágulását.

A vegyértékhéj kitágulásának egy másik lehetőségére mutatott rá PRICE 1949-ben (10. ábra), ahol a gyökös típusú szerkezetben a kénatomot 9 elektron veszi körül. Ezt elektronmegosztásos konjugációnak nevezik.

Míg a 9/*a*. elektron akceptor formulázás lényege töltésátmenet a telítetlen molekularészről a kénre, mely így trikovalenssé és negatívvá válik, addig a 9/*b*.-vel jelölt elektron donor-akceptor jelleg következtében a kén semleges marad, viszont tetrakovalens.

A VB elmélet megfogalmazásában a 9/*a*. és *b*. szerkezetek azt foglalják magukban, hogy a kén legalacsonyabb energiájú normális kétértékű állapotából (2. ábra) promoveálódott egy magasabb energiájú állapotba: néhányat ezek közül az 1. táblázatban foglaltunk össze. (Hajlított zárójelekben a magános

**1. táblázat**

*Kén normális kétértékű és magasabb vegyértékállapotai*

| $V_2 - (s^2p^2)p^2$ | | |
|---|---|---|
| $V_3^{\oplus}$ | $V_3^{\ominus}$ | $V_4$ |
| $V_3^{\oplus} - (s^2)p^3$ | $V_3^{\ominus} - (s^2p^2)p^2d$ | $V_4 - (s^2)p^3d$ |
| $V_3^{\oplus} - (p^2)sp^2$ | | $[V_4 - (s^2)p^34s]$ |
| $V_3^{\oplus} - (s^2)p^2d$ | $V_3^{\ominus} - (p^4)spv$ | $V_4 - (p^2)sp^2d$ |
| $[V_3^{\oplus} - (s^2)p^24s]$ | $[V_3^{\ominus} - (p^4)sp4p]$ | |
| | $V_3^{\ominus} - (s^2p^2)pd^2$ | $[V_4 - (p^2)sp^24p]$ |
| | $[V_3^{\ominus} - (s^2p^2)pd4s]$ | |

Gyökös szerkezetek — elektronmegosztásos konjugáció l. 10. ábra

$V_3 - (s^2)p^2d(p^{\cdot})$

$V_3 - (s^2)sd^2(p^{\cdot})$

elektronpárokat, zárójelen kívül a kötésben résztvevő elektronokat, míg szögletes zárójelben a kevésbé valószínű molekulaállapotokat tüntettük fel. Az 1. táblázatban az elektronmegosztásos konjugációval kapcsolatos adatokat ($p^{\cdot}$ — jelöli a párosítatlan elektront) is feltüntettünk.

Az 1. táblázatban feltüntetett konfigurációkból jól látszik, hogy a kén vegyértékhéjának „kitágulása" csak *d* vagy még magasabb gerjesztett pályáknak a hibridizációban való részvétele révén lehetséges. A probléma tárgyalását mindazonáltal elegendő a *d* pályák részvételének kérdésére korlátozni.

Megfigyelhető, hogy a kétértékű állapotban megjelenhetnek gerjesztett kétértékű formák (11. ábra).

| $V_2 - (s^2p^2)p^2$ | $V_2 - (s^2p^2)pd$ | $V_2 - (s^2p^2)p4s$ |
|---|---|---|
| | $V_2 - (p^4)sp$ | ..... |
| normális kétértékű állapot | gerjesztett kétértékű állappt | |

*11. ábra*

A 11. ábrán bemutatott helyzet azt jelenti, hogy bár 3*d* vagy magasabban gerjesztett pályák résztvehetnek a kétértékű kén kötéseinek kialakulásában, de a vegyértékhéj kitágulása (8 → 10 e) mégsem következik be.

A vegyértékhéj kitágulásának koncepciója elméletileg csak a rezonancia elmélet keretei között lehetséges és így a VB megközelítés alapján számítható.

A MO elmélet alapján való tárgyalásban a „vegyértékállapot" kifejezés értelmét veszti, itt csak az állapítható meg, hogy pl. a 3*d* pályák résztvesznek-e

a kötésben illetve, hogy részvételük mértéke a számításokkal kimutatható-e? Mindazonáltal ez az eredmény lefordítható az eredeti kérdésfeltevés „nyelvére" azon két klasszikus tétel felhasználásával, melyek kimondják, hogy (i) jelentékeny $d$ — részvétel azt jelenti, hogy a 9/*a*. és 9/*b*. határszerkezetek jelentős súllyal szerepelnek a vizsgált mezomer rendszerben, míg ha (ii) kis $d$ — koefficiensek adódnak 9/*c*. lenne az egyetlen reális határszerkezet, vagyis a vegyértékhéj nem terjed ki.

A legutóbbi feltétel megbízható választási lehetőséget biztosít annak a kérdésnek a megválaszolására, hogy a kén vegyértékhéjának kitágulása bekövetkezik-e? E feltétel birtokában tekintsük át a fontosabb idevágó kísérlei eredményeket és az ezzel kapcsolatos számításokat.

## Kísérlet és elmélet: alapállapot

Ami a kén vegyértékhéjának kitágulását illeti, a kísérleti bázis bőséges: kémiai reaktivitás, dipólus momentum meghatározása, polarográfia, röntgensugár spektroszkópia és diffraktometria ,molekulaspektrumok. Hatalmas mennyiségű kísérleti adatot közöltek, a legfontosabbakat a 2. táblázatban foglaltuk össze. (Az itt található + és — jelek azt jelzik, hogy az illető vizsgálat végeredménye alátámasztotta-e vagy ellene mondott-e a kén vegyértékhéja esetleges kitágulásának.) A 2. táblázatban összefoglalt eredmények válasza vegyes, a kísérleti adatok halmaza nem képes kérdésünkre egyértelmű választ adni. Nézzük mi a helyzet az elméleti tanulmányok vonalán!

A vegyértékhéj kitágulással kapcsolatos elméleti stúdiumok hasonlóan bőséges anyagot szolgáltatnak, mint a kísérletes munkák. Ezek közül a leglényegesebbeket (és legjellemzőbbeket) a 3. táblázatban foglaltuk össze. (A + és — jelek itt is ugyanazt jelentik, mint a 2. táblázatnál. A $p$ — ill. $d$. model megjelölés azt jelenti, hogy a számítást a $d$ — pályák explicit figyelembevétele nélkül vagy azzal végezték-e el.)

Az elméleti eredmények gyakran ellentmondók, néha a $p$- és a $d$-model hasonló eredményre vezet, de ha megfelelően alapos MO elméleti módszert, mint az ab-initio számítást alkalmazunk, egyértelmű, hogy a $d$-pályák nem vesznek részt jelentékeny mértékben a kötésekben. Ezen elméleti eredmény igazolta a vegyértékhéj kitágulásával kapcsolatos korábbi kételyeinket.

## Kísérlet és elmélet: fotokémiailag gerjesztett állapot

Mind a régebbi, mind az újabb elméleti számítások az alapállapotra vonatkoztak, viszont az ultraibolya színképek eredményei a fotokémiailag gerjesztett állapotokat tükrözik.

**2. táblázat**

*A kétértékű kén vegyérték elektronhéjának kitágulásával kapcsolatos kísérletek eredményei*

| Kísérleti módszer | Eredmények | |
|---|---|---|
| | Különböző szerzők | Bologna-i csoport |
| Kémiai reaktivitás (általában) | ⊕ (általában) | [⊖ l. számítások] |
| Hammett állandók | Különböző eredmények ⊕, ⊖, kis vagy elhanyagolható hatás | |
| Dipólus momentumok | ⊖ vagy ⊕ 1959—66 | ⊖ (TA származékok, 1957; DFS származékok: O-híd ≃ S-híd, 1955) |
| Polarográfia | ⊖ (1967)<br>? (1965—67) | ⊖ (DFS származékok: O-híd ≃ O—NH-híd, 1962) |
| Röntgen színkép | | ⊖ (kísérlet + MO számítás, 1963) |
| Röntgen diffraktometria | | ⊖ (DFS származékok: nincs N—S kölcsönhatás, 1973—5) |
| Raman és NQR színkép | ⊕ (1959—1966) | |
| Infravörös színkép | ⊕ (1953—74) | ⊖ (TA származékok, DFS származékok: O-híd ≃ O—NH-híd, 1962—5) |
| NMR | ⊖ (Acetilén éterek: M effektus O-, I effektus s-étereknél, 1962)<br>⊕ vagy ? (1959—66) | ⊖<br>⊖ (TA származékok, 1962) |
| ESR | ? (1965—67) | ⊖ ? (1968—72) (l. számítások) |
| ESCA | | Nem kimutatható, 1973 |
| PES | ⊖ (kísérl. + p-modell szám, 1972)<br>⊕ (1973) | ⊖ (kísérl. + CNDO szám A és TA származékok, 1975) |
| Ultraibolya színkép | ⊕ (1949—1965)<br>? (S- és O-cianidok, 1955)<br>⊖ (Benztiazol-szulfonamid, 1957) | ⊖ (TA származékok DFS származékok: O-híd ≃ O—NH-híd, 1948—67) |
| TA — tioanizol | A — anizol | DFS — difenil-szulfid |

Az UV spektrumok eredményeit mint erre már utaltunk, a bolognai csoport úgy értelmezte, hogy ezek ellene mondanak a kén vegyértékhéja esetleges kiterjedésének. Ezt a kijelentést empirikus úton elsősorban a tioanizol és a difé-

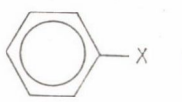
**3. táblázat**

*A kétértékű kén vegyértékhéjának kitágulásával kapcsolatos elméleti munkák eredményei*

| Vizsgálat tárgyát képező kémiai rendszer | Módszer | Eredmény |
|---|---|---|
| Tiofén (Longuet-Higgins, 1949) | MO | ⊕ |
| Tiofén (1954, 1958, 1966) | MO | ⊕ |
| Tiofén (1960) | VB | ⊖ |
| Tiofén (1963, 1964, 1965) | MO | ⊖ |
| Tiofén (1967) | MO | 3*d*, (4*s*, 4*p*) pályák hatása elhanyagolható |
| Ditiadién (1958) | MO | ⊕ |
| Ditiadién (1963) | MO | ⊖ |
| Különféle heterociklusok (1963) | MO | *p*- és *d*-modell ugyanazon eredményre vezetett |
| Nyíltláncú telítetlen szulfidok (1965, 1970) | VB | *d*-pályák részvétele elhanyagolható |
| Ditienil (1964) | MO | ⊖ |
| Gyökös kéntartalmú rendszerek (1965, 1967) | MO | ⊖ |
| Gyökös kéntartalmú rendszerek (1968, 1972) | MO | *p*- és *d*-modell gyakorlatilag ugyanazon eredményre vezetett |
| Tiopirilium ionok (1969) | MO | ⊖ |
| Aza-tio-heterociklusok (1967) | MO | ⊖ |
| Sztirol-származékok (1970) | MO | Lehetséges jelentős *d*-részvétel de egyes tulajdonságok értelmezéséhez ez nem szükséges |
| Metil-allil-szulfid | MO | ⊕ hatás egyes tulajdonságoknál, de nem szükséges az UV sp. értelmezéséhez |
| $CH_2-S-CH_2$ (1969) | ab inito | — |
| $CH_2-S-H$ (1970, 1974) | ab inito | — A *d*-pályák részvétele matemaikailag kimutatható, de elhanyagolható a kémiai sajátságok szempontjából |
| Tiofén, Tio-tiofén, tiirinium-szérm. (1972) | ab inito | — |
| $\overset{+}{C}H_2-SH(CH_2-SH)^{\cdot}$ | ab inito | — |

nil-szulfid vizsgálatára alapozták, (az anizol és a difeniléter spektrumával való összehasonlítás révén) — elméleti alátámasztása sok évig hiányzott.

1967-ben Bolognaban megvizsgáltuk számos benzol-származék (12. ábra) gőzfázisú UV spektrumát, és kimutattuk, hogy az UV elnyelési maximumok eltolódása ($\Delta\gamma$) kapcsolatba hozható* a megfelelő szén-heteroatom átfedési



$$\begin{cases} X = OH,\ SH;\ OCH_3,\ SCH_3; \\ \quad SeH,\ SeCH_3,\ Hlg; \\ \quad NH_2,\ NHCH_3,\ N(CH_3)_2 \end{cases}$$

*12. ábra*

integrállal ($S_{C-X}$) és a megfelelő helyettesített metán ionizációs potenciáljával ($I_{CH_3-X}$):

$$\Delta\gamma(cm^{-1}) = \gamma(C_6H_5{-}X) - \gamma(C_6H_5{-}H) \sim \frac{S_{C-X}}{I_{CH_3-X}}.$$

Az eredmény nagymértékben arra utal, hogy valamely szulfurált benzolszármazék alacsony frekvenciájú elektronátmenete ugyanolyan jellegű,* mint más monoszubsztituált benzolszármazékoké, különösen mint a megfelelő oxi-származékoké. Ez a tény pedig azt támasztja alá, hogy a tiovegyületeknél $3d$ vagy magasabb pályák nem vesznek részt a kötésben a fotokémiailag gerjesztett állapotnál sem.

Mindazonáltal ez a bizonyíték óvatosan kezelendő, mivel ez az egyetlen átmenet esetleg nem jellemzi eléggé a gerjesztett molekula egészét, úgyhogy a $3d$ pályák részvételének kérdése részben még nyitottnak tekinthető. Közelítő MO számítások összhangban vannak az említett spektroszkópiai eredménnyel, sajnos pontosabb számítások egyelőre nem állnak rendelkezésre, többek között azért, mivel elvégzésük igen sok számítógép időt igényel és így nagyon drága.

## Összefoglalás

A bemutatott eredmények a következő következtetések levonását teszik lehetővé:

Kén kötéseknél, alapállapotú molekulánál, soha sem sikerült $3d$ — vagy magasabb gerjesztett pl. 4s, 4p — pályák részvételét közvetlen kísérleti úton igazolni.

Az alapállapotra rendelkezésre álló részletes számítási eredmények szintén nem jelzik, hogy $3d$ pályák résztvennének a kötésekben olyan mértékben, mely képes lenne a tiovegyületek molekuláris sajátságait jelentősebben befolyásolni.

A fotokémiailag gerjesztett állapotnál a nagy hullámhosszaknak megfelelő átmenet nem utal $3d$ elektronok részvételére, de más spektrum-tartományokra vonatkozóan még tovább alapos számítások szükségesek.

* A. Mangini, A. Trombetti, C. Zauli, J. Chem. Soc. (B), 153 (1967).

* A monoszubsztituált benzolszármazékok ezen átmenete $A_1 - B_2$ típusú, mely a helyettesítetlen benzol $A_{1g} - B_{2u}$ átmenetéből származtatható.

**Summary**

The results reviewed in this paper allow to deduce the following conclusions for divalent sulfur compounds:

In the ground state $3d$ — or higher excited such as $4s$ or $4p$ — orbital participation could never be proved by direct experimetal techniques.

Computations regarding the ground state, as for as carried out with a sophisticated treatment give no indication for a $3d$ orbital participation which would be able to infor on molecular properties.

For the photo-excited state, the longer wave length region transition does not indicate $3d$ orbital participation in the bonding, but further sophisticated calculations are needed for the rest of the UV spectrum.

## IRODALOM

*A terület részletes összefoglalását adja a következő dolgozat:*

A. MANGINI: The conjugative ability of divalent sulphur groupings. Mem. Acc. Naz. Lincei, [VIII], **14**, (2) 35 (1977).

*További fontosabb összefoglaló és eredeti dolgozatok időrendben:*

A. MANGINI: J. de Physique et le Radium, **15**, 625 (1954)
A. MANGINI: Gazz. Chim. Ital., **88**, 1063, (1958)
A. MANGINI: J. Chim. Phys., **1959**, 240
A. MANGINI: Boll. sci. fac. chim. ind. Bologna, **18**, 191 (1960)
G. CILENTO: Chem. Rev., **60**, 147 (1960)
A. MANGINI: Revue de Chimie (Acad. Rep. Pop. Roumaine), VII, no. 1, 313 (1962)
C. C. PRICE, S. OAE: „Sulphur Bonding", The Ronald Press Co., New York, 1962
J. DEGANI, A. MANGINI, A. TOMBETTI, C. ZAULI: Spectrochim. Acta, 1967, 23A, 1351; A. MANGINI, A. TROMBETTI, C. ZAULI, J. Chem. Soc., 1967 (B), 153
W. G. SALMOND: Quart. Rev., **22**, 253 (1968)
G. MACCAGNANI, G. MAZZANTI: „The Chemistry of Thiol Group (Directive and Activating Effect)" (Ed. S. Patai), Interscience, London, 1974
I. G. CSIZMADIA: „The Chemistry of Thiol Group (General and Theoretical Aspects)", (Ib. Ib.), Ib., London, 1974

Fordította:
PÁLYI GYULA

*Kémiai Közlemények 55. kötet 1981 p. 223—242*

# A PVC TERMOOXIDATÍV DEGRADÁCIÓJA

TÜDŐS FERENC
az MTA levelező tagja
KELEN TIBOR
a kémiai tudományok doktora
NAGY TIBOR TAMÁS
a kémiai tudományok kandidátusa
*(Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete Budapest, 1025)*

Érkezett: 1980. március 4-én

## Bevezetés

Az utóbbi években világszerte széles körű vizsgálatok folytak a PVC degradációs területén [1—7]. Ezek tárgya elsősorban a tisztán termikus degradáció és stabilizáció volt, annak ellenére, hogy a bomlás sebessége oxigén jelenlétében lényegesen nagyobb, mint vákumban vagy inert atmoszférában [pl. 8—10].

Az oxigén hatása a degradációra nem tekinthető katalízisnek, az irodalomban mégis gyakran előfordul, hogy azt írják: „az oxigén katalizálja a PVC bomlását" [11, 12]. A szilárd PVC minták termooxidatív degradációja gyorsuló folyamat. Ez különösen kifejezett magas hőmérsékleteken (180°C felett) és nagy sósavlehasadási konverzióknál [11, 13, 14]. Ilyen körülmények között azonban esetenként inert atmoszférában is észlelhető gyorsulás [15—18], ennek ellenére egyes szerzők az öngyorsulást a termooxidatív degradáció jellemzőjének tekintik [11, 19].

Karakterisztikus különbség van az inert atmoszférában és az oxigénben degradált minták színében. Azonos sósavlehasadási konverzió mellett az oxigén jelenlétében degradált minták kevésbé színeződnek el. A termikusan degradált minták UV és látható spektrumában jól megkülönböztethetőek a különböző hosszúságú poliénekhez tartozó elnyelési maximumok, a termooxidatív degradáció esetén ezek összemosódnak [20, 21]. A tisztán termikus degradáció során nem következik be mérhető mennyiségű láncszakadás [22, 23], oxigén jelenlétében azonban igen [9—11].

A termooxidatív degradációt többnyire ugyanazokkal a módszerekkel vizsgálják, mint a tisztán termikus folyamatot, csak kevés kutatóhelyen alkalmaznak speciális módszereket. A sósavlehasadást általában folyamatos méréssel követik. Néhány szerző az UV és látható spektrum változásait is tanulmányozta. Hasznosnak bizonyultak azok a módszerek, amelyeknél több paraméter változása egyidejűleg követhető, például GUYOT és BENEVISE egyszerre mérte a minta súlyát és a lehasadt sósav mennyiségét [24]. WOLKÓBER és

munkatársai olyan műszert szerkesztettek (Dinamoxméter) amely a termooxidatív és fotooxidatív degradációban a lehasadt sósav és a felvett oxigén mennyiségét regisztrálja [25, 26]. A térhálósodás és láncszakadás vizsgálata többnyire viszkozimetriával és a gélhányad mérésével történt [9, 27, 28], de van példa abszolút molekulasúly mérési módszer [29] és a gélpermeációs kromatográfia (GPC) alkalmazására is [22]. Infravörös spektroszkópiával és a polimer kémiai átalakításával kimutatták, hogy a karbonil csoportok nagy része kettőskötéssel konjugált helyzetben van [30, 31].

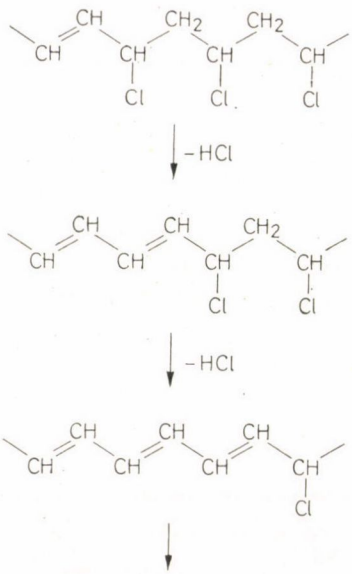
A termooxidatív degradáció mechanizmusával számos közlemény foglalkozik [1, 9, 12—14, 19, 21, 32—37]. Általánosan elfogadott, hogy oxigén jelenlétében fontos szerephez jutnak a gyökös láncfolyamatok. Ezt alátámasztja az a tapasztalat is, hogy a termooxidatív sósavlehasadás sebességét antioxidánsok csökkentik [38, 39]. Az antioxidáns jelenlétében, levegőben degradált PVC ultraibolya és látható spektruma hasonlít az inert atmoszférában degradáltéhoz, jól megkülönböztethetőek benne a különböző hosszúságú poliéneknek megfelelő csúcsok [40]. Több szerző tapasztalta, hogy gyökös iniciátorok inert atmoszférában is gyorsítják a PVC degradációját [41, 44]. Megjegyezzük azonban, hogy BRAUN és BENDER ilyen hatást nem tapasztalt [10]. Ha ózonos kezeléssel [42, 45, 46] vagy más módon [47] peroxid csoportokat építenek be a polimerbe, a degradáció sebessége lényegesen megnő.

Ebben a tanulmányban felvázoljuk a stabilizátormentes PVC termooxidatív degradációja területén végzett munkánkat és az elért eredményeket. A folyamatról általunk kialakított kémiai és reakciókinetikai kép néhány vonásában hasonló a RIECHE [33] és BRAUN [21] által adott leíráshoz, több területen azonban új szempontokat vetünk fel és lényegesen szélesebb körű kísérleti anyagra támaszkodunk. A jelen dolgozatban nem tekintjük át a témához lazábban kapcsolódó kérdések irodalmát, csupán néhány, az utóbbi években megjelent publikációra vagy összefoglaló közleményre hívjuk fel a figyelmet a PVC termikus degradációja [1—7, 48, 49], a stabilizáció oxigén jelenlétében [38—40, 50] a PVC fotooxidációja [51], a magas hőfokon (250°C felett) oxidatív atmoszférában végzett pirolizis [52, 53] és a szénhidrogének és telítetlen szénhidrogének autooxidációja [54, 55] területéről.

A termooxidatív PVC degradáció megismeréséhez szükség van a tisztán termikus degradáció, valamint a poliénoxidáció kinetikájának és mechanizmusának megismeréséhez. Ezek maguk is bonyolult folyamatok. Vizsgálatukban azonban nagy előnyt jelent, hogy a termooxidatív degradáció még sokkal összetettebb folyamatától elkülönítve is tanulmányozhatóak.

## A PVC termikus degradációja

A PVC tisztán termikus degradációjában a sósavlehasadás cippzárszerűen, allilaktivált lépések sorozatában megy végbe, és különböző hosszúságú konjugált poliének képződnek.




A poliénszekvenciák viszonylag rövidek, átlagos hosszuk többnyire 4—10. Ez azt jelenti, hogy az allilaktivált láncreakció nem fut végig az egész polimermolekulán, hanem jóval hamarabb lezáródik [20, 21, 48]. Az elsődleges sósavlehasadási folyamatban a következő három alapvető lépést kell megkülönböztetni [48]:

1. A reakciólánc iniciálása
2. Allilaktivált növekedés
3. Lánczáródás

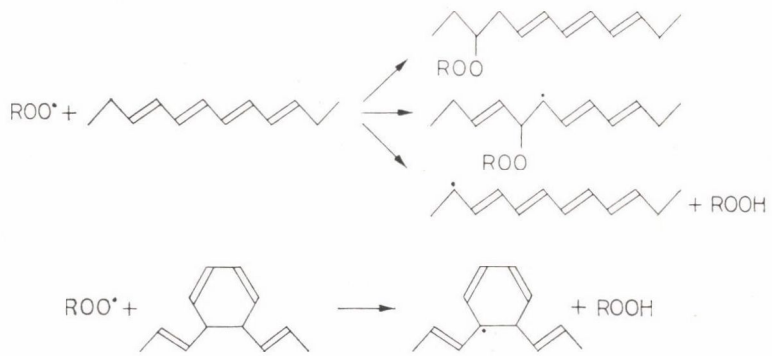
Az iniciálás a polimer hibahelyein és — kisebb sebességgel — statisztikusan is bekövetkezik [6, 48]. A lánczáródás sebességi állandója nagy, így a degradáció rövid idő alatt kvázistacionáriussá válik és a közbenső termékek (a még növekvő poliének) koncentrációja igen kicsiny. A lánczáródás mechanizmusa még nem teljesen felderített, feltehető, hogy gyűrűzáródással történik [6, 48, 49], de a polimerben eleve adott szekvenciák is szerepet játszhatnak [56]. Ha a lánczáródás valószínűsége független a polién hosszától, akkor a poliének hosszúság szerinti eloszlása geometriai. Tapasztalataink szerint ez jó közelítéssel valóban fennáll [48].

A primer sósavlehasadási és poliénképződési folyamatot másodlagos reakciók kísérik [57], például a poliének ciklizációja [49, 58], kismennyiségű benzol képződése [6, 21, 49], továbbá a szilárd PVC minták degradációja esetén térhálósodás [9, 22, 28, 59].

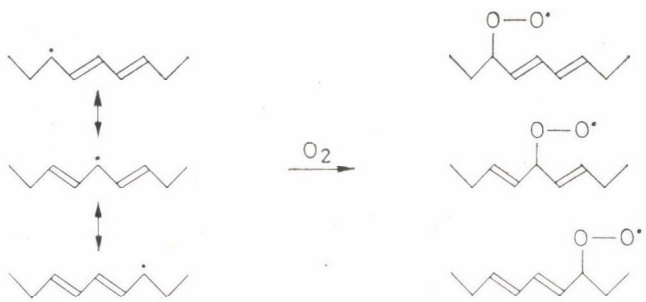
## A poliének oxidációja

Ismert, hogy a telítetlen szénhidrogének, különösen a konjugált diének és poliének könnyen oxidálódnak [54, 55]. A két fő és gyakran kompetitív láncnövekedési lépés egy peroxi gyök addíciója kettőskötésre, ill. az allil hidrogénatom lehasítása [60]. A hosszú poliének oxidációjáról a $\beta$-karotin [61, 62] kivételével eddig elég kevés vizsgálatot publikáltak.

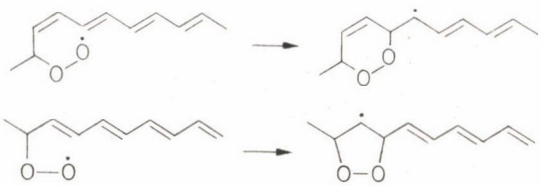
A poliének gyökös oxidációjának tulajdonítható a degradált PVC színének halványulása oxigén hatására [63, 64]. A termikusan degradált PVC különböző hosszúságú poliéneket, valamint 1,3-ciklohexadién csoportokat [49, 58] tartalmaz, amelyek az oxidáció során különböző intermolekuláris láncnövekedési lépésekben vehetnek részt, például az alábbiakban:



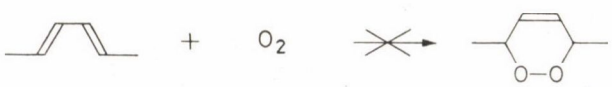

A fenti folyamatokban képződött gyökök oxigén addíciójával gyorsan peroxi gyökké alakulnak. Egy delokalizált polienil gyökből többféle peroxi gyök képződhet, ami megnöveli a lehetséges termékek számát:



A poliénoxidációban meg kell különböztetnünk intermolekuláris és intramolekuláris láncnövekedési lépéseket. Az előbbi esetben az oxidatív lánc az egyik poliénről egy másikra tevődik át, azaz a peroxi gyök egy újabb poliént támad meg. Az utóbbi esetben a peroxi gyök „back-biting" típusú lépésben egy közeli kettőskötéssel reagál és ciklikus peroxidot képez, legnagyobb valószínűséggel 5, ill. 6 tagú gyűrűt [65]:

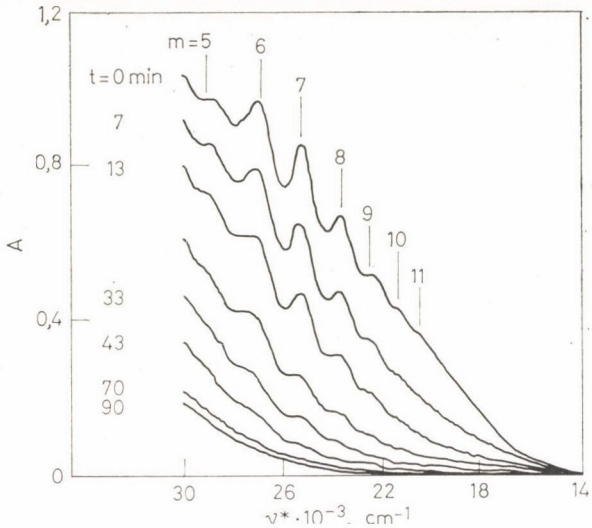


A régebbi irodalomban gyakran találkozunk azzal az elképzeléssel, hogy az oxigénmolekula a poliénekkel dienofilként reagál [32, 33, 39] és így képez ciklikus peroxidot. Ez a reakció azonban az alapállapotú, triplett oxigénmolekulával spin-tiltott, ilyen jellegű termékeket a szingulett oxigén ad [66], így ez a reakció a PVC oxidatív degradációjában nem játszhat számottevő szerepet:



A termikusan degradált PVC poliénjének oxidációja összetett láncfolyamat, jól definiált reakciókörülmények között azonban megbízható információkat nyerhetünk az egyes lépések mechanizmusáról és kinetikájáról. A különböző hosszúságú poliének fogyása az UV és látható spektrumban jól követhető [58, 59, 65, 67, 68] (1. ábra). (Az 5-nél kevesebb kettőskötést tartalmazó poliének mennyiségét az oldószer UV elnyelése miatt nem mértük.)

Az oxidáció kinetikája meglepően egyszerűen leírható, ha megfelelő szabadgyökös iniciátorral állandó iniciálási sebességet biztosítunk és a vizsgálatot közömbös oldószerben (TCB) egy atmoszféra oxigénnyomás mellett végezzük [65]. Ekkor a poliénfogyás elsőrendű, azaz a log $[(A - A_\infty)/(A_0 - A_\infty)]$ mennyiség az idő függvényében ábrázolva egy adott hosszúságú polién esetén egyenest ad ($A$ az abszorbancia). Ezeknek az egyeneseknek a meredeksége, azaz a poliének fogyási sebességi „állandója" a poliének hosszával arányosnak bizonyult. Ezt illusztrálja a 2. ábra, ahol független változóként a poliénhossz és a reakcióidő szorzatát ($m \cdot t$) használtuk. Minden mérési pont jó közelítéssel egyetlen egyenesre esik, így egy adott iniciátorkoncentrációnál a reakció egyetlen bruttó sebességi értékkel jellemezhető, ennek az egyenesnek a $W$ meredekségével. A kísérleti körülmények változtatására a reakciósebesség a gyökös oxidációban megszokott módon változik. A $W$-vel jelölt reakciósebesség arányos az iniciátorkoncentráció négyzetgyökével, ami bimolekuláris lánczáródásra utal. 0.5 atm felett $W$ gyakorlatilag független az oxigén parciális nyomásától.

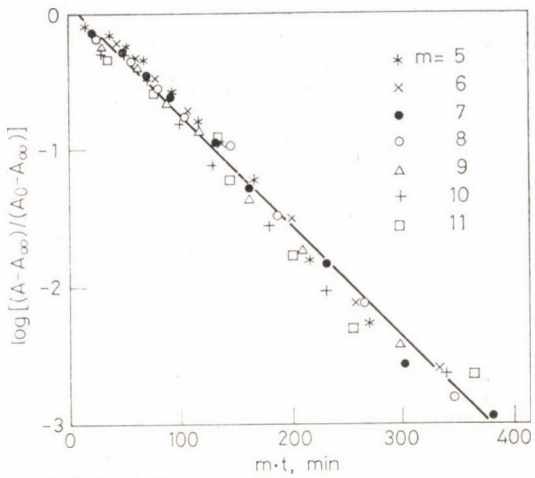



*1. ábra.* A termikusan degradált PVC UV és látható spektrumának alakulása iniciált oxidáció során. Kísérleti körülmények: a PVC-t 1, 2, 4-triklórbenzolos (TCB) oldatban argonáramban 1% sósavlehasadási konverzióig elődegradáltuk. Az oxidáció 60°-on 1 atm $O_2$ és 1.3 mmol/l azo-bisz-izobutironitril mellett történt

Ez azzal magyarázható, hogy az alkil-, ill. polienil gyökök gyorsan konvertálódnak peroxi gyökökké és ez utóbbiak dominálnak a lánczáródásban.

Azt tapasztaltuk a poliénoxidáció kinetikai leírásánál, hogy a rövidebb poliének képződését a hosszabbakból figyelmen kívül hagyhatjuk. Ez annak tudható be, hogy az oxidáció során intramolekuláris láncnövekedési lépések is bekövetkeznek. Ha az iniciátort (AIBN) inert atmoszférában reagáltatjuk a poliénekkel, akkor a poliének fogyása sokkal lassúbb, a rövidebb poliének másodlagos képződése nem hanyagolható el és a kinetika bonyolultabb [65]. Ha azonban az oxigén koncentrációja elég nagy, akkor a polién szekvencia „teljesen elfogy" a peroxi gyök támadását követő intramolekuláris láncnövekedési lépésekben. A poliénfogyás sebessége és a poliénhossz között tapasztalt arányosság (2. ábra) azt mutatja, hogy az intermolekuláris láncnövekedés sebességi állandója arányos kell legyen a poliénhosszal, legalábbis a vizsgált 4-nél hosszabb szekvenciák esetén. Kémiailag ez azt jelenti, hogy a peroxi gyök a polién bármely kettőskötésével azonos valószínűséggel reagál. A peroxi gyöknek a kettőskötésre történő addíciója mellett mellékreakcióként egy másik intermolekuláris láncnövekedés is végbemegy, az allil hidrogénatom lehasítása. A gyökös láncreakcióban szokásos elhanyagolásokkal az alábbi egyenlet állítható föl a poliének iniciált oxidációjára [65]:

$$\log(p_{m0}/p_m) = \underbrace{(2k_1f)^{1/2} I^{1/2}[k_2/(2k_4)^{1/2}]}_{W} m \cdot t \qquad (1.)$$




*2. ábra.* A polién maradékhányad logaritmusának függése a poliénhossz és az oxidációs idő szorzatától. A kísérleti körülményeket az 1. ábránál közöltük. (*A* az abszorbancia)

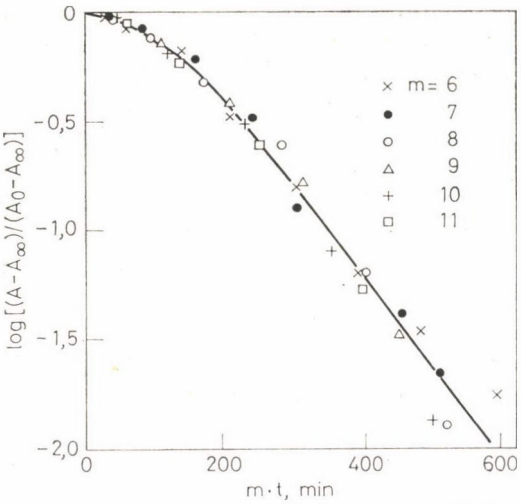
Itt $W$ a bruttó poliénfogyási sebesség, $p_{m0}$, ill. $p_m$ az $m$ hosszúságú polién koncentrációját jelenti az oxidáció kezdetén, ill. $t$ idő múlva, $k_1$ az iniciátor bomlási állandója, $f$ a gyökhasznosítási tényező, $k_2$ az intermolekuláris láncnövekedés sebességi állandója a poliénszekvencia egy kettőskötésére számítva, $k_4$ a lánczáródás sebességi állandója és $I$ az iniciátorkoncentráció.

Az (1) egyenlet felhasználásával 40—70°C hőmérséklet tartományban meghatároztuk az oxidáció kinetikai paramétereit. A poliének oxidálhatóságára jellemző $[k_2/(2k_4)^{1/2}]$ mennyiség hőfokfüggése az alábbi Arrhenius egyenlettel írható le.

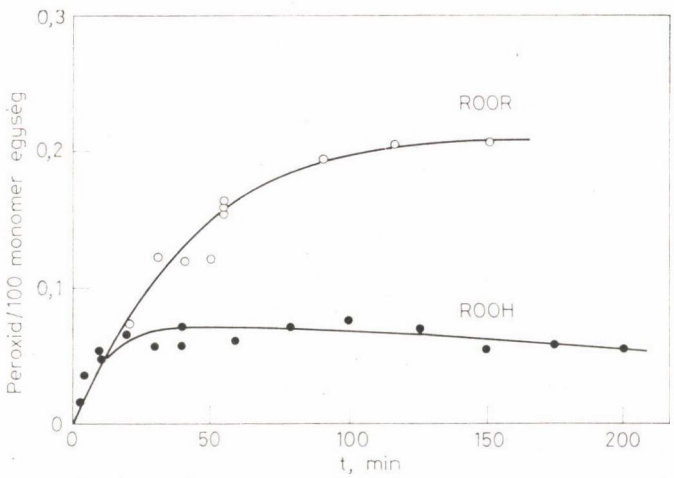
$$k_2/(2k_4)^{1/2} = 9.8 \times 10^4 \exp\left[(-26.3\ \text{kJ/mól})/\text{RT}\right] \text{mól/l})^{-1/2}\ \text{min}^{-1/2} \qquad (2.)$$

Oldatban a poliénszekvenciák autooxidációja hasonló az iniciált oxidációhoz, itt azonban az iniciálás sebessége az oxidáció előrehaladtával a degenerált láncelágazások következtében változik. Szerencsére ebben az esetben is jó közelítéssel teljesül a poliénhossz és a fogyási sebesség közötti arányosság. Az oxidáció kezdetén a sebesség növekszik, később azonban közelítőleg első rend szerint változik. (3. ábra) [67]. Kis oxigénnyomásokon a poliénfogyás sebessége az oxigén nyomásával arányos, 0,7 atm felett azonban már közel állandó. A második szakasz bruttó sebessége (a 3. ábra szerinti görbék egyenes szakaszának $W$ meredeksége) arányos a kettőskötések kezdeti koncentrációjának négyzetgyökével. A bruttó aktiválási energia mintegy 42 kJ/mól. Irodalmi adatok szerint a $\beta$-karotin oxidációjának kinetikája fentiekhez sok tekintetben hasonló [61, 62].

A poliénoxidáció során jodometriásan [67, 69] mértük a hidroperoxidok és a dialkilperoxidok mennyiségét. A poliének autooxidációja során a dialkil-




*3. ábra.* A polién maradékhányad logaritmusának függése a poliénhossz és az oxidációs idő szorzatától, az autooxidáció során. Kísérleti körülmények: előbbegradálás mint az 1. ábránál, oxidáció 100 °C 1 atm $O_2$




*4. ábra.* Peroxidképződés a termikusan degradált PVC oxidációja során. A kísérleti körülményeket a 3. ábránál közöltük

peroxidok mennyisége folyamatosan növekszik, a hidroperoxid-koncentráció azonban röviddel az oxidáció kezdete után egy lapos maximumot ér el, majd lassan csökken. A dialkilperoxidok (nagyrészt ciklikus peroxidok) mennyisége hosszabb oxidációs időknél jelentősen meghaladja a hidroperoxidokét, és az oxidáció végén eléri az induló kettőskötés mennyiségnek egyötödét (4. ábra).

Az autooxidáció kinetikája jól értelmezhető ha elfogadjuk, hogy az iniciálásban dominálóan a hidroperoxidok vesznek részt. Az oxidáció kezdetén a poliénfogyás sebessége a hidroperoxid-koncentráció növekedésével összhangban emelkedik. A második szakaszban észlelt elsőrendű poliénfogyási kinetika viszont konstans iniciálási sebességnek felel meg, ekkor a hidroperoxid-koncentráció közel állandó. Ebben a szakaszban az (1) egyenlethez hasonlóan számíthatjuk a poliénfogyás bruttó sebességét:

$$W = (2k_3f)^{1/2} \cdot [\mathrm{ROOH}]^{1/2} \cdot k_2/(2k_4)^{1/2} \qquad (3.)$$

Itt $k_3$ a hidroperoxid-bomlás sebességi állandója, [ROOH] a hidroperoxid-koncentráció, a többi jelölés az (1) egyenletben használtakkal azonos. A bruttó sebesség ($W$) és a kezdeti kettőskötés koncentráció négyzetgyöke között talált arányosság is érthető a (3) egyenlet alapján, amennyiben a hidroperoxid-koncentráció ebben a szakaszban a kezdeti kettőskötés-koncentrációval arányos. A hidroperoxid-bomlás sebességi állandója és a gyökhasznosítási tényező szorzata ($k_3f$) a (3) egyenlet alapján meghatározva 100°C-on $3.10^{-4}$ $\mathrm{min}^{-1}$ körüli érték.

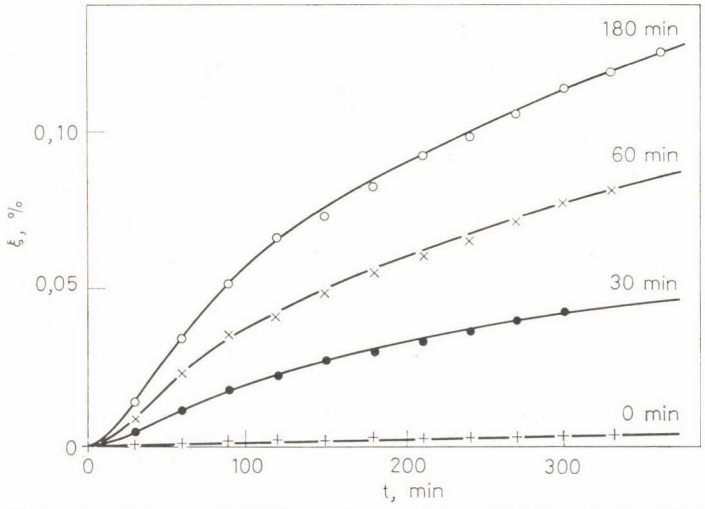
Az oldatban végbemenő poliénoxidáció fő jellemzőit az alábbiakban foglalhatjuk össze:

1) Ha külön iniciátort nem adagolunk, akkor az iniciálást elsősorban a hidroperoxidok bomlása okozza.
2) Az intramolekuláris oxidációs lépésekben jelentős mennyiségű ciklikus peroxid képződik.
3) Az intermolekuláris láncnövekedési lépés sebességi állandója a poliénhosszal arányos.
4) Elég nagy oxigénkoncentrációnál a peroxi gyökök bimolekuláris letörése a fő lánczáró folyamat.

A termikusan degradált PVC poliénjeinek autooxidációja szilárd fázisban sok tekintetben hasonló a folyadékfázisú oxidációhoz [68]. Itt csak a lényegesebb különbségeket említjük meg. A hosszabb poliének oxidációja ebben az esetben is gyorsabb, mint a rövidebbeké, az arányosságtól azonban számottevő eltérés észlelhető. Egy rövid indukciós periódus elteltével a log $[(A - A_\infty)/(A_0 - A_\infty)]$ vs. $m \cdot t$ görbék egyenesek, ami elsőrendű poliénfogyási kinetikának felel meg. Később a sebesség erősen csökken. A bruttó aktiválási energia (113 kJ/mól) nagyobb, mint a folyadékfázisú oxidációnál. Eltérő a sebességnek az oxigén parciális nyomásától való függése is, szilárd fázisban a sebesség még 1 atm körül is majdnem arányos az oxigén parciális nyomásával. Ezek a különbségek minden bizonnyal azzal függenek össze, hogy a reaktánsok mozgékonysága a szilárd fázisban lényegesen kisebb, mint folyadékban, ez annyira bonyolulttá teszi a folyamatokat, hogy még kvalitatív magyarázatot adni is nehéz.

## A PVC termooxidatív degradációjának kezdeti szakasza

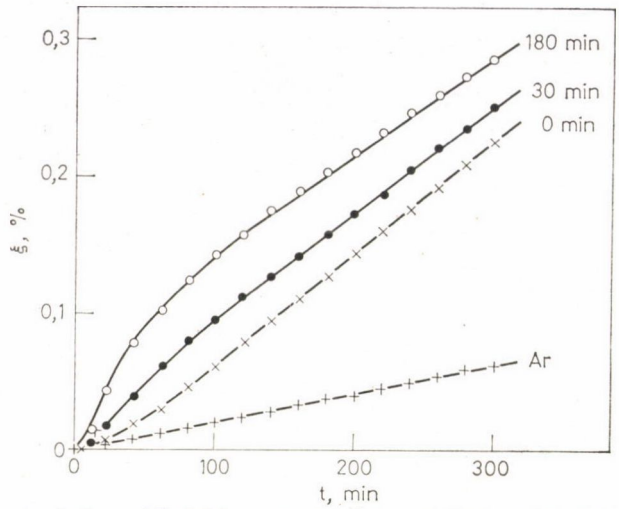
Az egész folyamat megértése szempontjából meghatározó a degradáció kezdeti szakasza. Gyakorlati szempontból is fontos a kezdeti szakasz, mivel a PVC már néhány tized százalék HCl lehasadása után egy használhatatlan, elszíneződött anyaggá válik.



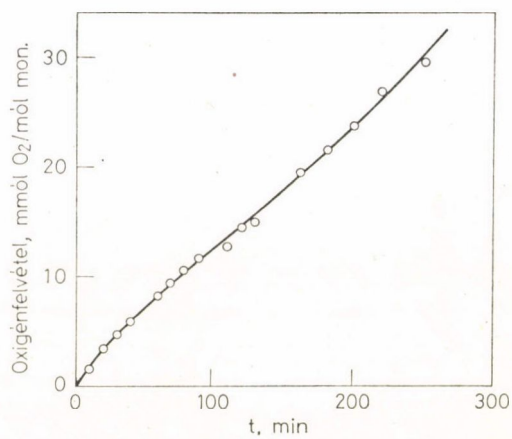

*5. ábra.* Kezeletlen és előbdegradált PVC porok sósavlehasadási kinetikája. Kísérleti körülmények: előbdegradálás 180 °C, Ar, az előbdegradálási időket az egyes görbékre ráírtuk; oxidáció 110 °C, 1 atm $O_2$

A PVC-ről már 100°C körül inert atmoszférában is mérhető sebességgel hasad le HCl [70]. Oxigénben is nagyon lassú, de mérhető sósavlehasadás észlelhető [68]. Termikusan előbdegradált (poliéneket tartalmazó) minták esetén azonban sokkal gyorsabb a sósavlehasadás (5. ábra). A poliénoxidációt tehát számottevő HCl elimináció is kíséri. Az előbdegradált minták esetén a sebesség maximumon halad át és pl. 110°C-on még 300 perc alatt sem ér el stacionárius értéket. Ez összhangban van azzal, hogy a folyadékfázisú oxidáció alapján a hidroperoxidok átlagos élettartamát több száz percre tehetjük.

A sósavlehasadás maximális sebessége a poliénkoncentráció, valamint az oxigén parciális nyomásának emelésével növekszik, hőfokfüggése 50 kJ/mól értékkel jellemezhető. Az egyes folyamatok eltérő aktiválási energiájának következtében a kinetikai kép erősen változik a hőmérséklettel. Magasabb hőmérsékleten pl. 145°C-on (6. ábra) oxigénben a kezeletlen mintán mért sósavlehasadási sebesség kezdetben növekszik, majd stacionárius értéket ér el. Inert atmoszférában a sebesség gyakorlatilag állandó és lényegesen kisebb, mint oxigénben. A poliénoxidáció következtében az előbdegradált minták sósavlehasadási sebessége oxigénben nagyobb, de a stacionárius sebesség azonos, sőt talán még valamivel kisebb is, mint a kezeletlen PVC-é. A kezdeti szakasz után a PVC termo-




*6. ábra.* Kezeletlen és előbdegradált PVC porok sósavlehasadási kinetikája 145 °C-on atmoszférikus nyomású oxigénben, ill. argonban. Előbdegradálás: 180 °C, Ar

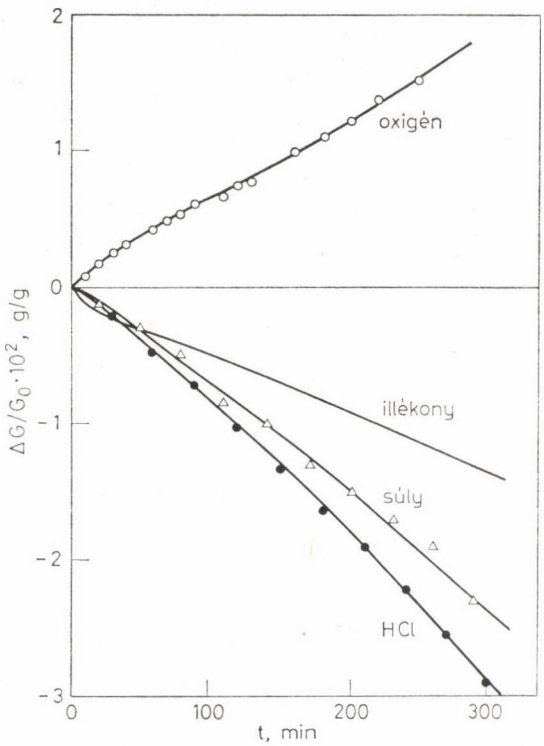



*7. ábra.* A PVC termooxidatív degradációjában fogyott oxigén mennyisége 180 °C-on, 1 atm $O_2$ mellett

oxidatív degradációjának legfontosabb közbenső termékei — a poliének és peroxidok — stacionárius koncentrációt érnek el.

A hőmérséklet további emelésével az átmeneti szakasz hossza csökken és összemérhetővé válik a termikus egyensúly beállásához szükséges idővel. Ezzel magyarázható, hogy az irodalomban a termooxidatív sósavlehasadás stacionárius sebességét általában kezdeti sebességnek tekintik [22].

A reakció kezdeti szakaszától eltekintve a sósavlehasadási sebességgel arányos oxigénfogyási sebesség mérhető. A reakció kezdetén kismennyiségű oxigén (mintegy $10^{-3}$ mól $O_2$/mól monomer egység) viszonylag gyorsan elfogy, valószínűleg a polimer szennyezőivel és hibahelyeivel való reakcióban (7. ábra).

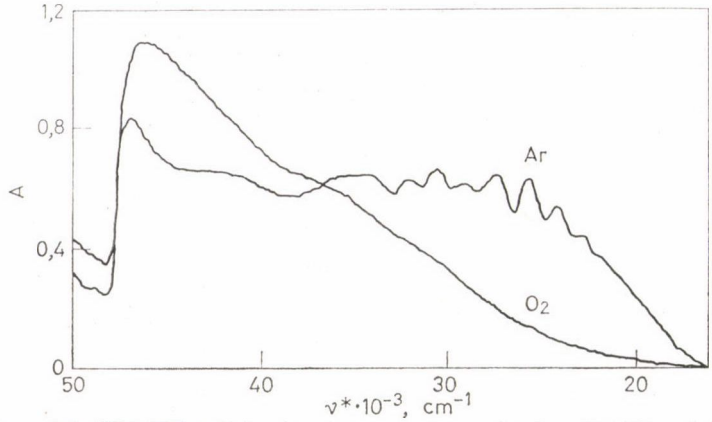



*8. ábra.* Az abszorbeált oxigén, a lehasadt sósav és a polimer maradék súlya, valamint az illékony termékek (a HCl kivételével) számított mennyisége a PVC termooxidatív degradációjában. (180 °C, 1 atm $O_2$) $\Delta G/G_0$: a polimer kezdeti súlyára vonatkoztatott súlyváltozás

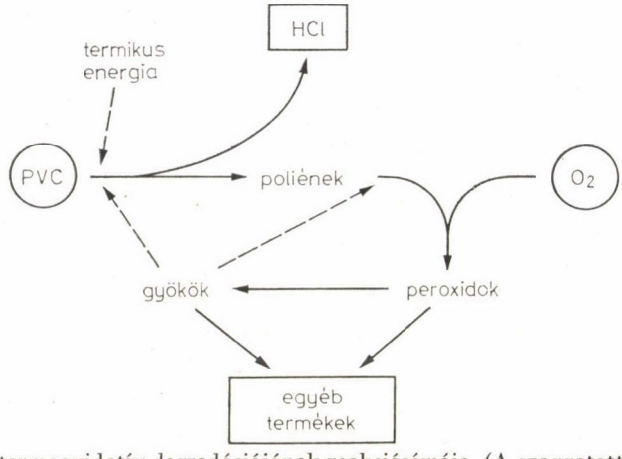
Ha az abszorbeált oxigén teljes mennyisége a polimerben maradna, ez jórészt kompenzálná a sósavlehasadás által okozott súlyveszteséget (8. ábra). A tiszta oxigénben végzett kísérletek azonban a vártnál nagyobb súlyveszteséget mutatnak. A sósavon kívül tehát más illékony termékeknek is kell képződni, amelyek oxigént is tartalmazhatnak (pl. víz). Ezeknek a mennyiségét az abszorbeált oxigén, a lehasadt sósav és a polimer maradék súlyából számítottuk. Guyot és Benevise levegőben végzett PVC degradációnál hasonló tapasztalatokról számol be, viszonylag magas sósavlehasadási konverzióknál [24].

Az oxigén jelenlétében degradált PVC UV és látható spektruma alapvetően különbözik a termikus degradációban észlelttől [pl. 20, 21, 36], de hasonló az oxidált poliének spektrumához (9. ábra).

A PVC termooxidatív degradációja már a kezdeti, néhány százalék sósav lehasadásáig terjedő szakaszban is nagyon összetett kémiai folyamat. Mechanizmusát még nem ismerjük teljes részletességgel, de a fő reakcióutak, amelyek konszekutív, kompetitív és visszacsatolási lépéseket is tartalmaznak, világosak.




*9. ábra.* A degradált PVC UV és látható spektruma. A pormintákat 200 °C-on 0,6% sósavlehasadási konverzióig degradáltuk 1 atm argonban, ill. oxigénben. Fotometria: THF oldatban (9 g/l)




*10. ábra.* A PVC termooxidatív degradációjának reakciósémája. (A szaggatott nyilak iniciálást jelentenek)

A szokásos (160°C feletti) hőmérséklettartományban ezek a főbb reakcióutak az alábbiak [36, 37]:

1) Az elsődleges sósavlehasadási és poliénképződési folyamat oxigénben is lényegében ugyanúgy megy végbe, mint inert atmoszférában.
2) A poliénszekvenciák gyökös láncreakcióban gyorsan oxidálódnak.
3) Az előző folyamatban képződő peroxidok rövid idő alatt elbomlanak.
4) Az oxidációban résztvevő gyökök érintetlen monomeregységeket is megtámadnak és további sósavlehasadást iniciálnak.

Ezeket a főbb lépéseket a 10. ábrán mutatjuk be.

Ezt a mechanizmust széles körű kísérleti anyag támasztja alá, például a poliénoxidáció kinetikája, és az antioxidáns jelenlétében végzett termooxidatív degradációs kísérletek eredményei [38, 40].

A sósavlehasadás bruttó aktiválási energiája a termooxidatív degradáció stacionárius szakaszában mintegy 126 kJ/mól gyakorlatilag megegyezik a termikus degradációban mért adattal [36, 71]. Egyes korábbi szerzők alacsonyabb aktiválási energiáról számolnak be a termooxidatív folyamatban, ezek a mérések azonban többnyire a degradáció előrehaladottabb szakaszában történtek [pl. 13]. Az ismertetett mechanizmus alapján a két folyamatra hasonló aktiválási energia várható, mivel az iniciálás mindkét esetben azonosan következik be és feltehető, hogy a kinetikai lánchossz sem változik drasztikusan a hőmérséklettel.

Az oxigén által okozott sebességnövekedés mértéke a különböző eredetű PVC mintáknál némileg eltérő, de megközelítőleg arányos az oxigén parciális nyomásának négyzetgyökével [12, 13] (az irodalomban más összefüggés is előfordul [22]). A sósavlehasadás sebessége atmoszférikus nyomású oxigénben általában 2—5 szöröse az inert atmoszférában mértnek.

## Termooxidatív degradáció nagy konverzióknál

Bevezetésben már említettük, hogy a termooxidatív PVC degradáció gyorsuló folyamat [pl. 11, 13, 14]. A sósavlehasadás kinetikáját jól leírja az alábbi formális autokatalitikus egyenlet:

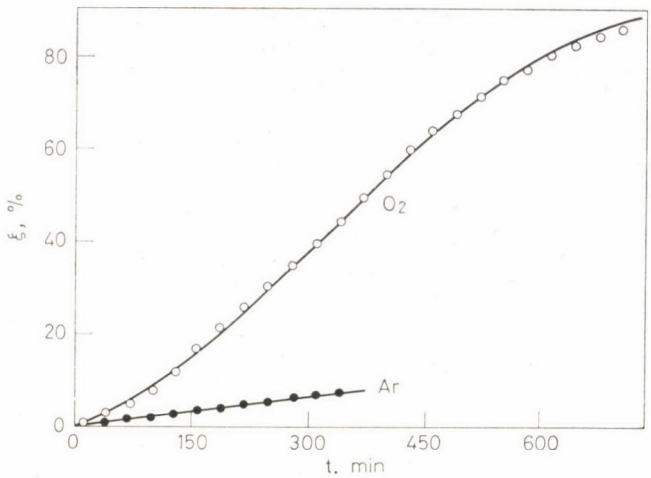
$$d\xi/dt = (k_s + k\xi) \cdot (1 - \xi/\xi_\infty) \qquad (4.)$$

Itt $\xi$ a sósavlehasadási konverzió, $t$ az idő, $k_s$ a stacionárius sebesség (a degradáció kezdetére extrapolálva) $k$ és $\xi_\infty$ formális állandók. A nagy konverziós kísérleteket általában 200°C felett végzik [13, 53], ahol az átmeneti szakasz elhanyagolhatóan rövid, és így a stacionárius sebesség kezdeti sebességnek látszik. A (4) egyenlet mintegy 70%-os konverzióig $\xi_\infty = 1$ értékkel is jól leírja a sósavlehasadási kinetikát (11. ábra). A Talamini [13] által alkalmazott egyenlet $k_s = 0$ és $\xi_\infty = 1$ értékeknek felel meg és csak közepes konverzióknál ad jó leírást, kis és nagy konverzióknál az eltérés jelentős.

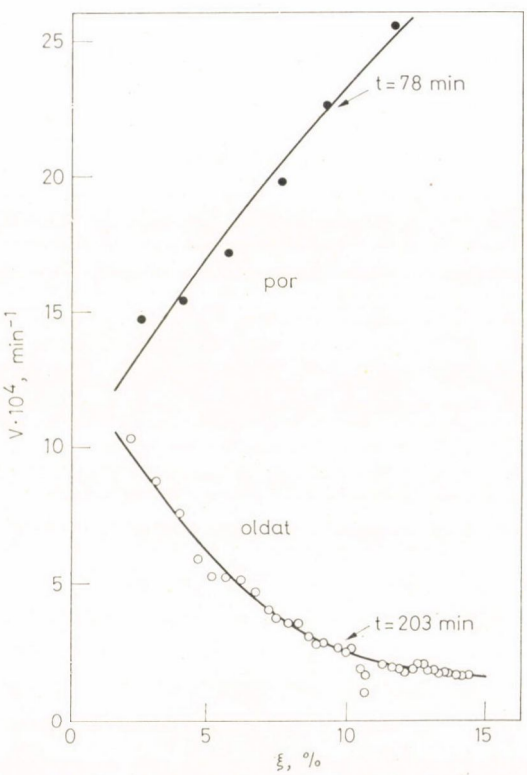
A stacionárius sebesség Arrhenius paraméterei az alacsonyabb hőmérsékleten meghatározottakkal egyezőek pl.:

$$k_s = 5.37 \cdot 10^{10} \exp[(-126.4\ \text{kJ/mól})/RT]\ (\text{min}^{-1}) \qquad (5.)$$

a $k$ paraméter Arrhenius diagramja nem egyenes, ami szintén arra mutat, hogy ezt a paramétert több különböző folyamat sebessége határozza meg.




*11. ábra.* PVC por sósavlehasadási kinetikája, 200 °C-on, 1 atm Ar, ill. $O_2$ mellett. (A termooxidatív görbét a (4) egyenlettel közelítettük: $k_s = 7{,}3 \cdot 10^{-4}$ min$^{-1}$, $k = 5{,}15 \cdot 10^{-3}$, $\xi_\infty = 1$.)




*12. ábra.* A sósavlehasadási sebesség függése a konverziótól 210 °C-on oxigénben PVC poron, ill. 1, 2, 4-triklórbenzolos oldaton (10 g/l) mérve. Az ábrán megjelöltük a 10% konverzió eléréséhez szükséges időt

Több szerző a gyorsuló kinetikát a termooxidatív PVC degradáció elválaszthatatlan sajátságának tekinti [11, 19]. Az előbbiekben felvázolt mechanizmus nem ad támpontot a nagy konverzióknál észlelhető gyorsulás magyarázatához.

Néhány korai munkától [8, 9] eltekintve a kutatók nem vonták kétségbe a sósav katalitikus hatását a termooxidatív degradációban [1]. Feltehető volt, hogy a gyorsulást a HCl katalízis okozza. Ennek a kérdésnek a tisztázása céljából oldatban is végeztünk termooxidatív degradációs kísérleteket, az oldatból ugyanis hatékonyabban eltávolítható a lehasadó HCl, mint porból. Azt tapasztaltuk, hogy inert oldószerben 1, 2, 4-triklórbenzolban végzett termooxidatív degradációnál gyorsulás nem észlelhető, sőt a sebesség a degradáció előbbrehaladtával jelentősen csökken (12. ábra).

Hasonló, bár kisebb sebességcsökkenés tapasztalható a PVC oldatok termikus degradációiban [48], a termooxidatív sebesség azonban az egész vizsgált tartományban meghaladja a tisztán termikus sósavlehasadás sebességét.

Eredményeink azt mutatják, hogy a kezdeti átmeneti szakasztól eltekintve a gyorsuló kinetika nem elválaszthatatlan sajátsága a PVC termooxidatív degradációjának, hanem csak a szilárd fázisban végzett degradációnál lép fel és a sósav katalitikus hatásával függ össze.

## Térhálósodás és láncszakadás a termooxidatív degradációban

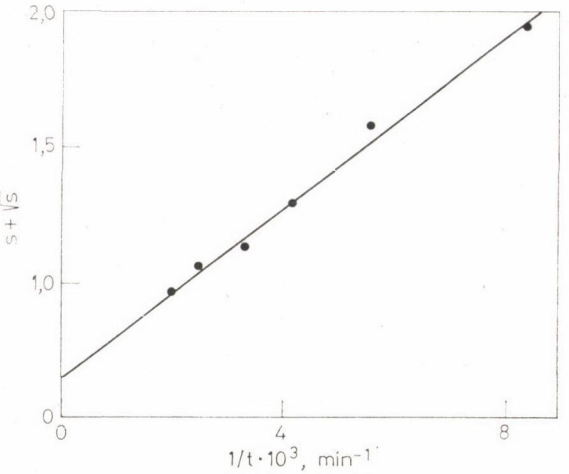
Már régen ismert, hogy a termooxidatív PVC degradációban egyidejűleg láncszakadás és térhálósodás is bekövetkezik [pl. 9]. Mindmáig csak kevés kvantitatív kinetikai mérés történt e területen [28, 29]. A térhálósodás és láncszakadás viszonylag jól követhető a gélképződési kinetika mérésével, ha a kiindulási polimer a Flory-féle normális molekulasúly eloszlással közelíthető és a keresztkötés-képződés, valamint a láncszakadás sebessége közel állandó. Ebben az esetben a Charlesby-Pinner diagram (13. ábra) az alábbi egyenlet szerinti egyenest adja [72]:

$$s + \sqrt{s} = \frac{p}{q} + \frac{1}{q P_n^0} \tag{6.}$$

itt $p$ az egy monomer egységre jutó láncszakadások száma, $q$ a keresztkötésekben résztvevő monomerek részaránya, $s$ az oldható polimer súlyhányada és $P_n^0$ a kiindulási polimer számátlag polimerizációfoka.

A (6) egyenletnek megfelelően a Charlesby—Pinner diagram tengelymetszete a láncszakadási és a keresztkötésképződési sebesség hányadosát adja, maga a keresztkötésképződési sebesség pedig a meredekségből számítható.

A kiindulási PVC molekulasúly eloszlása általában jól közelíthető a Flory-eloszlással. A termooxidatív degradációban számos különböző PVC minta




*13. ábra.* Oxigénben 180 °C-on degradált PVC por Charlesby-Pinner diagramja (*s* az oldható hányad, *t* az idő)

esetén lineáris Charlesby—Pinner diagramot kaptunk [73] (pl. 13. ábra). 180°C-on tiszta oxigénben a láncszakadás sebessége $1.4 \cdot 10^{-6} - 13 \cdot 10^{-6}$, a keresztkötésképződése pedig $3 \cdot 10^{-6} - 20 \cdot 10^{-6}$ $min^{-1}$ érték között változott, hányadosuk azonban 0.4 — 0.7 között maradt.

Meg kell említenünk, hogy a mért láncszakadási sebesség túl kicsinek látszik ahhoz, hogy megmagyarázza a korábban már említett jelentős súlyveszteséget. Hasonlóképpen a termikus degradációnál a képződő számottevő mennyiségű benzol sem jelentkezik láncszakadásokban: mint már említettük, a tisztán termikus degradációban láncszakadás nem észlelhető [23]. Feltételezhető, hogy az illékony termékek egy része a polimerből olyan átrendeződéssel hasad ki, amelynek során a főlánc szakadása nem következik be.

A PVC termikus degradációjában tapasztalthoz hasonlóan [59] a keresztkötéseknek számottevő hányada a termooxidatív degradációban is felnyitható maleinsavanhidrides kezeléssel [73]. A felnyitott keresztkötések relatív mennyisége azonban az utóbbi esetben lényegesen kisebb. Ez azt mutatja, hogy reverzibilis Diels—Alder típusú reakciók termooxidatív körülmények között is szerephez jutnak a térhálósodásban.

## A termooxidatív degradáció nyitott kérdései

Megmutattuk, hogy a termikusan iniciált sósavlehasadás, az ezt követő poliénoxidáció és a gyökök által iniciált további sósavlehasadás meghatározó szerepet játszanak a PVC termooxidatív degradációjában. A primer sósavlehasadás a tisztán termikus és a termooxidatív degradációban lényegében

azonos módon megy végbe. Ennek a stabilizálás szempontjából is jelentősége van: termooxidatív körülmények között is alapvető fontosságú a primer (cippzárszerű) sósavlehasadási reakciólánc kialakulásának megelőzése, mivel a hibátlan PVC lánc sokkal jobban ellenáll az oxidációnak, mint a poliének. Ez a PVC-feldolgozás gyakorlatában is tükröződik, oxidatív és nem oxidatív körülmények között is ugyanazokat a hőstabilizátorokat alkalmazzák. Antioxidánsok használata ellentmondásos eredményekhez vezethet, ezek retardálják ugyan a sósavlehasadást, de lassítják a poliénoxidációt is, így az erősebb elszíneződés látszólagos destabilizálást mutat.

Annak ellenére, hogy világszerte számos laboratórium foglalkozik a PVC degradációjával, sok részletkérdés még tisztázatlan, különösen a termooxidatív degradáció területén. Néhányat felsorolunk ezek közül.

Reagál-e az oxigén a még növekvő poliénekkel, azaz összemérhető sebességű-e az oxidáció a primer sósavlehasadás gyors láncnövekedésével és záródásával?

Milyen szerepe van a degradáció kezdeti szakaszában, a polimerben jelenlevő oxigénérzékeny hibahelyeknek és szennyezőknek?

Milyen a résztvevő főbb folyamatok egymáshoz viszonyított sebessége és relatív súlyuk a degradációban?

Mi a láncszakadás, térhálósodás és az illékony termékek képződésének mechanizmusa?

Milyen kvantitatív összefüggések vannak a mechanikai tulajdonságok romlása és a termooxidativ degradáció között?

Az ilyen és hasonló kérdések megválaszolása még további széles körű kutatómunkát igényel a PVC termooxidatív degradációja területén.

*

*Köszönetnyilvánítás:* a szerzők köszönetet mondanak az „Applied Science Publishers Ltd" kiadónak, hogy felhasználhatták a „Developments in Polymer Degradation — 2" c. könyvben (Ed:. N. Grassie, Appl. Sci. Publ., London, 1979) megjelentetett anyagukat.

Köszönetüket fejezik ki Turcsányi Bélának és Iván Bélának az eredmények diszkussziójában, valamint Gerber Endrénének és Pula Árpádnénak kísérleti munkában való részvételükért.

## Összefoglalás

Áttekintettük a PVC termooxidatív degradációjának irodalmát és a leggyakrabban használt vizsgálati módszereket. Felvázoltuk a tisztán termikus degradáció főbb folyamatait, különösen az elsődleges sósavlehasadást és a poliénképződést. Részletesen vizsgáltuk a poliénoxidáció kinetikáját és mechanizmusát. Megállapítottuk, hogy a poliének igen gyorsan oxidálódnak, oxidációjuk sebessége a szekvencia hosszával közelítőleg arányos, autooxidációjuk során ciklikus peroxidok és hidroperoxidok képződnek. A folyamat során jelentős mennyiségű sósav is hasad le. Az autooxidáció iniciálásában elsősorban a hidroperoxidok vesznek részt.

Vázoltuk a termooxidatív degradáció fő folyamatait. A termikusan iniciált sósavlehasadás, a polién szekvenciák oxidációja és az oxidációban résztvevő gyökök által iniciált sósavlehasadás bonyolult reakciórendszert képez, amely konszekutív, kompetitív és visszacsatolási lépéseket is tartalmaz.

A sósavlehasadás kinetikáját nagy konverzióknál is vizsgáltuk PVC porban és oldatban. Tanulmányoztuk a lánchasadást és térhálósodást, és meghatároztuk e folyamatok kinetikai paramétereit. Végül kitérünk a termooxidatív degradáció néhány, még megoldatlan kérdésére.

**Summary**

The main features of thermo-oxidative PVC degradation compared to the pure thermal process and the most commonly used methods in its investigation are biefly reviewed in the introduction. Pure thermal degradation, especially primary HCl loss and the formation of polyene sequences are outlined. The oxidation kinetics and mechanism of polyene sequences is discussed in detail. The oxidizability of polyenes is extremely high and approximately proportional to sequence length. Mainly cyclic peroxides, but also hydroperoxides are formed and in polyene autooxidation the latter are the predominant initiating species. Compared to virgin samples, polyene content greatly enhances HCl loss in early stages of thermo-oxidative degradation. The most significant processes in the low conversion range are outlined. Thermally initiated HCl loss, oxidation of polyene sequences and initiation of further HCl loss by radicals attacking intact monomer units form a complicated reaction system, involving consecutive, competitive and „feedback" steps. The kinetics of HCl loss is presented in the thermo-oxidative degradation of PVC powder and solution, up to high conversions. Autoacceleration is present in powder but absent in solution. Quantitative data are given about chain scission and cross-linking. Conclusions regarding thermo-oxidative degradation and stabilization are drawn and still open questions are raised.

## IRODALOM

1. Mayer, Z., J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem **C10**, 263 (1974)
2. Ayrey, G., Head, B. C., Poller, R. C., J. Polym. Sci.-Macromol. Revs. **8**, 1 (1974)
3. Braun, D., „Degradation and Stabilization of Polymers" p. 23, Szerk. Geuskens, G., Wiley, New York (1975)
4. David, C., „Comprehensive Chemical Kinetics", Vol 14, p. 78, Szerk. Bamford, C.H., Tipper, C. F. H., Elsevier, Amsterdam (1975)
5. Nass, L. I., „Encyclopedia of PVC", Vol 1, p. 271, Szerk. Nass. L. I., Dekker, New York (1976)
6. Troitskij, B. B., Tyoitskaja, L. S., Vysokomol. Soedin. **A20**, 1443 (1978)
7. Pudov, V. S., Plast. Massy (?), 18 (1976)
8. Arlman, E. J., J. Polym. Sci. **12**, 543 (1954)
9. Arlman, E. J., J. Polym. Sci. **12**, 547 (1954)
10. Braun, D., Bender, R. F., Eur. Polym. J.-Supplement, No 269 (1969)
11. Geddes, W. C., Eur. Polym. J. **3**, 267 (1967)
12. Minszker, K. S., Berlin, Al. Al., Abdullin, M. N., Vysokomol. Soedin. **B16**, 439 (1974)
13. Talamini, G., Pezzin, G., Makromol. Chem. **39**, 26 (1960)
14. Jasching, W., Kunststoffe **52**, 458 (1962)
15. Gupta, S. N., Kennedy, J. P., Nagy, T. T., Tüdős, F., Kelen, T., J. Macromol. Sci.-Chem., **A12**, 1407 (1978)
16. Luther, H., Krüger, H., Kunststoffe 1966, 56, 74
17. Guyot, A., Benevise, J. P., Trambouze, Y., J. Appl. Polym. Sci. **6**, 103 (1962)
18. Danforth, J. D., Takeuchi, T., J. Polym. Sci.-Polym. Chem. Szerk. **11**, 2091 (1973)
19. Onozuka, M., Asahina, M., J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem., **C3**, 235 (1969)
20. Palma, G., Carenza, M., J. Appl. Polym. Sci., **16**, 2485 (1972)
21. Braun, D., Gummi, Asbest, Kunststoffe **24**, 1116 (1971)
22. Abbas, K. B., Sörvik, E. M., J. Appl. Polym. Sci. **17**, 3577 (1973)
23. Nagy, T. T., Turcsányi, B., Kelen, T., Tüdős, F., Reaction Kinetics Catalysis Lett. **5**, 309 (1976)
24. Guyot, A., Benevise, J. P., J. Appl. Polym. Sci. **6**, 489 (1962)
25. Wolkóber, Z., Angew. Makromol Chem. **3**, 38 (1968)

26. REICHERT, W., WOLKÓBER, Z., KRAUSE, H., Plaste u. Kaut. **13,** 454 (1966)
27. KRAUSE, H., REICHERT, W., THINIUS, K., Plaste u. Kaut. **18,** 194 (1971)
28. BENGOUGH, W. I., SHARPE, H. M., Makromol. Chem. **66,** 45 (1963)
29. KURZWEIL, K., KRATOCHVIL, P., Coll. Czech. Chem. Comm. **34,** 1429 (1969)
30. MORIKAWA, T., Kagaku to Kogyo **38,** 42 (1964)
31. MORIKAWA, T., Kagaku to Kogyo, **39,** 325 (1965)
32. DRUESEDOW, D., GIBBS, C. F., Modern Plastics, **30,** 123 (1953)
33. RIECHE, A., GRIMM, A., MÜCKE, H., Kunststoffe, **52,** 265 (1962)
34. VALKO, L., J. Polym. Sci. C., **16,** 1979 (1967)
35. VALKO, L., J. Polym. Sci. C., **16,** 545 (1967)
36. NAGY, T. T., KELEN, T., TURCSÁNYI, B., TÜDŐS, F., Angew. Makromol. Chem. **66,** 193 (1978)
37. NAGY, T. T., TURCSÁNYI, B., KELEN, T., TÜDŐS, F., Reaction Kinetics Catalysis Lett. **8,** 7 (1978)
38. MINSZKER, K. S., PAHOMOVA, I. K., Vysokomol. Soedin. **All,** 646 (1969)
39. STAPFER, C. H., GRANICK, J. D., J. Polym. Sci. A-1, **9,** 2625 (1971)
40. MINSZKER, K. S., KRATSZ, E. O., PAHOMOVA, I. K., Vysokomol. Soedin. **A12,** 483 (1970)
41. BENGOUGH, W. I., SHARPE, H. M., Makromol. Chem. **66,** 31 (1963)
42. GEDDES, W. C., Eur. Polym. J. **3,** 733 (1967)
43. MINSZKER, K. S., ABDULLIN, M. I., GARIPOVA, G. A., Dokl. Akad. Nauk SSSR-Ser. Khim. **218,** 851 (1974)
44. ABDULLIN, M. I., MALINSZKAJA, V. P., KOLESZOV, S. V., MINSZKER, K. S., Second Internat. Symp. on Poly (vinylchloride) Lyon-Villeurbanne July 1976, Preprints p. 273
45. MICHEL, A., CASTANEDA, E., GUYOT, A., J. Macromol. Sci.-Chem. **A12,** 227 (1978)
46. ABDULLIN, M. I., GATULLIN, R. F., MINSZKER, K. S., KEFELI, A. A., RAZUMOVSZKIJ, S. D., Eur. Polym. J. **14,** 811 (1978)
47. BRAUN, D., WOLF, M., Angew. Makromol. Chem. **70,** 71 (1978)
48. TÜDŐS, F., KELEN, T., „Macromolecular Chemistry—8", p. 393, Szerk. Saarela, K., Butterworths, London (1973)
49. TÜDŐS, F., KELEN, T., NAGY, T. T., TURCSÁNYI, B., Pure Appl. Chem. **38,** 201 (1974)
50. CZAKÓ, E., VYMAZAL, Z., VYMAZALOVA, Z., STEPEK, J., Eur. Polym. J. **13,** 847 (1977)
51. RABEK, J. F., CANBÄCK, G., RANBY, B., J. Appl. Polym. Sci. **21,** 2211 (1977)
52. PACIOREK, K. L., KRATZER, R. H., KAUFMAN, U., NAKAHARA, J., HARTSTEIN, A. M., J Appl. Polym. Sci. **18,** 3723 (1974)
53. PARINET, B., MOST, J. M., JOULAIN, P., VANTELON, J. P., J. Chim. Phys. **74,** 539 (1977)
54. RABEK, J. F., „Comprehensive Chemical Kinetics," Vol **14,** p. 522, Szerk. Bamford. C. H., Tipper, C. F. H., Elsevier, Amsterdam (1975)
55. EMANUEL, N. M., GYENYISZOV, E. T., MAJZUSZ, E. K., „Cepnüje Reakcii." Izdatyelsztvo Nauka, Moszkva (1965)
56. KELEN, T., GALAMBOS, G., TÜDŐS, F., BÁLINT, G., Eur. Polym. J. **5,** 617 (1969)
57. KELEN, T., J. Macromol. Sci.-Chem. **A12,** 349 (1978)
58. KELEN, T., NAGY, T. T., TÜDŐS, F., Reaction Kinetics Catalysis Lett. **1,** 93 (1974)
59. KELEN, T., IVÁN, B., NAGY, T. T., TURCSÁNYI, B., TÜDŐS, F., KENNEDY, J. P., Polymer Bulletin **1,** 79 (1978)
60. MAYO, F. R., Accounts Chem. Res. **1,** 193 (1968)
61. GAGARINA, A. B., KASZAIKINA, O. T., EMANUEL, N. M., Dokl. Akad. Nauk. SSSR-Ser. Khim. **195,** 387 (1970)
62. CHOU, H. E., BREENE, W. M., J. Food Sci. **37,** 66 (1972)
63. MATSUMOTO, T., MUNE, I., WATATANI, S., J. Polym. Sci. A-1, **7,** 1609 (1969)
64. DANIELS, V. D., REES, N. H., J. Polym. Sci. Polym.-Chem. Szerk. **12,** 2115 (1974)
65. NAGY, T. T., KELEN, T., TURCSÁNYI, B., TÜDŐS, F., J. Polym. Sci.-Polym. Chem. Szerk. **15,** 853 (1977)
66. FOOTE, CH. S., Pure Appl. Chem. **27,** 635 (1971)
67. NAGY, T. T., KELEN, T., TURCSÁNYI, B., TÜDŐS, F., Plaste u. Kaut. **23,** 894 (1976)
68. NAGY, T. T., KELEN, T., TURCSÁNYI, B., TÜDŐS, F., Reaction Kinetics Catalysis Lett. **5,** 303 (1976)
69. MAIR, R. D., GRAUPNER, A. J., Anal. Chem. **36,** 194 (1964)
70. GUYOT, A., BERT, M., Polymer Preprints **12,** 303 (1971)
71. ABBAS, K. B., SÖRVIK, E. M., J. Appl. Polym. Sci **17,** 3567 (1973)
72. CHARLESBY, A., PINNER, S. H., Proc. Roy. Soc. **A249,** 367 (1959)
73. IVÁN, B., NAGY, T. T., KELEN, T., TURCSÁNYI, B., TÜDŐS, F., Polymer Bulletin, **2,** 83 (1980)

*Kémiai Közlemények 55. kötet 1981 p. 243—276*

# A GÉLPERMEÁCIÓS KROMATOGRÁFIA LEHETŐSÉGEI ÉS KORLÁTAI

SAMAY GÉZA

*(Műanyagipari Kutató Intézet, 1950. Budapest XIV., Hungária krt. 114.)*

Érkezett: 1980. január 6-án

## Bevezetés

Az utóbbi tíz évben a makromolekuláris anyagok fizikai kémiájának fejlődésére tagadhatatlanul az volt a legnagyobb hatással, hogy a vizsgálati anyagok molekulasúlyeloszlását néhány óra alatt nagy biztonsággal igen kis anyagmennyiség birtokában lehetett megadni. A módszer, mely mindezt lehetővé tette, a gélpermeációs kromatográfia volt. Ez a módszer lehetőséget adott a polimerek preparatív frakcionálására is, így ugyanazzal a műszerrel, amivel frakciókat nyerünk, azok molekulasúlyát is meg lehet határozni.

A gélpermeációs kromatográfiát igen széleskörűen a legkülönbözőbb célokra és területeken alkalmazzák, s a piacon megjelentek olyan berendezések is, amelyek néhányszor tíz perces idő alatt képesek egy anyag vizsgálatára.

Jelen munkánk célja, hogy áttekintsük azokat a lehetőségeket, amelyeket ez a szellemes módszer a kutatók kezébe adott, valamint megvizsgáljuk ennek a sok esetben alaptalanul általánosan üdvözítőnek kikiáltott mérési technikának a korlátait. Erre a célra elsősorban az intézetünkben elért és publikált eredményeket használtuk fel, de amikor arra szükség volt, más kutatók közleményei alapján is vontunk le következtetéseket.

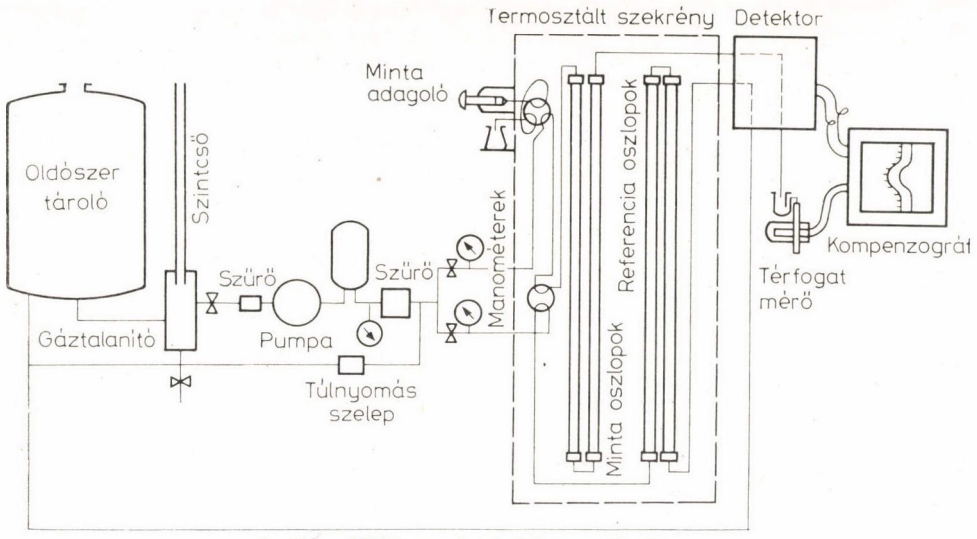
Az apparatív ismertetés igen szűk, úgyszintén az alapvető számolásokat is csak olyan mértékben tárgyaljuk, hogy az érdeklődő tájékoztatást kaphasson, s az irodalmi hivatkozások alapján kérdéseire a megfelelő helyen a részletes választ megtalálhassa.

## A műszer felépítése, működése

### *A műszer felépítése*

Mivel a gélpermeációs kromatográfia a folyadékkromatográfia egyik speciális területe, és a sajátosságot az oszloptöltet jelenti, semmiféle különbség nem várható a szokványos folyadékkromatográfok és a GPC berendezés szerkezete között. Egy jellegzetes összeállítást az 1. ábrán láthatunk [1]. A műszer fő szerkezeti egységei a következők:

— oldószer transzport egység




*1. ábra.* GPC-berendezés folyamatábrája

— elválasztó egység
— detektáló egység

Az oldószer transzport egység fő részei az oldószertank, amely a futtatás időtartamához képest hosszú ideig (15—20 futtatás) elegendő oldószer befogadására képes és ellenáll az oldószer esetleges korrozív hatásainak; a gáztalanító, amely az oldott gázokat az oldószer forrpontja közelében kibuborékoltatja a rendszerből; és a pumpa, amely a megfelelő szállítási sebességet képes biztosítani az állandó folyadékáramoltatáshoz.

Ezeken túlmenően a mechanikus szennyezések eltávolítására szűrőket alkalmaznak, és amennyiben dugattyús pumpát használnak, úgy a nyomásimpulzusokat csökkentendő pneumatikus csillapító egységeket is beépítenek.

Meg kell említeni, hogy léteznek olyan berendezések, amelyek az oldószer áramoltatásához szükséges nyomást egy nagynyomású gázpalackról biztosítják (Varian Aerograph), vagy egy hengerben egyirányban mozgó dugattyú útján érik el az állandó áramlási sebességet (positive displacement pump). Ezen berendezésekben, mivel az oldószertartály maga is nyomás alatt van, a gáztalanítás megoldhatatlan és csillapítóra nincs szükség.

Az alkalmazott sebesség a szokásos GPC berendezésekben általában $1 cm^3$/perc, s ehhez 2 MPa-nál kisebb nyomás elegendő. Az utóbbi években kifejlesztett mikrogélek bevezetésével lehetőség nyílott nagyobb sebességek alkalmazására, de ezen géleknél az igen finom részecskeméretek és a szűk méreteloszlás miatt az áramlással szemben tanúsított ellenállás nagyobb, így a szükséges nyomás egy nagyságrenddel emelkedik.

Az elválasztó egység fő részét az oszloprendszer képezi, amelyben a molekulaméret szerinti elválasztás lezajlik. A géleket általában rozsdamentes acélcsőből készült oszlopokba töltik (a gélekről a későbbiekben még szó lesz), amelyek végét fém szinterszűrővel zárják le. Habár nem tartozik szó szerint az elválasztó rendszerhez, a mintaadagolót is itt tárgyalhatjuk, hiszen az elválasztás hatásfoka nagymértékben függ a mintabeadás milyenségétől. A normál kereskedelmi GPC-kben általában hatbemenetű csappal oldják meg a mintaadagolást, vagy egy septum korongon át fecskendezik a mintaoldatot az oldószeráramba. Speciális megoldást igényel a nagy nyomáson működő mikrokromatográfia. Itt a mintabeadást vagy az oldószeráram leállításával és a minta befecskendezésével (stop flow), vagy úgy érik el, hogy a mintaoldatot egy kapillárissal párhuzamosan kötött kisebb ellenállású csőbe juttatják, majd a mintabeadáskor az oldószer útját ezen keresztül is szabaddá teszik.

Az elválasztó egységet általában termosztálható szekrényben helyezik el. Erre azonban csak akkor van feltétlenül szükség, ha nem szobahőmérsékleten futtatunk, mert a kis hőmérsékletingadozások a GPC szeparációs tulajdonságait nem befolyásolják.

A detektoroknak egyrészt a minta koncentrációját, másrészt az eluciós térfogatot kell mérni. Ezeken túlmenően speciális detektorokat is kidolgoztak, amelyek folyamatosan, vagy félfolyamatosan mérik az oszloprendszert elhagyó oldat egyéb tulajdonságait, mint pl. a viszkozitását vagy a fényszóró képességét, amelynek alapján a molekulasúlyra lehet közvetlenül következtetni.

Az elutum koncentrációját vagy a törésmutató mérésével (differenciál refraktométer) követik, vagy valamilyen elektromágneses sugárzás elnyelése alapján (ultraibolya, infravörös detektorok). Ez utóbbiak előnye, hogy bizonyos csoportokra specifikusak lehetnek, s így az univerzális differenciál refraktométerrel kombinálva egyes kémiai csoportok relatív gyakoriságára is lehet következtetni segítségükkel az összkoncentrációhoz képest.

Ha a vizsgálati anyag radioaktív, akkor természetesen az elutum aktivitásának mérésével is lehet a koncentrációra következtetni [2]. Az utóbbi időben az elutum sűrűségének folyamatos mérésével is készítettek koncentráció detektort [3], sőt az áramló folyadék elektrokinetikus jelenségeit is felhasználták erre a célra [4].

Egy speciális megoldás az ún. „mozgó huzal" detektor. Ennél az elutum egy folyamatosan mozgó huzalra folyik, majd a drótra rakódott anyagot hidrogén lángban elégetik, s így a koncentrációt a gázkromatográfiában ismert detektorokkal lehet meghatározni.

Az eluciós térfogatot rendszerint egy szifon segítségével mérik: a szifon ürítését fotoelektromos úton detektálják (counter). Ha az áramoltató rendszer szigorúan konstans sebességet biztosít, nincs szükség külön térfogatmérő eszközre, elég a mintabeadástól eltelt időt mérnünk.

Az elutum viszkozitásának folyamatos mérésére egy szűk kapillárison való átáramoltatáshoz szükséges nyomásgradienst mérik piezoelektromos úton [5], de elterjedtebb az a módszer, hogy a térfogatmérő szifon után egy kapilláris viszkoziméterrel mérik a szifon tartalmának átfolyási idejét. Általában elfogadják azt a közelítést, hogy az alkalmazott igen kis koncentrációknál a határviszkozitás a viszkozitásszámmal — $\eta_{sp}/c$ — megegyezik, így nincs szükség koncentrációsorban történő mérésre, amelyre a koncentráció effektus (ld később) miatt úgysem lenne lehetőség. Ezt a közelítést azután úgy igazolják, hogy a kromatogram és a viszkozitás értékek birtokában kiszámítják az egyes mért határviszkozitások súlyátlagát, s azt összehasonlítják a teljes polimerre direkt mérhető adattal.

Ouano [6] olyan detektort szerkesztett, amely kisszögű fényszóródás folyamatos mérésével folyamatos direkt molekulasúlyeloszlás mérésére nyújt lehetőséget, s így feleslegessé teszi a fárasztó kalibrációs eljárások elvégzését.

A GPC futtatásokhoz legáltalánosabban használt oldószer a tetrahidrofurán (THF) szobahőmérsékleten, míg magas hőmérsékleten az 1, 2, 4-triklórbenzolt alkalmazzák. Bizonyos speciális polimerek futtatásához egyéb oldószereket is használnak, mint pl. a dimetilformamid, a metakrezol, vagy az 1, 3, 3-trifluoro propanol. Biokémiai célokra általában vizes pufferrendszereket alkalmaznak. A mikrokromatográfok egyik nagy előnye, hogy mivel kicsiny a rendszer belső térfogata, kevés oldószerrel átmosható, így igen könnyű az oldószer más oldószerre történő cseréje.

A modern berendezésekben szférikus részecskékből álló porózus anyagokat alkalmaznak elválasztó gélként. Ezek anyaga főként sztirol-divinilbenzol kopolimer, vagy szilikagél, melynek felületét lipofilizálták. A két fő típuson kívül alkalmaznak még dextrán alapú, polivinilacetát, poli (glikol metakrilát) valamint poliakrilamid típusú géleket. A gélek részecskeméret-eloszlása normál esetben 30—100 $\mu$m tartományba esik, míg mikrogélek esetében az 1—10 $\mu$m-es szűk frakciót használják.

### *Az elválasztás mechanizmusa*

A gélpermeációs kromatográf működését elméletileg a mai napig nem tisztázták tökéletesen. Az általánosan elfogadott feltételezés szerint az elválasztás alapja a molekulák méret szerinti megoszlása a gélszemcséken belüli oldószerrel telt pórusok és a gélszemcséken kívüli térfogatrészek között. A két térrész között anyagáramlás indul meg a kémiai potenciálok kiegyenlítődéséig, s ennek határt szab az a tény, hogy a gélpórusokba csak bizonyos méret alatti molekulák férnek be. Az oszlopon való áthaladás közben a kisebb molekulák gélpórusokba való állandó be és kiáramlása történik, míg a nagy molekulák zavartalanul haladnak az állandó folyadékárammal, s így a legrövidebb idő, vagy legkisebb elúciós térfogat után érnek el az oszlop(ok) végére.

A fenti kvalitatív elképzelés kvantitatív leírásához le kellene írni a kémiai potenciálokat a molekulasúly, az anyagi minőség, a kölcsönhatások és a koncentráció függvényében a pórusokon belül és kívül, a pórusok eloszlását méreteik szerint és az oldott makromolekulák méreteloszlását (idő és molekulasúly függvényében). Mindezek figyelembevételével kell megoldani a rendszerre jellemző transzportegyenleteket, s a kapott eredményeket a mérhető mennyiségekhez hasonlítani. Ez természetesen még akkor is bonyolult, ha csak egy-egy paraméter hatását vizsgáljuk, s a többit elhanyagoljuk, vagy állandónak tételezzük fel. Ezért a GPC elméletével foglalkozó munkák mindegyike csak egy, vagy néhány részletkérdést vizsgál, s ha a kapott eredmények az összefüggések lefutását tekintve egyeznek a tapasztalati tényekkel, a hipotézist bizonyítottnak fogadják el.

Jelen munkánknak nem célja az ilyenirányú kutatások ismertetése, azonban néhány alapvető ilyen jellegű közlemény értékelését néhány évvel ezelőtt ugyanezen folyóiratban közöltük [1].

## A kromatogram és az eloszlások kapcsolata

### *A zónaszélesedés*

### A Tung-egyenlet

A kromatogram nemcsak a vizsgálati anyagra vonatkozó információkat tartalmaz, de magán hordozza a vizsgáló műszer jegyeit is. Ilyen jellemző a műszer által okozott zónaszélesedés. Különböző, itt nem tárgyalandó okok miatt a kromatogram szélesebb, mint ami a saját molekulasúlyeloszlásából következne, mivel a monodiszperz anyagminta sem egy impulzusfüggvény, hanem egy haranggörbe formájában jelentkezik a kromatogramon. Emiatt a nyers kromatogramból számolt jellemzők eltérnek a valóságos adatoktól, s ez az eltérés annál nagyobb, minél nagyobb a zónaszélesedés, azaz minél szélesebb haranggörbe formájában jelentkezik egy monodiszperz anyag a kromatogramon. A zónaszélesedést általában ezen haranggörbe paramétereivel szokták jellemezni, s ha az egyszerű eloszlásfüggvénnyel leírható, úgy az illető eloszlás szélességparaméterét adják meg, ez rendszerint az eloszlást közelítő gaussgörbe standard deviációja reciprok értékének négyzete, az ún. „h-faktor".

A zónaszélesedés matematikai leírására általában a Tung-féle fenomenológikus összefüggést használják [7]. Eszerint egy, csak molekulasúly szerinti elválasztást mutató kromatogram — W(V) — és a mért F(V) kromatogram között a következő kapcsolat van G(V) szórási (vagy zónaszélesedési) függvény esetén:

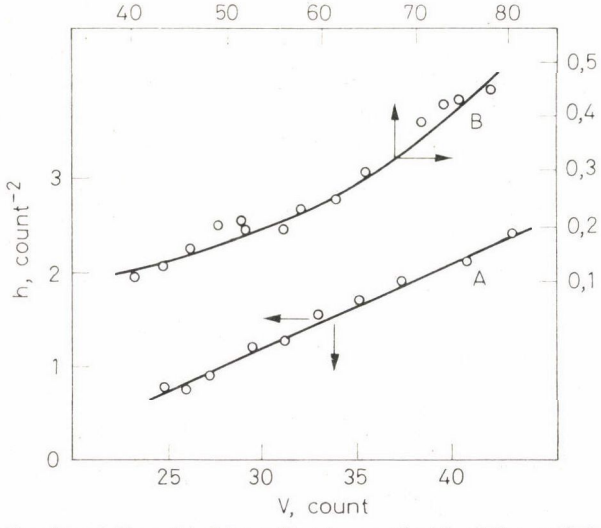
$$F(V) = \int_0^\infty W(Y) \cdot G(V - Y)\, dY \qquad (1.)$$

vagyis a kromatogram torzulását konvolucióval közelítjük. Az (1) korrelációs egyenlet megoldása G(V)-re a zónaszélesedést leíró függvény szerinti kalibrációt jelenti, míg a W(V)-re kapható megoldás a kromatogramok zónaszélesedésre történő korrekciója.

## A zónaszélesedés meghatározása

A zónaszélesedés a gélpermeációs kromatográfiában erősen függhet az elúciós térfogattól, így a rendszert általában ebből a szempontból is kalibrálni szokták, azaz meghatározzák az elúciós térfogat-h-faktor összefüggést. A zónaszélesedésre történő kalibráció direkt vagy indirekt úton történhet. A direkt módszerek végrehajthatóak a kalibráló anyag adatainak előzetes pontos ismerete nélkül, míg az indirekt módszerek esetében ismert paraméterekkel jellemzett kalibráló anyagokkal kell dolgozni.

Kétféle közvetlen módszert ismerünk. Az egyik a Tung-féle visszaáramoltatásos módszer (reverse flow [8]). Ennek lényege, hogy a kalibráló anyag csúcs eluciós térfogatát megmérik, majd a következő futtatásnál a folyadékáram irányát a csúcs eluciós térfogat értékének felénél megfordítják. A folyadékáram irányának megfordítása az elválasztás irányát is megfordítja, így az elutum molekulaméretszerinti elválasztást nem mutat, de olyan széles lesz a kromatogram, amely az oszloprendszer aktuális felén történő kétszeri áthaladásnál alakul ki. Az oszloprendszer mindkét felére elvégezve a kísérletet, a h-faktort, különböző elúciós térfogatnál eluálódó mintákkal ismételve a kísérletet a h —V összefüggést meg lehet határozni. Ilyen kalibrációs összefüggéseket mutat a 2. ábra két különböző hőmérsékleten dolgozó GPC berendezésre [1].




*2. ábra.* A zónaszélesedést jellemző h-faktor függése az eluciós térfogattól A — a magas hőmérsékleten működő berendezés, B — az alacsony hőmérsékleten működő berendezés esetén

A másik indirekt módszer a Benoit-féle recirkulációs módszer [9]. Ennek lényege, hogy ha egy anyag ugyanazon az oszloprendszeren többször halad át úgy, hogy az elutumot visszacirkuláltatják a rendszerbe, a molekulasúly szerinti elválasztást jellemző szélesedés az egyes futtatásokra jellemző adatokból összeadódik, míg a zónaszélesedés minden futtatás után négyzetesen adódik az előző értékekhez. Ha a különböző számú recirkuláció utáni kromatogramokat összehasonlítjuk, a tisztán molekulasúlyeloszlásból és a tisztán zónaszélesedésből eredő paraméterek szétválaszthatóak.

A közvetett módszerek esetében ismerni kell a molekulasúly szerinti kalibrációt és a kalibráló anyagok molekulasúlyeloszlását vagy legalább annak szélességparaméterét. Az eljárás lényege [10], hogy meghatározzák a kromatogramot, megmérik annak szélességét, majd a mólsúlyszerinti kalibráció alapján kiszámítják az ismert adatokból, hogy ebből mekkora az eloszlásból eredő szélesség, s a két szélesség adat összevetésével következtetnek a zónaszélesedésre. Ezt az eljárást különböző molekulasúlyú mintákkal elvégezve a h—V diagram megszerkeszthető. Ezeknél a számolásoknál általában feltételezik, hogy az elúciós térfogat szerinti eloszlások Gauss-jellegűek, vagyis a standard deviáció elég a függvény leírására, s ekkor a kromatogramon az eloszlás szélessége a különböző hatások szélességének négyzetes összegzésével kapható, azaz, ha $\sigma_{tot}$ a teljes szélesség, $\sigma_{inst}$ a műszerre jellemző zónaszélesedés és $\sigma_{MSE}$ a mólsúlyeloszlásra jellemző adat,

$$\sigma_{tot}^2 = \sigma_{MSE}^2 + \sigma_{inst}^2 \qquad (2.)$$

A közvetett kalibrációk a zónaszélesedésre mind a Tung-egyenlet egyszerűsített megoldásait adják, és a Benoit-féle recirkulációs módszer is a fenti egyenlet egyik sajátos megoldását használja ki.

## Korrekciós eljárások

Az irodalomban fellelhető sok módszer három nagy csoportra osztható: a transzformációs módszerek, az iterációs módszerek és a statisztikus módszerek csoportjára.

A transzformációs módszerek a Tung-egyenlet mindkét oldalát alkalmas függvénytranszformációnak vetik alá, úgy, hogy a kapott egyenlet analitikusan megoldható legyen. A megoldás inverz transzformációja szolgáltatja a korrigált kromatogramot. Tung [7] Fourier transzformált alkalmazását javasolta, mások Laplace-Carlsson transzformációval is jó eredményt értek el [11]. Megemlítendő itt Pierce és Armonas módszere [12], mely a szórásfüggvényt Gauss-eloszlással írja le és feltételezi, hogy a kísérleti kromatogram kicsiny intervallumokban Gauss-függvénnyel közelíthető. Így a transzformáció analitikusan is elvégezhető, s az inverz transzformált a kromatogramból a szórásfüggvény paraméterével viszonylag egyszerű képlettel kifejezhető. A transz-

formációs eljárások tekinthetők matematikai szempontból a legkorrektebb módszereknek. Mivel azonban a transzformációkat korlátozott számú pont segítségével kell elvégezni, az integráláskor hibák adódhatnak, amelyek az inverz transzformáció elvégzésekor még fokozódnak, így hibás eredményekhez vezetnek (hamis csúcsok, rendellenes oszcilláció stb). A Pierce-Armonas módszer nagy előnye, hogy igen egyszerű, és kisszámítógépek segítségével is gyorsan elvégezhető. Hatásfoka ugyan rosszabb a többi módszernél, de az egyszerűsége ezt a hátrányt bőven kárpótolja.

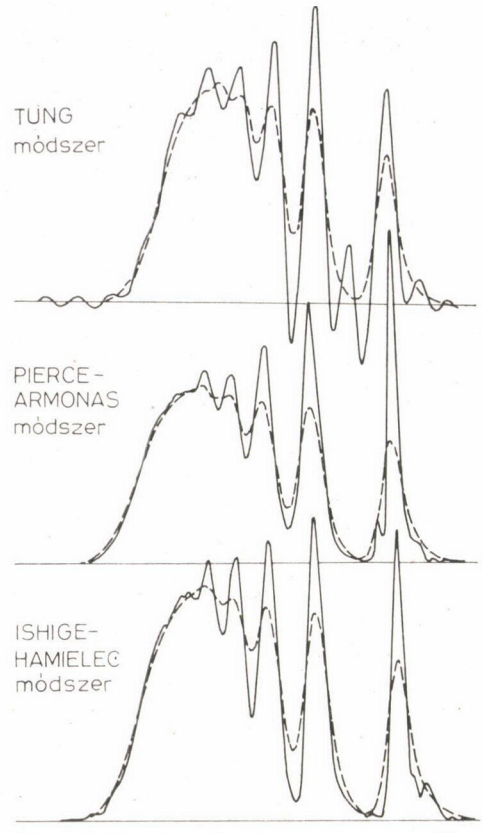
A statisztikus módszerek [13—15] feltételezik, hogy mind a kromatogram, mind a keresett eloszlás leírható véges tagszámú polinommal, a szórásfüggvényt pedig rendszerint normális eloszlásúnak tekintik. Ekkor az integrálást vagy tagonként lehet elvégezni, vagy pedig az integrálás helyett összegezéssel dolgoznak. Így sokparaméteres egyenletrendszerhez jutnak, amit valamilyen statisztikus módszerrel oldanak meg, mint pl. a legkisebb négyzetek módszere vagy lineáris programozás. Ezek a módszerek általában a közelítések ellenére is korrektek, azonban a sok paraméter kezeléséhez általában több számítógépidő kell.

Az iterációs módszerek [16—18] lényege, hogy feltételeznek egy eloszlásfüggvényt, mint nullközelítést. Képezik ennek konvolúcióját a szórásfüggvénynyel, s az így kapott görbét a kísérleti kromatogramhoz hasonlítják. Ha az egyezés elfogadható, a nullközelítést megoldásnak tekintik, ha nem, szisztematikusan módosítják, s ismét elvégzik a konvolúciót a módosított görbén. Ezt az eljárást addig folytatják, míg a kísérleti görbe és a konvolúció után kapott görbe között az egyezés kielégítő. Ezek a módszerek jól alkalmazhatók a legkülönbözőbb területeken, de alkalmazásukat a rendelkezésre álló számítógépkapacitás nagymértékben befolyásolja.

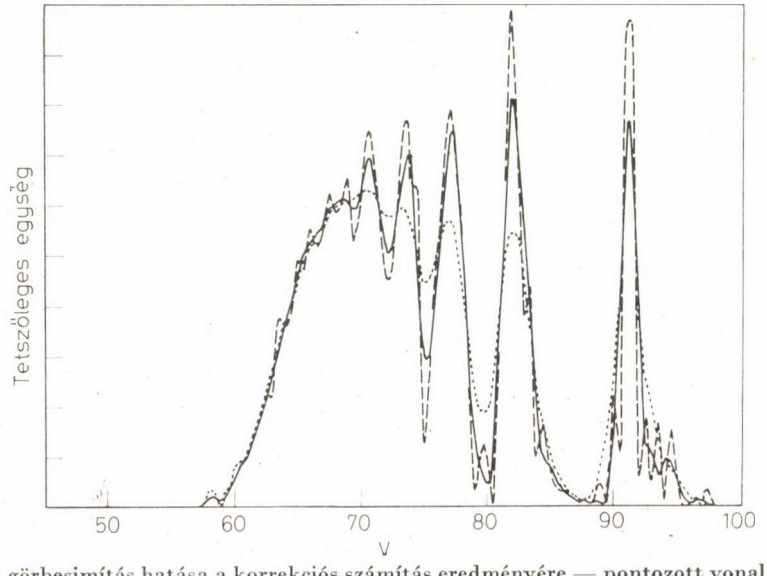
Az, hogy egy bizonyos célra melyik korrekciós eljárást alkalmazzuk, függ a korrigálandó kromatogram szélességétől, zajosságától és a szeparálódott csúcsok élességétől. Elnyúlt csúcsokból álló kromatogramok esetén a Pierce-Armonas módszer is kielégítő eredményt biztosít, de a legjobb korrekciót a Fourier-transzformáció adja, feltéve, hogy a zajok elhanyagolhatóak. A zajok hatásának kiküszöbölésére egyébként görbesimító eljárásokat szoktak alkalmazni.

A statisztikus módszereknél a kismértékű zajokat az eljárás eleve korrigálja, de ezeknél a módszereknél a zónaszélesedés elúciós térfogattól való függését nehéz, vagy lehetetlen figyelembe venni. Az iterációs módszerek széles körűen alkalmazhatóak, így olyan esetekben, mikor a csúcsok többékevésbé szétvált szűk frakciókat jellemeznek, s így egy-egy csúcs kiértékeléséhez viszonylag kevés pont jut, ezeket a módszereket jól alkalmazhatjuk, holott a többi korrekciós módszer már igen sok bizonytalansággal jár.

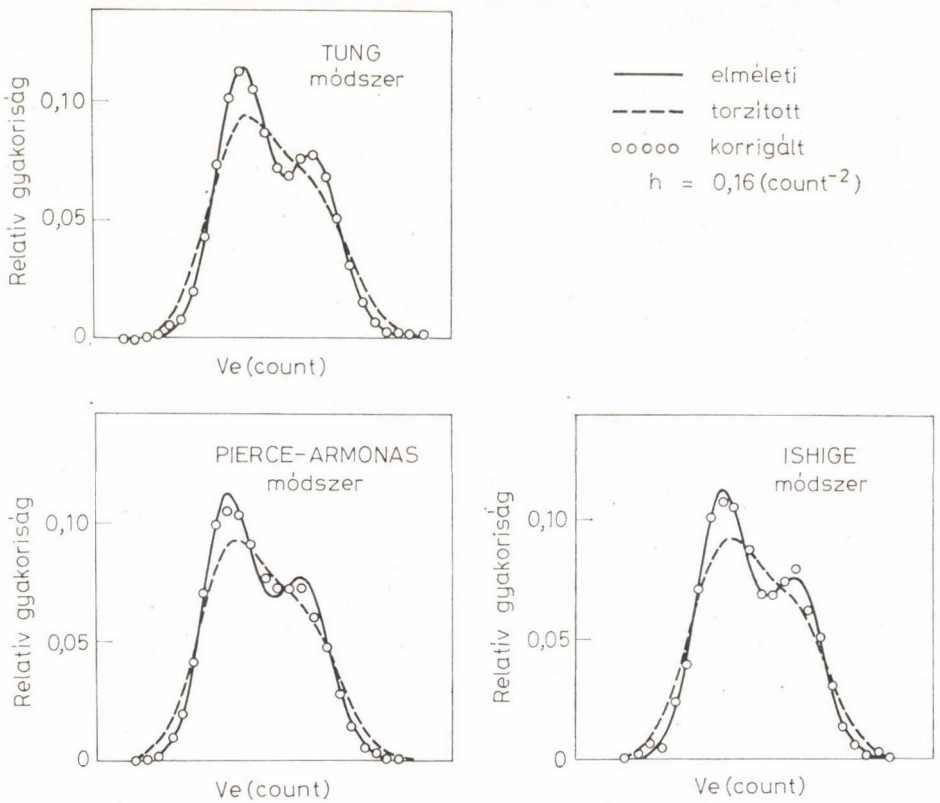
Megjegyzendő, hogy széles eloszlások esetén, ($M_w/M_n \geq 5$) a zónaszélesedés hatása elhanyagolható, így a korrekciós eljárásokra nincs szükség.




*3. ábra.* **Különböző korrekciós eljárások hatása a kromatogramra élesen szétváló csúcsok esetén**




*4. ábra.* **A görbesimítás hatása a korrekciós számítás eredményére — pontozott vonal = eredeti görbe, kihúzott vonal = korrekció a simítás végrehajtásával, szaggatott vonal = a nyers kromatogram korrekciója**




*5. ábra.* **Modell-kromatogramok korrekciója különböző módszerekkel**

Végezetül néhány példával szemléltetjük a korrekciós módszerek hatását. A 3. ábrán viszonylag szűk csúcsokra szétváló kromatogram korrekcióját mutatjuk be háromféle módszerrel — *a)* a Fourier-transzformációs eljárással, *b)* a Pierce-Armonas módszerrel és *c)* az Ishige-féle iterációs eljárással [19]. A zajok csökkentésének hatását szemlélteti a 4. ábra, ahol az előbbi anyag kromatogramját mutatjuk be a Pierce-Armonas korrekcióval a görbe előzetes simítása nélkül. Az 5. ábrán széles eloszlású görbék korrekcióját szemléltetjük az előzőekben bemutatott három módszerrel. Itt a kiindulási görbe két modellnek választott Gauss-görbe szuperpozíciója volt, amit egy Gauss-alakú szórásfüggvénnyel torzítottunk [20]. Így a korrekciós eljárásnak ismert görbét kellett szolgáltatnia, tehát a korrekció hatása szemléltethető.

### *Kalibráció a molekulasúly szerint*

A gélpermeációs kromatográfia alapvető célja a polimolekuláris rendszerek molekulasúlyeloszlásának vizsgálata. Miután jelenleg nem áll rendelkezésre olyan elmélet, amely lehetővé tenné a géltöltet paramétereinek ismeretében a kromatogram alapján a molekulasúlyeloszlás meghatározását, ezért kalibrációs módszerekkel kell meghatároznunk a molekulasúly és az elúciós térfogat közötti összefüggést. Ezek a módszerek a következő feltételezésen alapulnak: a molekulasúly és az elúciós térfogat közötti összefüggés független a polimer kémiai szerkezetétől, csak a molekula méretétől függ. Ezt a feltételezést a gyakorlat igazolja, amennyiben a kalibrációs görbe nem függ a polimer kémiai szerkezetétől, csak a géltöltet paramétereitől és az oldószer tulajdonságaitól.

ben az elúciós térfogat és a molekulasúly vagy molekulaméret közötti összefüggés meghatározását, ezt az összefüggést kísérletileg kell meghatározni. A gélpermeációs kromatográfiában kalibrációs összefüggés alatt egy bizonyos anyagfajtára nézve a molekulasúly logaritmusa és az elúciós térfogat közti összefüggést értik. A kalibráció ilyen definíciójának legfőbb előnye, hogy így közel lineáris, de alacsonyfokú polinommal mindig könnyen közelíthető összefüggést kapunk. A kalibráció legegyszerűbben úgy kapható, hogy az illető anyagfajta szűk frakcióit futtatjuk, melyek molekulasúlyát előzetes mérések alapján ismerjük, s így a log M = f(V) görbe direkt szerkeszthető. Azonban még ilyen esetben is gondot okoz, hogy a GPC kromatogram maximumához rendelhető csúcs nem egyezik egyik abszolút módszerrel mérhető átlagmolekulasúllyal sem. Erre vonatkozóan általánosan elfogadott az a közelítés, hogy a kromatogramot Gauss-görbének tekintik, amely a log.normál eloszlás (Wesslau-féle molekulasúlyeloszlás) képe az elúciós térfogat skálán. Ekkor a csúcshoz rendelhető molekulasúlyérték a számátlag és súlyátlag molekulasúly geometriai átlaga. Ennél egyszerűbb módszert javasolt COLL [21], aki szerint szűk frakciók esetén, ha $M_w/M_n < 2$, a viszkozitás-átlag molekulasúly egybeesik a kromatogram maximumához tartozó molekulasúlyértékkel.

CANTOW [22] olyan anyagokkal történő kalibrációt mutatott be, amelyek ugyan széles molekulasúlyeloszlással rendelkeznek, de az eloszlást ismerjük. A kromatogram integrálgörbéje és az integrális eloszlás ugyanis pontról pontra korrelációba hozható, s így az azonos függvényértékhez tartozó molekulasúly és elúciós térfogat értékek egymáshoz rendelésével juthatunk kalibrációhoz az illető anyagfajtára nézve.

Ha a standardjaink eloszlása ugyan nem szűk, de a molekulasúlyeloszlá. legalább két momentumát ismerjük, a FRANCK [23] által kidolgozott módszerrel járhatunk el, feltételezve, hogy a kalibráció véges intervallumokban (a molekulasúlyeloszlások intervallumában) lineáris. A szakaszonként lineáris kalibráció két állandóval jellemezhető minden intervallumban. Ha a kromatogram segítségével fejezzük ki a molekulasúlyátlagokat, a kifejezések az egyenes paramétereit tartalmazni fogják, s a két átlaghoz tartozó két egyenlet ezen paraméterekre nézve megoldható. Görbült kalibrációk esetén olyan standardokkal kell dolgozni, melyek eloszlásai átfedik egymást, s így az egyenes szakaszokat pontokkal leírva a kalibrációs görbét közelítő polinom statisztikus módszerekkel kiszámítható.

PICKETT és CANTOW [24] olyan számítást mutatott be, amely a kalibráló eljárást megkerüli és egyúttal a zónaszélesedést is figyelembe veszi. Ennek az ún. reshaping módszernek az alapja az a feltételezés, hogy egy anyagkeverék kromatogramja az egyes komponensek kromatogramjának szuperpozíciója. Ha ismerjük egy kalibráló anyagsorozat mindegyikére a molekulasúlyeloszlást és a kromatogramot, egy ismeretlen molekulasúlyeloszlású anyag kromatogramjából a molekulasúlyeloszlás úgy kapható, hogy előállítjuk a kromato-

gramot a kalibráló anyagok kromatogramjainak lineáris kombinációjaként, majd a súlyfaktorok ismeretében az egyes molekulasúlyeloszlások megfelelő lineáris kombinációja adja a keresett molekulasúlyeloszlást. Mivel itt a kromatogramok és a molekulasúlyeloszlások összevetése történik egymástól függetlenül, a megoldás nem igényel külön mólsúlyszerinti kalibrációt és mentes a zónaszélesedési effektusoktól.

*Univerzális kalibráció*

A kalibráló anyagok általában drágák és csak néhány anyagfajtára kaphatók, előállításuk pedig igen munkaigényes feladat. Ezért olyan kalibrációt kerestek, amely anyagi minőségtől függetlenül mindenféle polimerre alkalmazható. Több ilyen próbálkozás közül kettő volt olyan, melynek érvényességét számos laboratóriumban sikerült igazolni. Mindkettő a molekulák hidrodinamikai tulajdonságát és méretét kapcsolatba hozó egyenletből indult ki.

A Benoit [25] által javasolt kalibráció a Flory-Fox egyenlet [26] átalakításával született. Eszerint az anyagi minőségtől független GPC-paraméter a molekulasúly (M) és a határviszkozitás ([$\eta$]) szorzata. Ez a szorzat az oldatban levő molekulagubancok girációs rádiuszával hozható egyértelmű kapcsolatba. A Benoit-féle univerzális kalibráció alakja így:

$$\log \{M \cdot [\eta]\} = f'(V). \tag{3.}$$

Mivel a molekulasúly és a határviszkozitás között egyértelmű kapcsolat van:

$$[\eta] = K \cdot M^a \tag{4.}$$

(Kuhn-Mark-Houwink [KMH] egyenlet), a molekulasúly szerinti kalibráció és az univerzális kalibráció között az alábbi kapcsolat írható:

$$f(V) = \frac{f'(V) - \log K}{a + 1} \tag{5.}$$

vagyis a KMH-egyenlet állandói ismeretében a kétféle kalibráció azonos értékű.

A másik bizonyítottan univerzális kalibráció a Coll és Prusinowsky [27] által javasolt eljárás, amelynek alapja a Ptytsin-Eisner egyenlet. Eszerint az univerzális kalibráció alakja:

$$\log \{[\eta] \cdot M/\psi(a)\} = f''(V), \tag{6.}$$

ahol

$$\psi(a) = 1 - 2{,}63 \frac{2a - 1}{3} + 2{,}86 \left(\frac{2a - 1}{3}\right)^2.$$

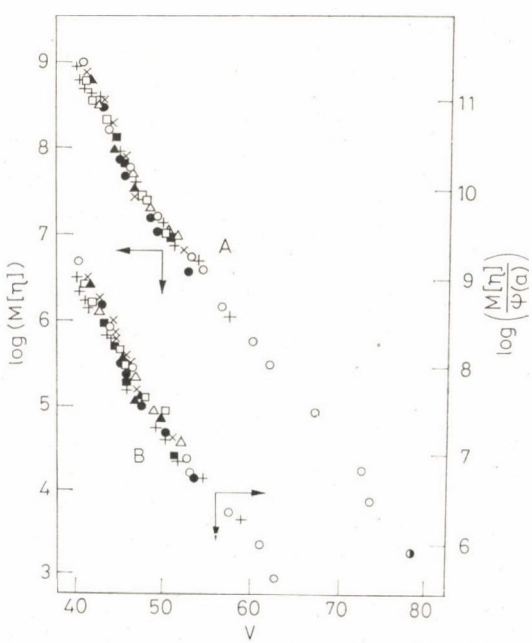
A (6) egyenlet által definiált univerzális kalibráció és a normális, mólsúly szerinti kalibráció között, valamint a Benoit-kalibráció között az összefüggést a (7) és a (8) egyenlet adja:

$$f(V) = \frac{f''(V) + \log\{\psi(a)\} - \log K}{a + 1}, \tag{7.}$$

illetve

$$f'(V) = f''(V) + \log \psi(a). \tag{8.}$$

Belátható, hogy amennyiben bizonyos anyagokra nézve a KMH-konstansok azonosak, mindhárom kalibráció közös görbét ad ezekre az anyagokra. Amennyiben az $a$ értékek azonosak, a két univerzális kalibráció teljesen egyenértékű. Mivel általában jó oldószerekben mérünk, ezen utóbbi feltétel teljesül, így egyaránt alkalmazható mindkét kalibráció, amint azt a 6. ábrán bemutatjuk, ahol azonos körülmények között és azonos kalibráló anyagok segítségével vettük fel a kétféle univerzális kalibrációt [28]. A két univerzális kalibráció között csak extrém esetben, termodinamikailag nagymértékben eltérő oldószerek, ill. oldatok esetén lehet különbséget tenni. Gyakorlati szempontból azonban a Benoit-féle kalibráció alkalmazása egyszerűbb. Meghatározásához ugyanis elég a szűk frakciók határviszkozitását ismerni a KMH-konstansok ismerete nélkül, s a molekulasúlyok számítása is egyszerűbb, különösen, ha lehetőség van az




*6. ábra.* Univerzális kalibráció A — BENUIT szerint, B — COLL-PRUSINOWSKY szerint

elutum viszkozitásának folyamatos mérésére. Ezért, amikor univerzális kalibrációról beszélnek, ezen a Benoit-féle kalibrációt értik, s a későbbiekben mi is csak ezzel fogunk behatóbban foglalkozni.

*Molekulasúlyeloszlások és az átlagok számítása*

A kalibrációs görbe ismeretében a kromatogram könnyen transzformálható molekulasúlyeloszlássá akár lineáris akár logaritmikus skálán:

$$w(\log M) = \frac{-w(V)}{df/dV}, \tag{9a.}$$

$$w(M) = -\frac{w(V)}{2{,}303 \cdot M \cdot (df/dV)}. \tag{9b.}$$

Miután a transzformációhoz szükség van a kalibrációs görbe iránytangensére, a linearitás vagy közel linearitás igen nagymértékben egyszerűsíti a számítást. A gyakorlatban a kromatogram feldolgozása egy számhalmazt eredményez, amely ekvidisztans elúciós térfogatértékekhez rendelt kromatogram függvényértékekből áll, a számolást pontonként kell végrehajtani, és a molekulasúlyátlagokat is szummázással kell számítani:

$$M_w = \sum_i M_i(V_i) / \sum_i w(V_i) \tag{10a.}$$

$$M_n = \sum_i w(V_i) / \sum_i w(V_i)\, M_i^{-1} \tag{10b.}$$

Gyakran szükség van a határviszkozitás számolására a kromatogramból (ld. később):

$$[\eta] = K \frac{\sum_i M(V_i)^a\, w(V_i)}{\sum_i w(V_i)} \tag{10c.}$$

ahol K és $a$ a KMH-konstansok.

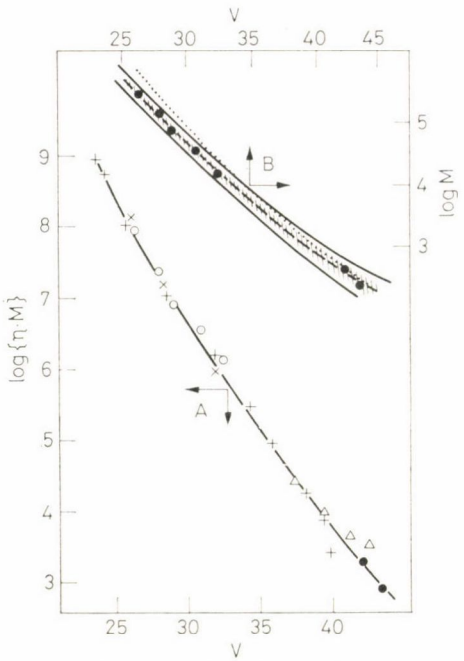
Megjegyzendő, hogy a kromatogram csak akkor tekinthető a súlyszerinti eloszlással közvetlenül kapcsolatban álló függvénynek, ha a koncentrációdetektor jele nem függ a vizsgálati anyag molekulasúlyától (s így az elúciós térfogattól).

Differenciál refraktométer alkalmazásakor a korrekcióra polimerek esetén általában nincs szükség, mivel a dn/dc érték nagy mólsúlyoknál állandónak tekinthető.

*Kalibrációk vizsgálata molekulasúlyok számításával*

Először is vizsgáljuk meg, hogy milyen pontosan számíthatók a log M szerinti kalibrációk az univerzális kalibrációból a KMH-konstansok ismeretében. Ismeretes, hogy ugyanarra az anyagra ugyanolyan körülmények között

különböző kutatók különböző KMH-konstansokat közöltek, s ezek között esetenként igen nagy eltérések vannak. Felvetődik a kérdés, hogy a többféle adat közül melyiket fogadjuk el, és hogy egy véletlenszerű választásnál mekkora hibát követhetünk el. Az (5) egyenlet alapján a különböző KMH-konstansokhoz




*7. ábra.* Benoit-féle univerzális kalibráció a magas hőmérsékleten működő GPC-készülékre (A), és a belőle transzformálható log M szerinti kalibrációk polietilénre (B). Az ábrán a vonalkázott területre estek a különböző KMH-konstansokkal számolt görbék, a pontozott vonal a teta-adatokkal számolt görbe, a pontok direkt mérések eredményei, melyekhez legkisebb négyzetek módszerével illesztettünk parabolát (szaggatott vonal), s a regresszió konfidencia intervallumát a kihúzott görbék adják

különböző normál kalibrációs görbéket számolhatunk, s ezeket hasonlíthatjuk össze. A 7. ábrán egy magashőmérsékletű GPC berendezésre mutatjuk be az univerzális kalibrációt (403K, 1, 2, 4-triklórbenzol oldószer, $10^5$, $3\times10^4$, $10^4$, $10^3$ és 250Å Styragel oszlopok), valamint a kalibrációból 10 különböző, polietilénre felvett KMH-konstans segítségével felvett normál kalibráció szórási tartományát [29]. (Az egyes görbék olyan közel estek egymáshoz, hogy megkülönböztetésükre az ábrán nem volt lehetőség.) Az ábrán a keresztek a szűk frakciókkal felvett kalibrációs pontokat mutatják, a szaggatott vonal pedig az e pontokhoz illesztett regressziós görbe. A kihúzott vonalak a regressziós görbe konfidencia tartományát fogják közre 95% szignifikancia szint mellett. Látható, hogy a különböző KMH-konstansok segítségével számolt kalibrációk igen szűk tartományon belül esnek. Az egyezés még extrém esetben sem rossz: az ábrán a pontozott vonal a teta körülményekhez tartozó KMH-konstansok se-

**1. táblázat**

*Abszolút módszerrel (fényszóródás) mért — $M_a$, valamint GPC útján direkt kalibrációval $M_d$ és univerzális kalibráció transzformációja segítségével számolt — $M_u$ súlyszerinti átlagmolekulasúlyok összevetése egy poli etilmetakrilát mintasorozatra, egy poli butilmetakrilát sorozatra és egy poli oktilmetakrilát sorozatra*

| anyag | $M_a 10^{-3}$ | $M_d 10^{-3}$ | $M_u 10^{-3}$ |
|---|---|---|---|
| poli etilmetakrilát | 937 | 1023 | 1011 |
| | 726 | 795 | 781 |
| | 562 | 604 | 590 |
| | 340 | 409 | 395 |
| | 270 | 230 | 218 |
| | 2050 | 1729 | 1728 |
| | 1510 | 1474 | 1467 |
| | 1050 | 1228 | 1218 |
| | 620 | 649 | 634 |
| poli butilmetakrilát | 1331 | 1384 | 1215 |
| | 572 | 647 | 655 |
| | 592 | 520 | 550 |
| | 501 | 545 | 577 |
| | 330 | 355 | 401 |
| | 207 | 185 | 227 |
| | 99 | 75 | 95 |
| poli oktilmetakrilát | 1560 | 1641 | 1877 |
| | 601 | 728 | 717 |
| | 2090 | 2365 | 1984 |
| | 1060 | 1296 | 1195 |
| | 815 | 1101 | 1039 |
| | 480 | 547 | 561 |
| | 368 | 377 | 389 |
| | 194 | 183 | 199 |

gítségével számolt normál kalibrációt mutatja. Ez utóbbi görbe különösen kis molekulasúlyok esetén ad jó egyezést, ami igazolja Boni [30] és munkatársainak azt a gyakorlati javaslatát, hogy amennyiben a határviszkozitás mérése kis mólsúlyok esetén megoldhatatlan, a teta körülményekhez számítható határviszkozitást használhatjuk az univerzális kalibráció megszerkesztéséhez. Hasonló számításokat néhány más anyagra is bemutattunk egy korábbi munkánkban [29], s ezek alapján megállapíthatjuk, hogy az irodalmi adatok bármelyike kielégítő biztonsággal alkalmazható az univerzális kalibráció — normál kalibráció transzformáció végrehajtására.

Ezek után vizsgáljuk meg, hogy az 5. egyenlet segítségével transzformált kalibráció egyenértékű-e a direkt méréssel kapott kalibrációval a molekulasúlyok számításakor. Az 1. táblázat néhány különböző anyagra ad meg molekulasúly értékeket, ha azokat az univerzális kalibráció és a KMH-konstansok segítségével számítjuk (KMH-UNC módszer) és úgy, hogy azokat a direkt kalibráció segítségével számítjuk. Összehasonlításként a molekulasúlyok füg-

getlen módszerrel mért értékeit is közöljük. A számolásoknál a zónaszélesedést a Pierce-Armonas módszerrel vettük figyelembe. A jól egyező molekulasúly-adatok alapján megállapíthatjuk, hogy a kétféle módszer kb. azonos megbízhatósággal alkalmazható a molekulasúlyok számítására, hiszen az abszolút mérésektől uo. mértékben térnek el.

*Adatfeldolgozás a KMH-konstansok ismerete nélkül*

Mivel az univerzális kalibráció paramétere a molakulasúly és a határviszkozitás szorzata, annak alapján molekulasúly értékeket legegyszerűbben úgy kaphatunk, hogy azt az elúciós tartomány minden pontjában elosztjuk az elutumban levő anyag határviszkozitásával. Ehhez azonban a határviszkozitást folyamatosan (vagy legalább pontonként) kell mérni. Így tehát automata viszkoziméter alkalmazására van szükség. Amennyiben ilyen műszerünk nincs (és ez a gyakoribb eset), közelítő számításokat kell végezni.

Ha több azonos anyagú polimer valamelyik átlagmolekulasúlyát ismerjük, iterációs számításokat végezhetünk a KMH-konstansok szisztematikus változtatásával, amíg a GPC adatokból kapható és az előzetesen rendelkezésünkre álló átlagmolekulasúlyok a legkisebb eltéréseket mutatják. Ilyen számításokat mutattak be Belenkij és mtsai [31].

A legegyszerűbben mérhető átlagmolekulasúllyal analóg mennyiség a határviszkozitás. Weiss és Cohn-Ginsberg [32] olyan számítási eljárást mutatott be, amelynek segítségével a molekulasúlyeloszlás és a KMH-konstansok kiszámíthatók néhány azonos anyagú polimer frakció futtatása segítségével, amelyek határviszkozitását előzetesen megmértük. A határviszkozitás, a GPC kromatogram és az univerzális kalibráció segítségével egy minta esetén $a$ minden értékéhez rendelhetünk K-értéket az alábbi egyenlet alapján:

$$K = \frac{\sum_i h_i}{\sum_i h_i W(V_i)^{a/a+1}} \cdot [\eta] \qquad (11.)$$

Ha több azonos anyag áll rendelkezésre, $a$ szisztematikus változtatásával megkereshetjük azt a K-értéket, amely a legkisebb hibával szolgáltatja rájuk a kromatogramok alapján számítható határviszkozitásokat. A 2. táblázatban néhány frakciósorozatra bemutatjuk a Weiss-Cohn-Ginsberg (WCG) módszerrel kapható molekulasúlyok eltérését a fényszórásméréssel kapott adatoktól. Összehasonlításként közöljük az átlagos eltéréseket is, ha a kromatogramokat a KMH-UNC módszerrel dolgozzuk fel (zónaszélesedésre történő korrekció nélkül). A táblázat további részeiben a WCG-módszerrel kapott KMH-konstansokat hasonlítjuk a közvetlen, frakciónkénti méréssel kapott eredményekkel. Láthatjuk, hogy a közvetlen kalibrációval kb. egyenértékű KMH-UNC

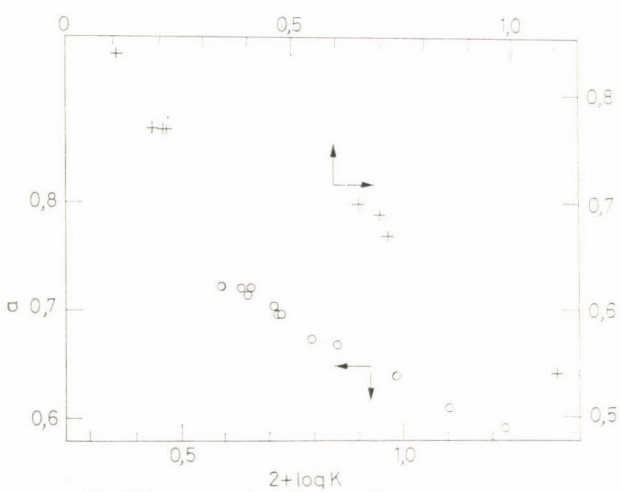
**2. táblázat**

*A Weiss-Cohn-Ginsberg módszer és az univerzális kalibrációból számítható molekulasúlyok összevetése poli etilmetakrilát (Pema), poli (butilmetakrilát) (Pbma), poli (oktilmetakrilát) (Poma), sztirol-etilmetakrilát (S/E), sztirol-butilmetakrilát (S/B) és sztirol-oktilmetakrilát (S/O) kopolimerek esetén; a δ értékek a súlyátlag mólsúlyok átlagos eltérését mutatják a mintasorozatra az abszolút módszerhez képest, a K és a értékek a WCG-módszer és az abszolút mérések eredményeit hasonlítják össze a KMH-konstansok számításakor*

| anyag | $\delta M_{w,WCG}$ % | $\delta M_{w,u}$ % | $K_{WCG}$ cm/g | $a_{WCG}$ | $K_d$ cm/g | $a_d$ | minták száma |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Pema | 5,28 | 6,46 | 0,806 | 0,728 | 1,549 | 0,679 | 7 |
| Pbma | 34,00 | 10,75 | 2.89 | 0,61 | 0,503 | 0,758 | 6 |
| Poma | 8,69 | 8,31 | 2,635 | 0,615 | 5,556 | 0,560 | 6 |
| S/E | 15,15 | 15,10 | 28,66 | 0,494 | 10,50 | 0,564 | 10 |
| S/B | 13,29 | 12,98 | 0,058 | 0,94 | 0,37 | 0,800 | 10 |
| S/O | 19,00 | 15,70 | 5,474 | 0,592 | 2,394 | 0,643 | 11 |

módszer és a WCG-módszer hibái kb. azonos nagyságúak, vagyis a WCG módszer molekulasúlyok számítására alkalmas. A számításkor mintegy melléktermékként kapott KMH-konstansok azonban igen nagy mértékben különböznek a közvetlen mérések eredményeitől, és egyes esetekben irreálisak. A módszer tehát molekulasúlymérésre jó, de KMH-konstansokat ilyen módon meghatározni nem célszerű [28].

Felvetődik a kérdés, hogy mi lehet az oka annak, hogy ilyen nagy hibákkal terhelt KMH-állandókhoz jutunk. A kérdés másik oldala, hogy a nagymértékben különböző KMH-konstansok a direkt kalibrációval jól egyező görbét adnak az univerzális kalibráció transzformációjakor. Ennek megválaszolásához figyelembe kell venni azt a tételt, hogy az azonos körülmények között mért eltérő KMH-állandók esetében a K és az *a* értékek között korreláció mutatható




*8. ábra.* Összefüggés a KMH konstansok között polietilén (0) és polivinilklorid (+) esetén

ki [29, 33]. A 8. ábrán polietilénre 403K-on 1, 2, 4-triklórbenzolban meghatározott KMH-állandók közötti összefüggést láthatjuk (ezen értékek alapján számoltuk a 7. ábrán bemutatott transzformációt). Mivel ezeket az értékeket közvetlenül mérték, feltehetjük, hogy ugyanannyira megbízhatóak, vagyis ha a bemutatott összefüggést egy KMH-konstans-pár kielégíti, az alkalmazható a számolásokra. Ha viszont sokféle érték kb. ugyanolyan megbízhatósággal használható az univerzális kalibráció — normál kalibráció transzformációkor, a helyes transzformáló konstansok keresésekor igen sokféle érték adhat kb. azonos értékű eredményt. Hogy a sok értékpár közül éppen melyiket kapjuk, az igen nagy mértékben függ a mérésekkor elkövetett hibáktól, azaz viszonylag kis hiba is nagy eltéréseket okozhat a számított KMH-állandókban.

## Molekuláris paraméterek becslése GPC segítségével

### *Molekulaméretek meghatározása*

Az egyetemes kalibráció a Flory-Fox egyenlet átrendezése útján született. Ez az egyenlet az $[\eta]$ és a makromolekulák hidrodinamikai térfogata közti összefüggést fejezi ki. Az egyetemes kalibráció méretparamétere és a molekulák hidrodinamikai mérete egymással arányos mennyiségek, vagyis, ha a kromatogram elúciós térfogat tengelyét transzformáljuk az egyetemes kalibráció skálájára, tulajdonképpen a részecskeméret eloszláshoz jutunk. Vagyis mivel

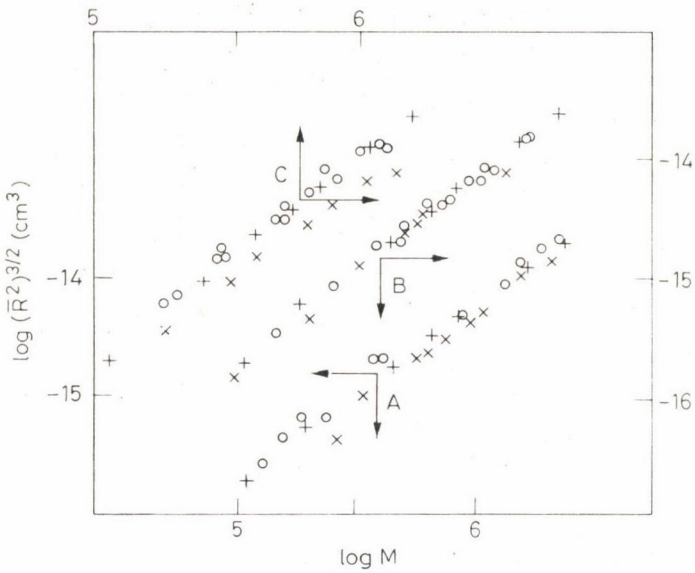
$$Q_i \equiv M_i[\eta]_i = \Phi_0(\overline{R_i^2})^{3/2}, \tag{12.}$$

($\Phi_0$ az univerzális Flory-állandó, R a molekulagubancok pillanatnyi girációs sugara)

$$w(\log R) = \frac{w(V)}{-3(df'/dV)}. \tag{13.}$$

A molekulasúlyokra bemutatott sémák szerint pedig lehetőség nyílik a molekulaméret különböző átlagértékeinek számolására is. Ilyen számítások eredményeit szemléltetjük a 9. ábrán, ahol háromféle stirol-n.-alkil metakrilát kopolimer esetére a GPC útján meghatározott molekulaméretet és a fényszórás útján mért molekulasúly értékeket vetettük össze [34]. A minták ekvimoláris összetételű statisztikus és alternáló kopolimerek voltak. Megállapítható, hogy a kopolimerek oldatbeli viselkedését az adott esetekben a sztirol oldalláncok határozzák meg, s a butilészter oldalcsoportok kb. azonos méretviszonyokat eredményeznek, mint a fenil csoportok a polisztirolban.

A 3. táblázatban viszont néhány merev oldalláncú polimerre nézve vetjük össze a különböző módszerek segítségével kapható molekuláris dimenziókat [35]. Mivel a szilárd fázisban röntgenszórással mérhető adatok a GPC méré-




*9. ábra.* A hidrodinamikai molekulatérfogat függése a molekulasúlytól A — etilmetakrilát és sztirol homo- és kopolimerek, B — butilmetakrilát és sztirol homo- és kopolimerek, C — oktilmetakrilát és sztirol homo- és kopolimerek esetén — +=polisztirol, x-poli alkil metakrilát homopolimer, 0-kopolimer

**3. táblázat**

*Különböző módszerekkel mért lineáris molekulaméretek összehasonlítása*
*1 — GPC, 2 röntgen diffrakció, Guinier módszer, 3— röntgen diffr. Porod-f. perzisztencia sugár 4 — röntgen diffr. lamellavastagság. Az anyagok poli (alkoxi-fenil para-akriloiloxi benzoátok) voltak, a táblázat az alkil csoportokat tartalmazza azonosítókén*

| alkil csop. | Lineáris méret nm-ben | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| H | 890 | 1030 | 940 | 935 |
| metil | 1400 | 880 | 920 | 797 |
| propil | 1530 | 900 | 860 | 730 |
| butil | 1610 | 610 | 780 | 550 |

sekkel nagyságrenden belül egyeznek, megállapíthatjuk, hogy a molekulák oldatban is merevek, a szilárd polimerrel kb. azonos konformációjúak maradnak. A kisméretű expanzió az oldalcsoportok hosszával monoton nő.

## *Elágazottság számítása GPC adatokból*

Az elágazott makromolekulák kompaktabbak az azonos molekulasúlyú lineáris termékeknél, ez a hatás azonban csak akkor érvényesül mérhető módon, ha az elágazó láncok hossza összemérhető a főláncéval, vagyis, ha hosszúláncú

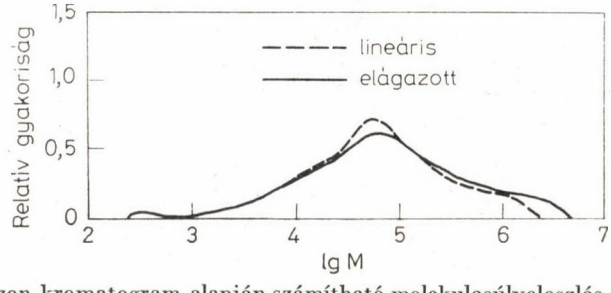
elágazottsággal van dolgunk. Ezért a továbbiakban csak az ilyen elágazásokkal foglalkozunk. A molekulaméret csökkenése miatt a lineáris rendszerekre felvett kalibráció nem alkalmazható, mert alkalmazásával a valóságosnál kisebb molekulasúlyokat mérünk, és mivel az elágazottság a nagyobb molekulasúlyok tartományában jelentkezik nagyobb valószínűséggel, az elkövetett hiba az eloszlás nagy mólsúlyú frakcióit érinti nagyobb mértékben. Így tehát végeredményben a valóságosnál kisebb mólsúlyokat és szűkebb eloszlásokat kapunk. Ennek szemléltetésére mutatjuk be a 10. ábrát, ahol egy nagynyomású polietilén termék GPC-vel meghatározott molekulasúlyeloszlását láthatjuk lineáris kalibrációval (kihúzott görbe) és az elágazottság figyelembevételével (szaggatott vonal.

Bár az elágazottság hibát okoz a GPC adatok szokásos értékelésekor, azonban megfelelő módszerrel a hiba nemcsak hogy kiküszöbölhető, de az elágazottság mennyiségileg is megbecsülhető. Ehhez azonban a molekulaméretet még egy független módszerrel kell mérni, amely lehet pl. az ultracentrifuga [36], vagy a viszkozitásmérés; ez utóbbi az általánosan használt megoldás. Ha az elutum molekulasúlyát közvetlenül mérni tudjuk, az is szolgálhat független adatként. Az általánosan alkalmazott GPC-viszkozimetria kombináció számolási elve a következő. A Zimm-Kilb elmélet [37] az elágazottság mértékét az azonos mólsúlyú elágazó és lineáris termékek határviszkozitásainak hányadosával, az ún. g-faktorral jellemzi. E mennyiség a megfelelő termékek girációs rádiuszaival az alábbi összefüggésbe hozható:

$$g = [\eta]_{elág}/[\eta]_{lin} = (\bar{R}^2_{elág}/\bar{R}^2_{lin})^{1/\xi}. \qquad (14.)$$

A $\xi$ kitevő értékére különböző javaslatok születtek, a legáltalánosabban elfogadott érték 0,5.

Ha ismerjük az univerzális kalibrációt, és a határviszkozitást az eloszlás sok pontjában megmérjük, a valódi molekulasúlyok kiszámíthatók. A lineáris rendszerekre kimért KMH-konstansok segítségével az $[\eta]_{lin}$ értékek számíthatók, s ezzel elosztva a mért határviszkozitásokat a g-faktorokhoz jutunk a



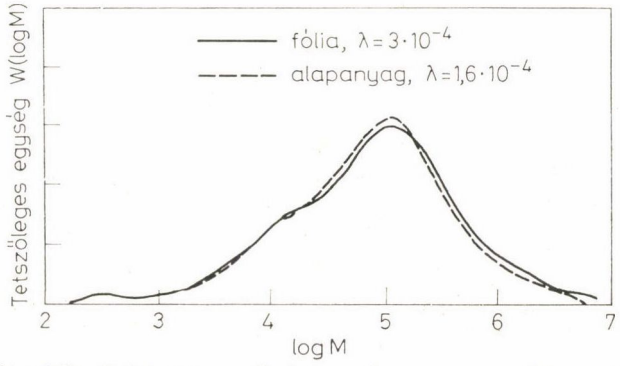

*10. ábra.* Ugyanazon kromatogram alapján számítható molekulasúlyeloszlás ——— -a hosszúláncú elágazottság figyelembevétel nélkül, – – – – a hosszúláncú elágazásra történő korrekcióval

molekulasúly függvényében. A g-faktorokból matematikai modellek segítségével számíthatjuk ki az elágazó egységek számát, ilyen modell pl. a Schultz-Zimm modell [38].

Amennyiben a viszkozitásmérést csak a teljes polimerre tudjuk végrehajtani, más módszerhez és újabb közelítésekhez kell folyamodni. A kromatogram alapján a KMH-állandók és az univerzális kalibráció segítségével ugyanis az átlagos határviszkozitás számítható, ha ezt $[\eta]_{lin}$-nek tekintjük, a mért értéket viszont $[\eta]_{elág}$-nak, egy átlagos g-faktort számíthatunk, ami első becslésnek jó.

DROTT és MENDELSOHN [39, 40] feltételezték, hogy az elágazó egységek száma arányos a molekulasúllyal, az arányossági tényező $\lambda$, az elágazottsági faktor. Iterációs számítási módszert dolgoztak ki, melynek segítségével ezt a $\lambda$-faktort lehet kiszámítani a kromatogram, az átlagos határviszkozitás és az univerzális kalibráció birtokában, ha ismerjük a lineáris polimerre a KMH-konstansokat. Az eljárás lényege röviden a következő: $\lambda$-értékére egy kezdőértéket választanak, majd a Schultz-Zimm modellt alkalmazva kiszámítják a g-értéket a molekulasúly függvényében, így az elágazó rendszer KMH-állandóit is meghatározták a molekulasúly függvényében. Az egyetemes kalibráció és a kromatogram alapján kiszámítják az így kapható határviszkozitást, s ezt a mért határviszkozitáshoz hasonlítják. Ha az egyezés nem jó, $\lambda$ értékét addig változtatják, míg ésszerű egyezést nem érnek el. Az aktuális $\lambda$ értékeket elfogadják, és a molekulasúlyértékeket az aktuális KMH-konstansokkal számítják. Így pontosabb molekulasúly értékeket kapunk, és az elágazottság is megbecsülhető.

A módszer jelentőségének szemléltetésére a 11. ábrán két eloszlást mutatunk be, amely egy alapanyag és a belőle készült fólia elágazottságra korrigált molekulasúlyeloszlása. Az adatok összehasonlítása alapján egyértelműen megállapítható, hogy a feldolgozás nemcsak a molekulasúly, de az elágazottsági viszonyok változásával is együtt jár.

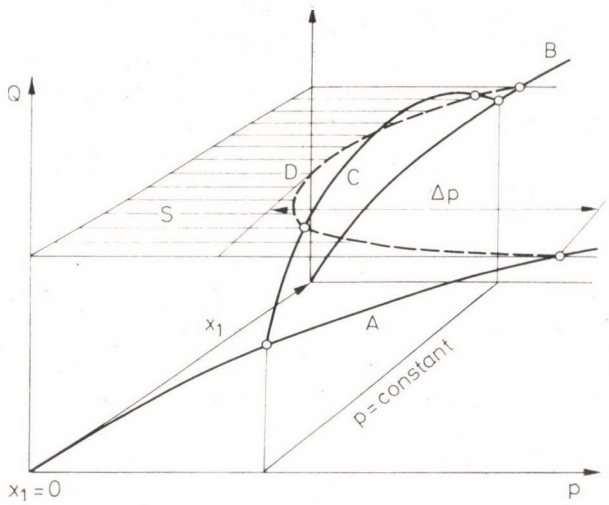



*11. ábra.* Polietilén fólia (kihúzott vonal) és az alapanyag granulátum (szaggatott vonal) molekulasúlyeloszlása a hosszúláncú elágazottság figyelembevételével

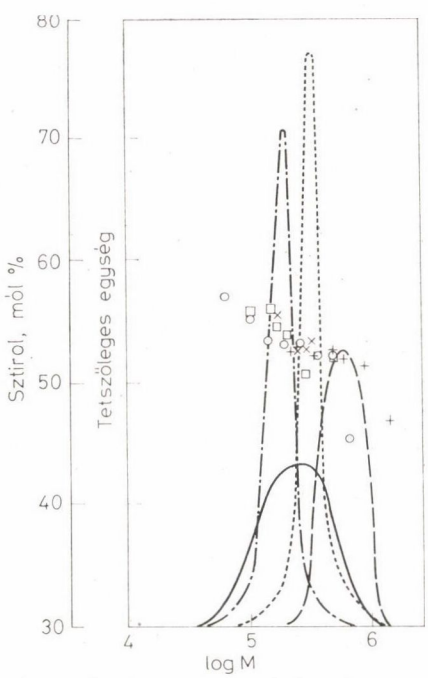
A módszer megbízhatóságáról Kurata és mtsai [41] írtak. E szerzők ismert elágazottságú rendszereken próbálták ki a módszert, és úgy tapasztalták, hogy az elágazottságra kapott érték 20, a molekulasúlyokra kapott adatok 10 százalékon belül egyeztek az előre ismert értékekkel. Az elágazottság vizsgálatára tehát a módszer nem túl jó, és azt is figyelembe kell venni, hogy a számolás több, többé-kevésbé önkényes közelítést is felhasznál, de jelenleg még ez az egyetlen olyan módszer, amivel az elágazottságot a molekulasúllyal párhuzamosan mérni tudjuk.

*Kopolimerek esete*

Kopolimerek esetében a molekulák hidrodinamikai térfogata a polimerizációs fokon kívül attól is függ, hogy az egyes komponensek milyen arányban vannak jelen, sőt a különböző egységek ismétlődési sajátosságától is. Ha tehát a GPC molekulaméretet ad, úgy ebből a molekulasúly csak legjobb esetben is az összetétel ismeretében adható meg. Az összetételt viszonylag egyszerűen lehet folyamatosan vizsgálni: az összkoncentrációt mérő törésmutató detektor mellett egy, csak az egyik komponensre érzékeny elnyelési detektort kell alkalmazni. Ez lehet UV, vagy IR detektor [42, 43]. Amennyiben kétkomponensű rendszerről van szó, az összetétel eloszlása könnyen megadható a molekulaméret függvényében. A molekulasúlyeloszlás számításához azonban szükség van a molekulaméret—molekulasúly összefüggésre, és ez az összefüggés függ a kopolimer összetételétől. Ha a kopolimerben az összetétel minden molekulára közel azonos, vagyis az összetétel szerinti eloszlás szűk, úgy elképzelhető, hogy találhatunk az illető eloszlásnak megfelelő kalibrációt a homopolimerekre felvett kalibrációk birtokában, így a molekulasúlyeloszlás kiszámítható. Ha azonban az összetétel a rendszerben nagymértékben inhomogén, a számolás egyértelműsége vitatható, hiszen ugyanaz a molekulaméret többféle összetétel-molekulasúly kombinációval is megvalósulhat. Ennek jobb megértésére vegyük szemügyre a 12. ábrát, amely sematikusan mutatja a hidrodinamikai térfogat —Q— függését a polimerizációs foktól —p— és az egyik komponens móltörtjétől $-x_1-$ lineáris biner kopolimer egy lehetséges esetére. Az ábrán az S-sík azon pontok mértani helye, amelyekre nézve a hidrodinamikai méret állandó, vagyis amelyek a GPC-ből azonos elúciós térfogatnál eluálódó molekulákat jellemeznek. Az S sík metszésvonala az $ABx_1$ felülettel —D— adja azon kopolimer molekulák jellemzőit, amelyek ugyanazzal a hidrodinamikai térfogattal bírnak, tehát GPC-tulajdonságaik azonosak. D csak akkor egyenes, ha az $ABx_1$ felület sík, ez pedig általában nem igaz. Az ábra szerint egy $\triangle p$ polimerizációs fok tartományba eső teljes összetételspektrumhoz tartozó kopolimer molekulák eluálódhatnak ugyanannál az elúciós térfogatnál. Amit tehát pontonként mérünk, az minden esetben átlagérték. Még akkor sem egyértelmű az elválasztás, ha feltételezzük, hogy minden elúciós térfogatértéknél csak egyféle polimerizá-




*12. ábra.* A hidrodinamikai térfogat függése a polimerizációs foktól (p) és a moláris összetételtől (x). Az ábrán az S-sík jelöli az azonos hidrodinamikai térfogattal rendelkező részecskéket, az A és B görbék adják az egyes homopolimerek molekulaméretének függését a polimerizációs foktól, a D-görbe pedig az azonos hidrodinamikai térfogattal rendelkező kopolimer molekulákat jellemzi




*13. ábra.* Molekulasúlyeloszlás, valamint az összetétel molekulasúlyfüggése egy teljes poli-(sztirol-n.-oktil-metakrilát) statisztikus kopolimerre, és a belőle készült három frakcióra. Jelölések: ○, ——— -a teljes polimer a szaggatott, pontozott és a pont-vonallal kihúzott görbék, a keresztek, az x-ek és a négyszögek a frakciókat jellemzik

ciós fokkal jellemzett anyag eluálódik. Ezen termékek az ábrán a C görbe mentén helyezkednek, amelynek a D-vel két közös pontja van.

Megállapítható, hogy korrekt eredményeket akkor és csakis akkor adhatunk kopolimerekre GPC útján, ha biztosak vagyunk abban, hogy a termék összetétel szerinti eloszlása szűk, hiszen ekkor az ábrán a $\triangle p$ tartomány is a mérési hibák határain belül esik. Mielőtt tehát a kopolimer GPC adataiból bármilyen következtetést levonnánk, meg kell fontolni, hogy az említett feltétel teljesül-e.

Ezek után pedig bemutatjuk egy olyan kopolimer jellemzését GPC segítségével, amelyről előzetesen bebizonyítottuk, hogy az összetétel szerinti eloszlás szűk [44]. A 13. ábrán négy eloszlást láthatunk. Ezek közül három a negyedik — szélesebb eloszlású — sztirol-oktil metakrilát statisztikus szerkezetű polimer frakciója, amelyet kicsapásos úton állítottunk elő. Az átlagos összetételeket elementár analízissel ellenőrizték. A mintákat GPC-vel frakcionáltuk, a frakciókat kipreparáltuk, majd infravörös spektroszkópiával meghatároztuk az összetételt. Mivel az összetétel a frakciókra közel azonos volt (az eltérések 10% móltört értékek alatt mozogtak), azonos kalibrációt használhattunk minden anyagra a vizsgált minták esetében. A kalibrációt szűk frakciók futtatásával határoztuk meg. A 13. ábrán az összetétel szerinti eloszlás azonos trendet mutat a három frakcióra és a teljes kopolimerre nézve, és a frakciók közös tartományaiban az egyes eloszlások átfedik egymást. Így az eredmények alapján nyugodtak lehetünk, hogy a számolásokat megfelelően végeztük.

## A módszer korlátai

### *A mérések reprodukálhatósága*

Mint minden analitikai módszernél, a gélpermeációs kromatográfiában is lényeges paraméter a mérések reprodukálhatósága. Ahhoz ugyanis, hogy két mérés közötti különbségről eldönthessük, hogy az szignifikáns-e, tudnunk kell, hogy azonos anyagról történő futtatások esetén milyen eltérések várhatók. Érdekes, hogy a GPC módszert kidolgozásától fogva analitikai mérésekre is alkalmazhatónak tekintették, a műszer reprodukálhatóságára vonatkozóan azonban igen kevés mérést közöltek [45, 46, 47].

A 4. táblázatban két GPC berendezésre adunk meg reprodukálhatósági adatokat standard anyagok többszörös futtatásakor kapott eredmények standard deviációjának segítségével [48]. Az egyik készülék 403K-on működött triklórbenzol oldószerrel 5 Styragel oszloppal — GPC-A —, míg a másik szobahőmérsékleten működött tetrahidrofurán oldószerrel 3 Styragel oszloppal — GPC-B. A táblázatban szereplő értékek az irodalomban található értékekkel hibahatáron belül egyeznek, így tipikusnak mondhatók.

**4. táblázat**

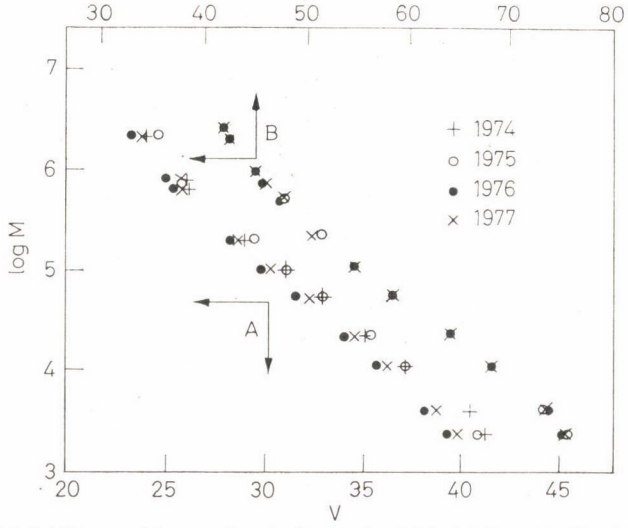
*Rövid időközökben történt mérések eredményeinek relatív szórása A — magas hőmérsékleten B — alacsony hőmérsékleten*
*(A méréseket polisztirol standardokkal és egy NBS széles eloszlású polisztirol mintával végeztük*

| $M_w 10^{-3}$ | A* | | | B** | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\sigma_V$ % | $\sigma_{M_n}$ % | $\sigma_{M_w}$ % | $\sigma_V$ % | $\sigma_{M_n}$ % | $\sigma_{M_w}$ % |
| 867 | 0,29 | 4,69 | 4,37 | | | |
| 670 | — | — | — | 0,53 | 4,58 | 4,54 |
| 20,8 | 0,23 | 3,43 | 3,38 | 0,35 | 3,28 | 3,26 |
| 10 | 0,13 | 5,58 | 4,03 | 0,33 | 7,10 | 6,55 |
| NBS PS | — | 5,73 | 3,23 | — | 5,24 | 2,76 |

* mérések száma: frakciókra 7, NBS PS-re 17
** mérések száma: frakciókra 10, NBS Ps-re 17

## *A berendezések stabilitása*

A mérések megbízhatóságának feltétele, hogy ugyanazon GPC berendezéssel hosszú idő eltelte után is ugyanazt az eredményt lehessen produkálni. A GPC esetében általánosan alkalmaznak szintetikus szerves géleket, így elképzelhető, hogy azok idővel elbomlanak, s így a szeparáló tulajdonságaik viszonylag gyorsan változnak. NAKAJIMA [47], valamint BONI [45] és munkatársai magas hőmérsékleten valóban tapasztaltak ilyen problémákat styragel oszlopok esetén. A 14. ábrán a GPC-A és a GPC-B esetében (ld. előbb) láthatunk különböző időpontokban felvett kalibrációs grafikonokat, s ezek alapján megállapít-




*14. ábra.* Különböző időpontokban polisztirol standardokkal felvett kalibrációs pontok A — magas hőmérsékletű B — alacsony hőmérsékletű GPC berendezés esetén

hatjuk, hogy a styragel oszlopok elválasztó tulajdonságai szobahőmérsékleten évekig változatlanok, azonban magas hőmérsékleten a kalibráció viszonylag gyorsan változik, s így a műszert gyakran kell kalibrálni.

Az elválasztás másik gyakorlati szempontból fontos jellemzője a zónaszélesedés. Ezzel kapcsolatosan arra a következtetésre jutottunk, hogy a csúcsok szélessége szobahőmérsékletű futtatások esetében nem, magas hőmérsékleten pedig elhanyagolható mértékben változik (növekszik).

A GPC-célokra kifejlesztett szilikagéleknél magas hőmérsékleten is jó stabilitást tapasztaltak [49], viszont gyakran mutatkozik nemkívánatos szorpciós jelenség.

*Különböző GPC-k eredményeinek összevetése*

A megbízhatóság harmadik feltétele, hogy különböző laboratóriumokban azonos módszerrel azonos eredményeket mérjenek. Ennek vizsgálatára BENOIT [50] a világ különböző laboratóriumaiba küldött azonos anyagmintákat, hogy azokat minden rendelkezésre álló vizsgálati módszerrel jellemezzék, így GPC mérésekkel is. A különböző laboratóriumokban mért adatok között néhány száz százalékos eltérések is adódtak. Ennek oka valószínűleg az, hogy különféle oszloprendszerek esetén az elválasztás nem egyformán érzékeny a molekulasúlytartomány azonos részeire, valamint, hogy a mérési eredmények függenek az alkalmazott kalibrációtól. Így meg kell állapítani, hogy csak azonos laboratóriumban (v. azonos körülmények között) mért eredményeket lehet összehasonlítani, azokat is csak akkor, ha meggyőződtünk, hogy a kérdéses műszer időben nem változik.

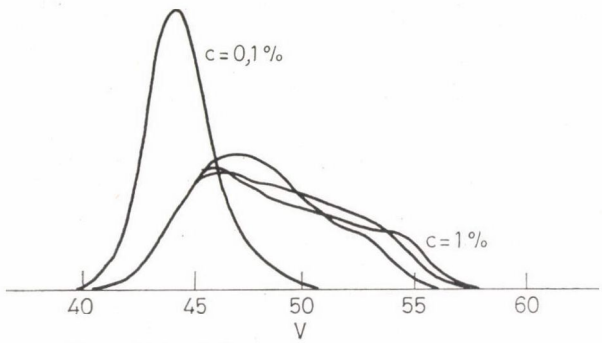
*Az eredmények pontossága*

Eddigi megfontolásaink arra irányultak, hogy megvizsgáljuk, hogy a mérések egymáshoz képest mennyire pontosak, azaz milyen a módszer relatív pontossága. Kérdés ezután, hogy a kapott molekulasúlyértékek abszolút értelemben mennyire felelnek meg a valóságnak. Mivel a GPC relatív módszer, az eredmények abszolút pontossága függ a kalibráció abszolút pontosságától, vagyis a kalibráló standardok molekulasúly értékeinek abszolút pontosságától is. A módszer abszolút pontossága így legfeljebb olyan lehet, mint az abszolút mérési módszerek pontossága. A fényszórásmérés és az ozmometria reprodukálhatósága általában 5% körüli érték, azonban a különböző laboratóriumokban mért adatok összevetése [50] igen nagy szórásokat mutatott. Ebből viszont arra kell következtetnünk, hogy azok a molekulasúlyértékek, amiket a standardokat forgalmazó cég rendelkezésre bocsájt, egyes esetekben igen nagy hibával lehetnek terhelve, vagyis a GPC mérések abszolút pontossága is rossz.

Annak eldöntésére, hogy mennyire megbízható a kalibráció, csak az szolgálhat, hogy különböző módszerekkel mért eredményeket hasonlítunk össze a GPC adatokkal. Szerencsére a tapasztalat szerint a legtöbb esetben jó

egyezéseket tapasztalunk, és általánosságban kijelenthetjük, hogy a mérések abszolút pontossága 10% nagyságrendű érték.

A reprodukálhatósággal és pontossággal kapcsolatos megfontolásainkat összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a GPC módszert elsősorban különféle eloszlású termékek összehasonlítására célszerű felhasználni, mivel ilyenkor a




*15. ábra.* Azonos mintaoldatról készült kromatogramok 1% koncentráció esetén. Összehasonlításként a c = 0,1%-hoz tartozó görbét is közöljük (a minta $M_w$ = 867000 polisztirol standard)

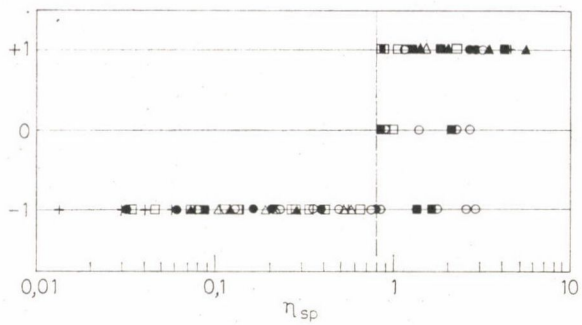
legkisebb szignifikáns eltéréseket a műszer rövidtávú reprodukálhatósága szabja meg. A reprodukálhatósággal azonos nagyságrendű különbségek vizsgálatához többszöri mérés és statisztikus eljárások szükségesek. Ilyen statisztikus módszereket mutatott be FÜZES [51] kismértékben eltérő molekulasúly-eloszlások összehasonlítására.

## A koncentráció mint zavaró tényező

### *A megbízhatósági határ*

Ismeretes, hogy a gélpermeációs kromatográfiában a mintaoldat koncentrációja nagymértékben befolyásolja a futtatások eredményét. Nagy koncentrációk alkalmazásakor a kromatogramok teljesen torzultakká válhatnak, s ekkor a futtatások eredménye gyakorlatilag reprodukálhatatlan. A 15. ábrán egyazon oldatból történő három futtatás kromatogramjait látjuk 10mg/cm$^3$ koncentrációnál, és összehasonlításként az 1mg/cm$^3$-hez tartozó kromatogramot is felvettük, mely a szokásos reprodukálhatóságot mutatta. Látható, hogy a kromatogramok nagymértékben különböznek egymástól. Ha feltesszük, hogy a reprodukálható kromatogram jól tükrözi a valós molekulasúlyeloszlást, a nagyobb koncentrációhoz tartozó görbék teljesen irreálisak. A GPC-ből kifolyó oldatból a polimer frakciókat kipreparáltuk, és kis koncentrációban újrafuttattuk. A frakciók kromatogramjai egymástól nem különböztek, azaz ilyen

koncentrációnál nem volt elválasztás [52]. A vizsgálatok azt mutatták, hogy a különböző anyagok különböző koncentrációig adtak reprodukálható eredményeket, s ez a koncentráció függött a minták molekulasúlyától. Mivel a koncentráció effektust egyes esetekben az oldatok viszkózus tulajdonságaival hozzák kapcsolatba [53, 54], megvizsgáltuk a futtatások reprodukálhatóságát a




*16. ábra.* A reprodukálhatósági határ szemléltetése különböző anyagminták esetén. + — polisztirol, ○ — poli etilmetakrilát, □ — poli butil metakrilát, △ — poli oktil metakrilát, ● — sztiol(etilmetakrilát, ■ — sztirol)butilmetakrilát, ▲ — sztirol/oktilmetakrilát kopolimerek

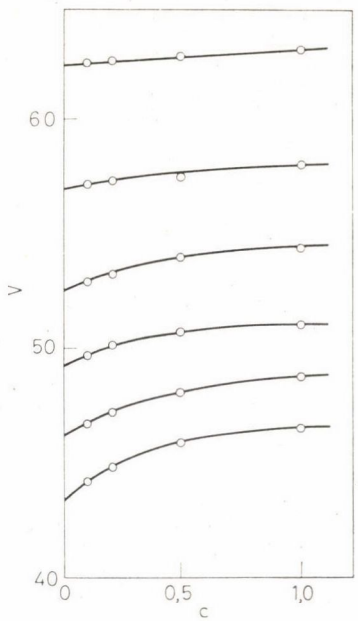
fajlagos viszkozitás függvényében különböző anyagok esetén. A 16. ábrán különböző futtatássorozatokra foglaltuk össze eredményeinket. Egy adott pont ordinátaértékét 1-nek választottuk, ha a kromatogramon irreális másodlagos csúcsok vagy vállak jelentek meg, 0-nak, ha néhány futtatás között a szokásos reprodukálhatóságnál nagyobb különbségek voltak de irreális csúcstorzulást nem tapasztaltunk és −1-nek, ha a futtatások normális és reprodukálható csúcsokat eredményeztek. A futtatás körülményei egyébként mindig azonosak voltak. Az ábra alapján megadható egy olyan határérték, amely felett az eredmények elfogadhatatlanok, adott esetben ez $\eta_{sp} = 0{,}8$.

A határérték természetesen függhet a GPC elrendezés sajátosságaitól, de létezését a fenti vizsgálattól teljesen eltérő körülmények között működő berendezésre is ki tudtuk mutatni. (triklórbenzol, 403K [52]). Vizsgálataink szerint tehát ezt a határértéket célszerű az adott GPC berendezésre megkeresni a kalibráció elvégzésekor, és a minta fajlagos viszkozitását meghatározni egy bizonyos koncentrációban történő futtatás előtt.

Ez a határérték komoly megszorítást jelent a preparatív futtatások esetében, amikor nagyobb koncentrációk alkalmazásával fokozzák a frakcionálás termelékenységét. Ugyanígy vigyázni kell akkor is, ha analitikai futtatásoknál a koncentráció detektor érzékenysége nem elég nagy (pl. a dn/dc érték alacsony volta miatt), s a megfelelő jel-zaj viszonyt a koncentráció növelésével kívánjuk elérni.

*Koncentráció effektus a határérték alatt*

A 17. ábrán a csúcs elúciós térfogatok függését mutatjuk be a mintaoldat koncentrációjától. A mérések a 200 000 molekulasúly tartomány alatt mindenhol a reprodukálható tartományba, az fölött pedig $c < 0{,}5\%$ esetén estek a reprodukálható tartományba. Látható, hogy az elúciós térfogatok, így a kalib-




*17. ábra.* Az elúciós térfogat függése a minta koncentrációjától (a molekulasúlyok alulról felfelé rendre $M_w$ = 867000, 498000, 200000, 98200, 50500, 20800)

rációs görbék is kifejezetten függenek a minta koncentrációjától. A jelenség leírására több kísérlet is született [55—57], azonban pillanatnyilag egyik sem alkalmas arra, hogy segítségével az effektus mennyiségileg leírható legyen. Ezért jelenleg nincs olyan megbízható módszer sem, amely lehetővé tenné a különböző mintakoncentrációban történő futtatások összehasonlítását. Így amikor a módszer lehetőségeiről és korlátairól beszélünk, a koncentráció hatását egy fontos pontosság-csökkentő tényezőként kell számba vennünk.

A módszer relatív pontosságával kapcsolatosan meg kell gondolnunk, hogy a koncentráció effektus miatt két anyagról kapott kromatogram még azonos GPC berendezés esetében is csak akkor hasonlítható össze, ha futtatás azonos mintakoncentrációval készült. Még ebben az esetben is meggondolandó az a tény, hogy különböző szélességű molekulasúlyeloszlások esetén az egyes komponensek koncentrációja még azonos kiindulási összkoncentráció esetén is a futtatás közben különbözővé válik, valamint, hogy az elúciós térfogat koncentrációfüggése függ a molekulasúlytól. Így további megszorítással kell élni,

nevezetesen, hogy két kromatogram azonos koncentrációban azonos GPC esetén is csak akkor összehasonlítható, ha a molekulasúlyeloszlásuk (helye és szélessége) hasonló. Szerencsére, az esetek többségében olyan széles molekulasúlyeloszlásokat kell összehasonlítani, hogy az jelentős hígulás miatt a koncentráció effektus elhanyagolhatóvá válik, s az összehasonlításnál felismerhető különbségek (amiket a módszer reprodukálhatósága szab meg) nagyobbak annál, amiket az ilyen hígításokban a koncentráció effektus okozhat.

Ha a koncentráció effektust a módszer abszolút pontosságának szemszögéből vizsgáljuk, meg kell mondani, hogy mindezidáig nem létezik olyan elméleti megoldás, melynek segítségével a kapott molekulasúlyokat arra nézve korrigálni lehetne, habár történtek ilyen irányú kísérletek [58, 59]. Mint valamennyire helyes eljárást javasolhatjuk, hogy a kalibrációt különböző koncentrációkban végezzük el, s mikor egy ismeretlen anyagot vizsgálunk, annak kromatogramjából kiszámíthatjuk a csúcshoz tartozó koncentrációt, amit a kalibráló futtatások csúcsaihoz tartozó koncentrációkkal vethetünk össze. Néhány esetben kipróbáltuk [60], hogy a valóságoshoz legközelebb eső molekulasúly értéket úgy kaphatunk, hogyha a kérdéses elúciós térfogat tartományában a kromatogramból számítható és a kalibráló anyag csúcsához tartozó csúcskoncentrációk azonosak. Mivel a méréseknél általában törekszenek arra, hogy a regisztrálón azonos kitéréseket kapjanak, ez a feltétel gyakran teljesül.

## Következtetések

Befejezésül tekintsük meg a 18. ábrát, ahol bemutatjuk azokat a lehetőségeket, amelyek a GPC birtokában a rendelkezésünkre állnak. Az ábra egy adatfeldolgozó program blokksémájaként is kezelhető, ha a megfelelő műveleti jelölések helyére a megfelelő algoritmusokat helyettesítjük. A bemenő adatokat és a közbülső eredményeket téglalapokkal jelöljük, a számítási műveleteket pedig ellipszisekkel. A végeredményeket vastag vonallal bekeretezett téglalapokba írtuk.

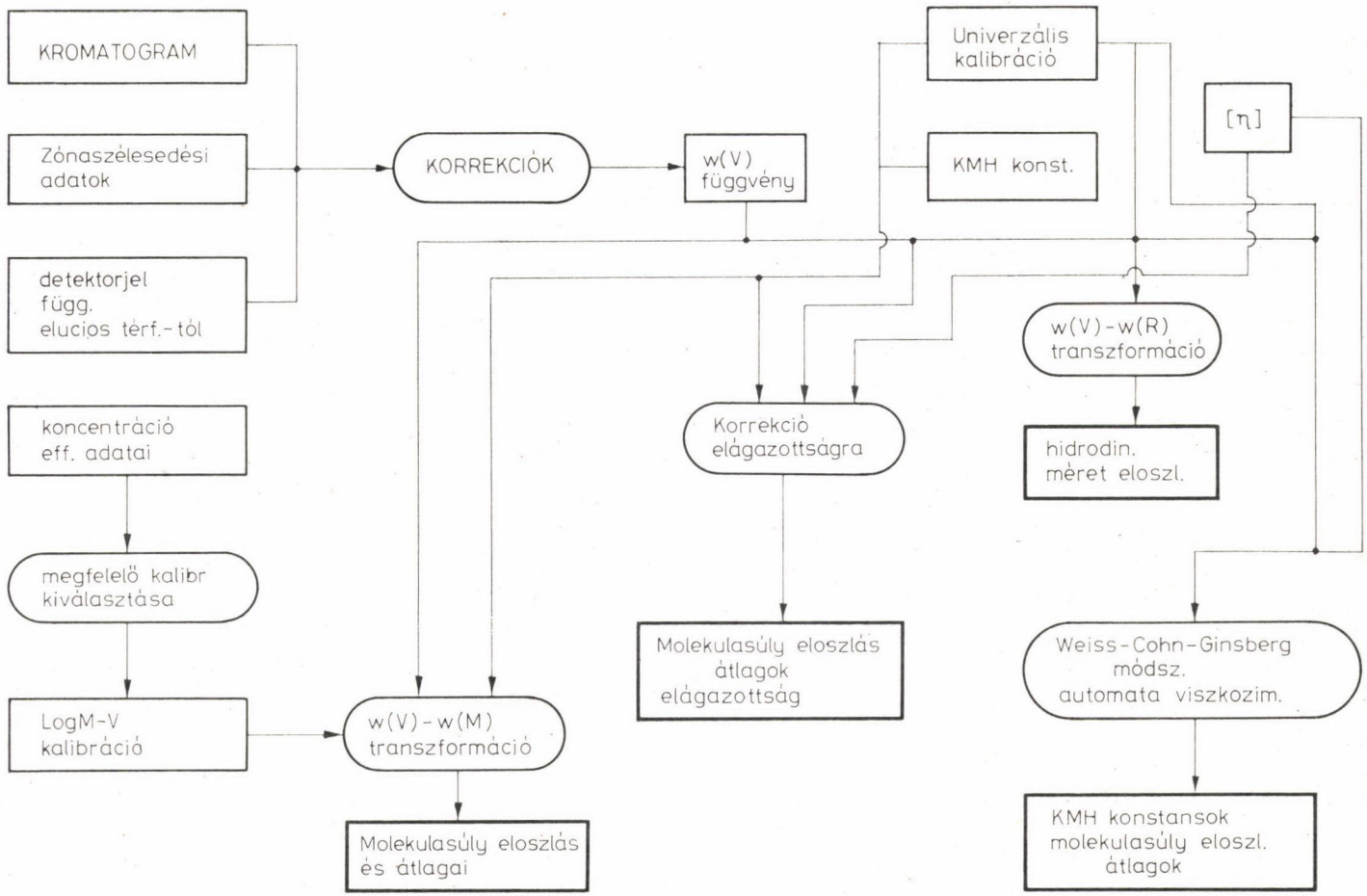
Mivel a kopolimerek vizsgálatára — mint láttuk — nincs általánosan üdvözítő módszer, a séma a kopolimerek vizsgálatára csak a hidrodinamikai méreteloszlás számításakor alkalmazható.

A koncentráció effektus figyelembevételét itt csak a legegyszerűbb számításnál jelöltük. Ez nem jelenti azt, hogy csak itt van rá szükség, hanem, hogy csak igen jól definiált esetben van rá lehetőség.

Ezek után pedig emlékeztetőként felsoroljuk azokat a korlátokat, amelyek létezéséről munkánk közben nem szabad elfeledkezni.

— A módszer relatív, tehát pontossága függ a kalibráló anyagoktól.

— Magas hőmérsékleten a készülék időben változik, így csak közel azonos időben futtatott kromatogramok vethetők össze.




*18. ábra.* **A GPC adatok feldolgozási lehetőségei. A téglalapok jelentik a bemenő adatokat és a közbülső eredményeket, az ellipszisek a műveleteket, a vastag vonallal bekeretezett téglalapok pedig az eredményeket**

— A kapott eredmények számunkra — egyenlőre — ismeretlenül függenek a minta koncentrációjától, s csak híg oldatok alkalmazhatók, ahol a mintaoldat viszkozitása nem nagyon tér el az oldószer viszkozitásától.

— Kopolimerek esetében a GPC-eredményekből csak igen nagy megszorításokkal lehet következtetéseket levonni.

A fenti munka az intézetünkben e területen végzett mintegy tíz éves kutató, fejlesztő tevékenység tapasztalatait gyűjti össze, s mint ilyen, reméljük, hasznára válik azoknak a kollégáknak, akik ezen a területen kívánnak dolgozni, és áttekintést nyújt a módszerről azoknak a kutatóknak és felhasználóknak, akik a módszert munkájuk során eszközként kívánják felhasználni.

**Összefoglalás**

A gélpermeációs kromatográfia jelenleg a leghatásosabb módszer a makromolekuláris rendszerek molekulatömeg-eloszlásának jellemzésére. A módszer analitikai méretekben történő alkalmazása útján kapható információk elemzése, valamint a vizsgálatok során felmerülő nehézségek és ezek kiküszöbölése azonban mind a mai napig a kutatás tárgyát képezik. A dolgozat áttekinti ezeket a nehézségeket és részben a nemzetközi irodalomban található adatokra támaszkodva, részben saját kutatási eredmények alapján ad útmutatást a nehézségek kiküszöbölésére, és elemzi a kapható eredmények pontosságát és megbízhatóságát.

**Summary**

At present the gel permeation chromatography is the most efficient method for the characterization of the molecular mass distribution of macromolecular systems. However, the difficulties emerging in the course of the analysis of informations obtainable at the course of the analysis difficulties emerging in the course of the analysis of informations obtainable at the application of the method on analytical scales furthermore during the investigations and the ways of their elimination are up to the present subjects of researches.

A survey is given of these difficulties and partly on the basis of data of the international literature and partly on the basis of results of own researches advices are given for the elimination of difficulties and the accuracy and reliability of the obtainable results are discussed.

## IRODALOM

1. Samay G., Füzes L.: Kém. Közl., **48,** 221 (1977)
2. K. C. Berger: Makromol. Chem., **176,** 339 (1975)
3. B. Trathnigg: Monatschefte für Chemie, 109, 467 (1978)
4. M. Krejci, K. Slais, K. Tesarik: J. Chrom. 149, 645 (1978)
5. A. C. Ouano: J. Polym. Sci., A-1, 10, 2169 (1972)
6. A. C. Ouano: J. Chromatog., 118, 303 (1976)
7. L. H. Tung, J. R. Rumyon: J. Appl. Polym. Sci., 13, 2397 (1969)
8. L. H. Tung, J. C. Moore, W. Knight: J. Appl. Polym. Sci., 10, 1261 (1966)
9. H. Benoit, Z. Grubisic-Gallot, L. Marais: J. Polym. Sci., Polym. Lett., 14, 959 (1976)
10. T. C. Kendrick: J. Polym. Sci., A-2, 7, 297 (1969)
11. A. E. Hamielec, L. N. Ray: J. Appl. Polym. Sci., 13, 1319 (1969)
12. P. E. Pierce, J. E. Armonas: J. Polym. Sci., C. 21, 23 (1967)
13. L. H. Tung: J. Appl. Polym. Sci., 10, 375 (1966)
14. L. H. Tung: J. Appl. Polym. Sci., 10, 1271 (1966)
15. D. C. Timm, J. W. Rachow: J. Polym. Sci., 16, 329 (1972)
16. K. S. Chang, R. Y. Huang: J. Appl. Polym. Sci. 13, 1459 (1969)
17. K. S. Chang, R. Y. Huang: J. Appl. Polym. Sci., 16, 329 (1972)

18. T. Ishige, S. I. Lee, A. E. Hamielec: J. Appl. Polym. Sci., 15, 1607 (1971)
19. Samay G., Füzes L., Antal I., Csillag L., Bodor G.: Polymery XXV(6—7), 241 (1980)
20. Füzes L., Samay G.: Kém. Közl. 48, 221 (1977)
21. H. Coll, D. K. Gilding: J. Polym. Sci., A-2, 8, 89 (1970)
22. M. J. R. Cantow, R. S. Porter, J. F. Johnson: J. Polym. Sci., A-1, 1391 (1967)
23. F. C. Franch, I. M. Ward, T. Williams: J. Polym. Sci., A-2, 6, 1357 (1968)
24. A. E. Pickett, M. R. J. Cantow; J. F. Johnson: J. Polym. Sci., C. 21, 67 (1968)
25. A. Benoit, Z. Grubisic-Gallot, P. Rempp, D. Decker, J. G. Zilloix: J. Chim. Phys., 63, 1507 (1966)
26. P. J. Flory, T. G. Fox: J. Am. Chem. Soc., 73, 1904 (1951)
27. H. Coll, R. Prusinowsky: J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 5, 1153 (1967)
28. G. Samay, M. Kubin, J. Podesva: Agnew. Makromol. Chem., 72, 185 (1978)
29. G. Samay, L. Füzes: Acta Chim., Acad. Sci. Hung. 103(1), 43 (1980)
30. K. A. Boni, F. A. Sliemers, P. B. Stickney: J. Polym. Sci., A-2, 6, 1579 (1968)
31. B. G. Belenkij, P. P. Nefedov: Vüszokom. Szoed. A-14, 1658 (1972)
32. A. R. Weiss, E. Cohn-Ginsberg: J. Polym. Sci., B-7, 379 (1969)
33. S. M. Aharoni: J. Appl. Polym. Sci., 21, 1323 (1977)
34. Samay G.: Műanyag és Gumi 17(3), 70 (1980)
35. Gy. Hardy, F. Cser, K. Nyitrai, G. Samay, A. Kalló: J. Crystal Growth — közlés alatt
36. L. H. Tung: J. Polym. Sci., A-2, 7, 47 (1969)
37. B. H. Zimm, R. W. Kilb: J. Polym. Sci., 37, 19 (1959)
38. B. H. Zimm, W. H. Stockmayer: J. Chem. Phys., 17, 1301 (1949)
39. E. E. Drott, R. A. Mendelson: J. Polym. Sci, A-2, 8, 1361 (1970)
40. R. A. Mendelson, E. E. Drott: J. Polym. Sci., A-2, 8, 1373 (1970)
41. M. Kurata, H. Okamoto, M. Iawama, M. Abe, T. Homma: Polym. J., 3, 6, 739 (1972)
42. J. R. Rumyon, E. D. Barnes, J. F. Rudd, L. H. Tung: J. Appl. Polym. Sci., 13, 2359 (1969)
43. F. M. Mirabella, E. M. Barral, J. F. Johnson: Polymer, 7, 17 (1976)
44. Samay G., Dankovics A.: Műanyag és Gumi 17(5), 150 (1980)
45. K. A. Boni, F. A. Slimers, P. B. Stickney: J. Polym. Sci., A-2, 6, 1567 (1968)
46. J. H. Duerksen, A. E. Hamielec: Symp. on Analytical GPC, A. C. S., Chicago Meeting, Sept. 1967.
47. T. Nakajima: J. Appl. Polym. Sci., 13, 3089 (1971)
48. G. Samay, L. Füzes: J. Polym. Sci. Polymer Symp. 68, 185 (1980)
49. J. Cazes: Előadás. VI. Discossuion Conference of IUPAC, „Chromatography of Polymers and Polymers in Chromatography". Prága, 1978. júl.
50. C. Strazielle, H. Benoit: Pure Appl. Chem., 26, 451 (1971)
51. L. Füzes: J. Appl. Polym. Sci., 24, 405. (1979)
52. G. Samay, M. Kubin: J. Appl. Polym. Sci., 23, 1879 (1979)
53. K. P. Goetze, R. S. Porter, J. F. Johnson: J. Polym. Sci., A-2, 9, 2255 (1971)
54. P. Flodin: J. Chromatog., 5, 103 (1961)
55. A. Rudin: J. Polym. Sci., A-1, 9, 2587 (1971)
56. A. Rudin, R. A. Wagner: J. Appl. Polym. Sci., 20, 1483 (1976)
57. J. Janca: J. Chromatog., 156, 1, 27 (1978)
58. M. J. R. Cantow, R. S. Porter, J. F. Johnson: J. Polym. Sci., C. 8, 233 (1965)
59. A. Lambert: Polymer, 10, 213 (1969)
60. Samay G., Füzes L.: Műanyag és Gumi 17(8), 244 (1980).

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója. Műszaki szerkesztő: Marton Andor
A kézirat nyomdába érkezett: 1980. IX. 1. — Terjedelem: 24,15 (A/5) ív

81.8677 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

## СОДЕРЖАНИЕ

*Доклады*

*Н. М. Жаворонков:* Применение координационной химии в промышленности, в сельском хозяйстве и в медицине ..... 1
*А. Е. Шилов:* Фиксация азота в протонной среде. Биологическая фиксация азота и её химические аналогии ..... 13
*Е. Улиг:* Хелатные комплексы переходных металлов с производными пиридина. Влияние стерических и электрических факторов на структуру комплексов ..... 39
*Б. Мадяр:* Методы атомной абсорпции в исследовании комплексов ..... 63
*З. Кнор:* Модель взаимодействия локализованного свободного электрона молекул и активация газа на поверхности переходных металлов ..... 81
*П. Б. Уелс:* Исследование поведения хемисорбированного водорода меченного дейттерием в гидрировании и десульфурировании катализированном металлами и сульфидами металлов ..... 91
*Й. Беррум:* Осмотр моей научной деятельности ..... 103
*В. Гутманн, Г. Реш:* Динамические аспекты твёрдого состояния ..... 115
*Х. Працеюс:* Асимметрическое каталитическое гидрирование ..... 129
*В. Коттарди:* Приготовление стекол из гелей их характеристика и применение ... 147
*Р. Ластить:* Вопросы белкового снабжения, новые источники белков ..... 163
*И. Декань:* Смесьадсорпционные свойства минералов с естественной и модифицированной поверхностям ..... 179
*П. Форгач:* Предсказание на продолжительный период изменения формы продуктов из пластмассы ..... 201

*Обзоры*

*А. Манини:* Валентная оболочка двухвалентной серы ..... 213
*Ф. Тюдеш, Т. Келен, Т. Надь:* Термоокислительная деградация ПВХ ..... 223
*Г. Шаман:* Возможности и ограничения гелпермеационной хроматографии ..... 243

## CONTENTS

*Lectures*

*Zhavoronkov, N. M.:* The use of coordination chemistry in industry, agricultural and medical sciences ..... 1
*Shilov, A. E.:* Nitrogen fixation in a protonic medium. Biological nitrogen fixation and its chemical analogues ..... 13
*Uhling, E.:* Chelate complexes of transition metals with pyridine derivatives. Effect of steric and electronic factors on the structure of complexes ..... 39
*Magyar, B.:* Atomic absorption methods in the research of complexes ..... 63
*Knor, Z.:* Model of the localized free electron interaction and the activation of gas molecules on the surface of transition metals ..... 81
*Wells, P. B.:* Deuterium tracer study of the behaviour of chemisorbed hydrogen in some metal- and sulphide-catalysed hydrogenations and hydrodesulphurisations ..... 91
*Bjerrum, J.:* A survey of my scientific activity ..... 103
*Gutmann, V.* and *Resch, G.:* Dynamical aspects of the solid state ..... 115
*Prajecus, H.:* The asymmetric catalytic hydrogenation ..... 129
*Gottardi, V.:* Preparation, characterization and application of glasses obtained from gels 147
*Lásztity, R.:* The problems of protein supply, new protein sources ..... 163
*Dékány, I.:* Mixture-adsorption properties of clay minerals with native and modified surfaces ..... 179
*Forgács, P.:* Long-period forecasting of the shape change of plastic products ..... 201

*Reviews*

*Mangini, A.:* The valence shell of bivalent sulphur ..... 213
*Tüdős, F., Kelen, T.* and *Nagy, T. T.:* Thermooxidative degradation of polyvinyl chloride 223
*Samay, G.:* Possibilities and limits of the use of gel permation chromatography ..... 243

*50,— Ft*

## TARTALOMJEGYZEK

*Előadások*

*N. M. Zsavoronkov:* A koordinációs kémia felhasználása az iparban, mezőgazdaságban és orvostudományban ..... 1
*A. E. Silov:* Nitrogénfixálás protonos közegben. A biológiai nitrogénfixálás és kémiai analógjai ..... 13
*E. Uhlig:* Átmenetifémek piridinszármazékokkal képzett kelátkomplexei. Sztérikus és elektromos tényezők hatása a komplexek szerkezetére ..... 39
*B. Magyar:* Atomabszorpciós módszerek a komplex kémiai kutatásban ..... 63
*Z. Knor:* A lokalizált szabad elektron kölcönhatás modellje és a gázmolekulák aktiválása átmenetifemek felületén ..... 81
*P. B. Wells:* A kemiszorbeált hidrogén viselkedésének vizsgálata deutérium nyomjelzéssel néhány fémmel és fém-szulfiddal katalizált hidrogénezésben és kéntelenítésben 91
*J. Bjerrum:* Tudományos munkásságom áttekintése ..... 103
*W. Gutmann, G. Resch:* A szilárd állapot dinamikus aspektusai ..... 115
*H. Pracejus:* Az aszimmetrikus katalitikus hidrogénezés fejlődése ..... 129
*V. Gottardi:* Üvegek készítése gélekből, azok jellemzése és alkalmazása ..... 147
*Lásztity R.:* A fehérjeellátás kérdései, új fehérjeforrások ..... 163
*Dékány I.:* Természetes és módosított felületű agyagásványok elegyadszorpciós tulajdonságai ..... 179
*Forgács P.:* Műanyagtermékek alakváltozásának hosszútávú előrejelzése ..... 201

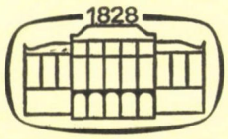
*Összefoglaló értekezések*

*A. Mangini:* A kétértékű kén vegyértékhéja ..... 213
*Tüdős F., Kelen T., Nagy T. T.:* A PVC termooxidatív degradációja ..... 223
*Samay G.:* A gélpermeációs kromatográfia lehetőségei és korlátai ..... 243

*Megjelent 1981. VII. 13-án.*

**Index: 26.491**

**ISSN 0022—9814**




# Kémiai Közlemények

55 kötet 3-4

Főszerkesztő
Beck Mihály

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1981

*KEKOAS 55(3—4) 277—480 (1981)*

# KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

55. KÖTET 3—4. SZÁM

Főszerkesztő:
BECK MIHÁLY

Szerkesztő:
CSÁKVÁRI BÉLA

A szerkesztő bizottság tagjai:
HARDY GYULA, HOLLÓ JÁNOS, LENGYEL BÉLA,
PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA, SZABÓ ZOLTÁN,
SZÁNTAY CSABA, TÜDŐS FERENC, VAS KÁROLY

A Kémiai Közlemények változó terjedelmű füzetekben jelenik meg. Egy kötet általában négy füzetből áll. Évente általában két kötet kerül kiadásra.

A folyóiratban a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályán, bizottságaiban és munkabizottságaiban, ill. akadémiai rendezvényeken elhangzott kémiai előadások, továbbá egy-egy tudományág újabb eredményeit kritikailag összefoglaló értekezések, az Osztály és bizottságai munkájáról szóló beszámolók és értékelések, egy-egy intézmény kutatómunkájáról szóló összefoglaló ismertetések, könyvbírálatok stb. kerülnek közlésre.

A kéziratokat a 48. kötet 277—278. oldalán közölt Tájékoztató szerint elkészítve, valamint 5—15 soros magyar és angol nyelvű összefoglalással ellátva CSÁKVÁRI BÉLA, Budapest VIII., Múzeum körút 6—8. címre (postai küldemény esetén: 1445 Bp. 8. pf. 323) kell beküldeni.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára kötetenként 100 forint. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (1363 Budapest V., Alkotmány u. 21. — Pénzforgalmi jelzőszám: 215—11488), külföldi megrendelések a KULTURA Külkereskedelmi Vállalat (1389 Budapest I., Fő utca 32.) — Pénzforgalmi jelzőszám: 218—10990 útján eszközölhetők.

*Kémiai Közlemények 55. kötet 1981 p. 277—283*

# TÍZ ÉVES „*A KÉMIA ÚJABB EREDMÉNYEI*" KÖNYVSOROZAT

## Az 50. kötet megjelenése alkalmából

A Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztálya kezdeményezésére és irányításával megjelenő könyvsorozat tudományos könyveknél ritkán tapasztalható jubielumot ért el, egy évtized alatt megjelent az 50. kötete.

A sorozat megindítását az a felismerés eredményezte, hogy a nagy monográfiák, kézikönyvek jelentősége mint a kutatómunka forrása, gyakorlatilag megszünt, szerepük ma már inkább az egyetemi oktatásban jelentkezik. A nagyfokú specializálódás és az új eredmények exponenciális növekedése ugyanis szinte lehetetlenné teszi olyan kézikönyvek kiadását, melyek a kémia egy-egy ágáról átfogó, teljes képet adnának. Az ilyen könyvek kéziratának elkészítése annyi időt venne igénybe, hogy fejezeteinek javarészét már a megjelenéskor elavultnak kellene tekintenünk. Ezt a hiányosságot az egyetemi oktatásban az előadások élőszóval kompenzálhatják. Egy kézikönyvtől azonban a szakemberek joggal elvárják, hogy az adott tudományágról up-to-date képet adjon. Éppen ezért kézikönyvek írására egyre ritkábban lelhető vállalkozás. A szervetlen kémia területén a legutóbbi az 1973-ban megjelent *Comprehensiv Inorganic Chemistry* a Pergamon Press Ltd. kiadásában, öt kötetben 390 ív terjedelemben látott napvilágot. Az a körülmény azonban, hogy az egyes elemekről, illetve elemcsoportokról szóló fejezeteket más-más, összesen több, mint 30 szerző írta, azt eredményezi, hogy a könyv — a gondos szerkesztés ellenére is — nélkülözi az egységes koncepciót és színvonal tekintetében is rendkívül heterogén. Napjainkban a tudományos könyvkiadásban követett út inkább az egyes speciális területek eredményeit 3—5 évenként kritikailag összefoglaló kismonográfiák (review) sorozatának folyamatos megjelentetése.

Ilyen könyvsorozatokkal a szervetlen kémia területén a hatvanas évektől találkozunk (pl. *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Academic Press Inc. New York; *Progress in Inorganic Chemistry*, Interscience Publ. New York—London; *Advances in Organometallic Chemistry*, Academic Press, New York). A hetvenes években már számos új sorozat indult *(MTP*

*International Review of Science* három témakörből: *Physical Chemistry Series*, *Inorganic Chemistry Series*, *Organic Chemistry Series*, Butterworths London, University Park Press Baltimore; *New Applications of Organometallic Reagens in Organic Syntheses*, Elsevier Sci. Publ. Amsterdam; *Transition Metal Organometallic in Organic Syntheses*, Academic Press New York; *Physical Methods of Chemistry*, Wiley Interscience New York—London, stb.). Az ilyen kismonográfia jellegű sorozatok nagy többségükben — a felsoroltak kivétel nélkül — napjainkban is élőek, folytatódnak. Természetesen ilyen 1—5 íves monográfiákat tartalmazó könyvsorozatokkal nemcsak angol nyelvterületen találkozunk, közismert a moszkvai kiadású *Советские Научное Обзоры* melynek az utóbbi időben angol nyelvű kiadása is megjelenik Hollandiában *(Soviet Scientific Reviews — Chemistry Reviews)*. Nem meglepő, hogy a német nyelvterületen is az angol nyelvű kiadást részesítik előnyben (pl. *Structure and Bonding*, *Lecture Notes in Chemistry*, *Topics in Current Chemistry* — mindhárom a Springer Verlag Berlin—Heidelberg kiadása).

Az új eredményeket bemutató kritikai összefoglalók iránt nemzetközi viszonylatban olyan nagy igény mutatkozik, hogy *A kémia újabb eredményei* sorozatban közölt munkák számottevő része jelenik meg angol és orosz nyelven is, külföldi kiadásokban. Természetesen e könyvsorozat jelentőségét inkább annak hazai hatása, felhasználása mutathatja. A Kémiai Tudományok Osztályának előrelátását és a könyvkiadás trendjének jó áttekintését tükrözi, hogy a könyvsorozat már 1970-ben indult. Az a körülmény, hogy kémikus akadémikusaink nagy többsége vállalta a szerző nem kis fáradsággal járó áldozatos munkáját, a kémikus társadalom továbbképzése jelentőségének felismerésére utal.

A szerkesztő bizottság annak idején azt a feladatot tűzte maga elé, hogy a kémia lehetőleg teljes spektrumában elért újabb eredményeket mutassa be. Hogy ez mennyire sikerült, megítélhető az eddig megjelent kötetek mellékelt tartalomjegyzékéből is. A témák tudományos ágazat szerinti elemzése a következő képet adja. Fizikai kémia és radiokémia 44%, műszaki kémia 15%, szerves kémia és élelmiszerkémia 13%, szervetlen kémia 13%, analitikai kémia 12%, makromolekuláris kémia 3%. Bár ez a százalékos összetétel csak hozzávetőlegesnek tekinthető, mert a klasszikus ágazatok közötti válaszfalak egyre inkább elmosódnak és ezért a besorolás sokszor problematikus, mégis jelzi a jövő tervezés számára, hogy milyen területek igényelnek az eddiginél nagyobb figyelmet.

A könyvsorozat célja, hogy a napjainkban túlságosan specializálódott kutatók, mérnökök, egyetemi oktatók és a kémia területén munkálkodó egyéb szakemberek számára tájékoztatást nyújtson a kémia terén elért fontosabb új eredményekről. Úgy véljük, hogy ez az általános tájékozottság a team-munka előfeltétele, enélkül a specializált szakemberek a közös nyelvet, a koncepció egységét aligha tudják megvalósítani. A kémia teljes spektrumához

természetesen hozzátartoznak az interdiszciplináris kutatási irányok is, amire szintén bőven akad példa az egyes dolgozatokban. A sorozat kötetei így egyéb természettudományos szakemberek érdeklődésére is számot tarthatnak.

Túlzás lenne azt állítani, hogy az eddig megjelent kötetek színvonal tekintetében egységesek. A másik kritikai észrevétel arra vonatkozhat, hogy nem minden kötet felel meg a kitűzött profilnak. Egyes munkák — bár önmagukban értékesek — meghaladják azt a terjedelmet, ami optimális egy kismonográfia sorozatnál, egyesek túl részletesek, bár a téma nem kívánja meg a tervezett terjedelem túllépését. Hazai ihletésű munkánál ugyan indokolt és kívánatos a magyar eredmények megfelelő bemutatása, mégis egyes monográfiák írói túlzottan előtérbe állítják saját kutatási tevékenységüket olyan értelemben, hogy a témakör irodalmához képest saját munkájukkal a kelleténél részletesebben foglalkoznak.

A szerkesztő bizottság tagjaként is a leendő szerzők szíves figyelmébe ajánlom a fenti észrevételeket.

Örömmel állapíthatom meg, hogy *A kémia újabb eredményei* könyvsorozat, amelynek megindításában mint a Kémiai Osztály akkori elnöke magam is tevékeny részt vállaltam, az Osztály könyvkiadása igen sikeres vállalkozásának mutatkozott. Biztosan lehet remélni, hogy a sorozat meg fogja érni a 100. kötet megjelenésének jubileumát is.

Örvendetes, hogy az Akadémiai Kiadó és az Akadémiai Nyomda az Osztály kezdeményezését magáévá tette és mindent megtesz, hogy a könyvsorozat kéziratainak nyomdai átfutási ideje minél rövidebb legyen. A könyvsorozat sikeréhez ezzel döntő mértékben járulnak hozzá.

Befejezésül szeretném kiemelni CSÁKVÁRI BÉLA szerkesztő kimagasló érdemeit a könyvsorozat sikerében.

LENGYEL BÉLA
az MTA rendes tagja

**A kémia újabb eredményei** *1—50. kötet.*

*Akadémiai Kiadó, Budapest*

*Szerk.:* CSÁKVÁRI BÉLA

1. köt. *Szabó Zoltán:* A modern szervetlen kémia eredményei. *Szabó Zoltán, Burger Kálmán, Kőrös Endre:* A Lewis-féle sav—bázis-reakciók Pearson-féle értelmezéséről. *Szarvas Pál:* Újabb eredmények a szervetlen polisavak kémiájában. *Török Ferenc:* A molekulák és kristályok rezgéselméletének analóg vonásai

2. köt. *Erdey László, Pólos László:* A gravimetria, mint a kémiai analízis alapja. *Pungor Ernő, Szász Ágnes:* A lángfotometria újabb fejlődése

3. köt. *Medzihradszky Kálmán:* A természetes peptidek szintézisének legújabb eredményei. *Markó László, Speier Gábor:* Nitrogénfixálás szintetikus rendszerekben enyhe reakciókörülmények között

4. köt. *Földiák Gábor, Cserép György, Jakab Attila, Stenger Vilmos, Wojnárovits László:* Szénhidrogén rendszerek radiolízise. *Putirszkaja Galina, Matus Lajosné:* A víz radiolízisének vizsgálata stabilis szabad gyökökkel. *Schiller Róbert:* A szolvatált elektron

5. köt. *Wolfram Ervin:* Kontakt nedvesedés. *Szántó Ferenc, Várkonyi Bernát, Balázs János:* Nemvizes közegű szuszpenziók

6. köt. *Szabó Zoltán, Márta Ferenc:* Inhibíciós jelenségek gázreakciókban.

*Nagy Ferenc, Horányi György:* A vizesbázisú kontakt katalitikus hidrogénezés mechanizmusa. *Fejes Pál:* A kemiszorbció elektronelmélete és reakciókinetikai jelentősége

7. köt. *Varsányi György, Holly Sándor, Imre Lajos, Molnárné-Paál Éva:* Adszorbeált molekulák infravörös spektruma. *Pulay Péter, Török Ferenc:* Atomok és molekulák elektronszerkezetének számítása ab initio kvantumkémiai módszerrel

8. köt. *Szekér Gyula:* A kémia eredményei az iparfejlesztésben

9. köt. *Beck Mihály:* Újabb eredmények a komplex egyensúlyok vizsgálatában. *Burger Kálmán:* A Mössbauer-spektroszkópia alkalmazása a komplex kémiában

10. köt. *Csányi László:* A kémiai indukció vizsgálatának újabb eredményei. *Inczédy János:* Analitikai elválasztási módszerek korszerű irányai

11. köt. *Holló János, László Elemér:* A keményítő bioszintézisének és enzimes degradációjának kémiai folyamatai. *Lásztity Radomir:* A sikér kémiai szerkezete és reológiai sajátságai közötti összefüggések. *Spanyár Pál:* Az élelmiszerekben előforduló íz- és illatanyagok kémiája

12. köt. *Tüdős Ferenc:* A forrógyökhipotézis. *Simonyi Miklós, Tüdős Ferenc:* Az O—H kötés felszakítása gyökös reakciókban. *Székely Tamás:* Termogravimetriás műszerek alkalmazása polimerek hőbomlási reakcióinak kinetikai leírásában

13. köt. *Pungor Ernő, Tóth Klára, Fehér Zsófia:* Indikátor elektród mint a kémiai ipari automatizálás egyik alapja

14. köt. *Csányi László, Schneider Jolán:* A peroxivegyületek kémiájának újabb eredményei. *Vértes Attila, Lévay Béla:* Pozitróniumkémia

15. köt. *Almásy Gedeon, Benedek Pál, Farkas Margit, Pallai Iván, Simon Ferenc, Szepesváry Pál, Sztanó Tamás:* Bonyolult műveleti egységek matematikai szimulációja

16. köt. *László Antal:* Komponensátadással kapcsolatos néhány vegyipari műveletről. *Blickle Tibor:* A műszaki kémiai rendszerek algebrai leírása. *Holderith József:* Kémiai reaktorok modellezésének néhány kérdése

17. köt. *Kuszman János:* Citosztatikus hatású vegyületek kémiája. *Bartha Béla, Csontos Gyula, Pályi Gyula:* Dodecilbenzolok

18. köt. *Schay Géza, Nagy Lajos György:* Elegyadszorbció folyadék /szilárd és folyadék/ gőz határfelületen. *Nagy Lajos György, Soós János, Fóti György:* A felületvizsgálat néhány újabb módszere

19. köt. *Tétényi Pál, Guczi László, Paál Zoltán, Babernics Lajos:* Fémekkel katalizált heterogén szénhidrogén-reakciók

20. köt. *Földiák Gábor, Cserép György, György István, Róder Magda, Wojnárovits László:* Szénhidrogének sugárhatás-kémiai reakcióinak összefüggése molekulaszerkezetükkel

21. köt. *Hargittai István:* Az elektrondiffrakciós atomtávolság. *Lengyel Tamás, Törkő János:* Komplex egyensúlyok vizsgálata nyomjelzéses módszerrel

22. köt. *Gyombolai Gyula, Szimán Oszkár:* A diazovegyületek és alkalmazásuk a foto- és híradástechnikai iparban. *Mészáros Lajos, Varga Károly:* Több fázisú vegyipari műveletek;és eljárások intenzifikálása

23. köt. *Hargittai Magdolna, Hargittai István:* Koordinációs vegyületek gőzfázisú molekulageometriája

24. köt. *Gáti Gyula:* Olefinek katalitikus kettőskötés-izomerizációjának mechanizmusa. *Márton József, Simon L. Péter, Bursics László, Horváth László:* Elektrofil aromás szubsztitúciós reakciók mechanizmusának vizsgálata kinetikus izotópeffektusok alapján

25. köt. *Szekér Gyula:* Az alumínium jelentősége a műszaki fejlesztésben

26. köt. *Szarvas Pál, Győri Béla, Emri József:* A bőrkémia újabb haladásáról

27. köt. *Kovács Kálmán, Halmos Miklós:* Újabb eredmények a szteroidok kémiájában

28. köt. *Vértes Attila:* Oldatszerkezeti vizsgálatok Mössbauer-spektroszkópiával

29. köt. *Csányi László:* Indukciós reakciók a kémiai analízisben. *Krausz Imre:* Nemvizes közegben végzett titrálások jelenlegi problémái

30. köt. *Csákvári Béla:* Szervetlen vegyületek molekulageometriája a vegyértékelektronpár-taszítási elmélet alapján

31. köt. *Barcza Lajos:* A hidrogénkötés. *Érdi Péter, Tóth János:* A kémiai reakció termodinamikájának sztochasztikus formulázásáról

32. köt. *Kiss István, Jancsó Gábor, Jákli György:* Gőznyomás izotópeffektus és intermolekuláris kölcsönhatások

33. köt. *Szántay Csaba, Novák Lajos:* Prosztaglandinok szintézise

34. köt. *Csajka Mária, Lavruhina Avguszta:* Az aktivációs analízis alkalmazása a kozmokémiában. Meteoritok és holdminták analízise. *Ördögh Mária:* Biológiai anyagok aktivációs elemzése. *Nagy Gizella Ágnes:* Az Auger-jelenség kémiai következményei és alkalmazása

35. köt. *Erdey-Grúz Tibor, Lengyel Sándor:* Protonátugrás oldatokban. *Berényi Dénes:* Az ESCA módszer alapjai és legújabb eredményei. *Erdey-Grúz Tibor, Horányi György, Szetey Zoltánné:* A platinaanódok felületének állapota és az oxigénelektród kinetikája

36. köt. *Burger Kálmán:* Nemvizes oldatok koordinációs kémiája. *Sztraka Lajos:* A Fourier-transzformációs spektrometria elvi alapjai

37. köt. *Nánási Pál, Szejtli József:* Di- és poliszacharidok térszerkezeti kérdései. *Dévényi Tibor:* Ioncserélő vékonyrétegkromatográfia a biokémiában

38. köt. *Liszi János:* Nemelektrolit folyadékok dielektromos tulajdonságai

39. köt. *Holló János, Keviczky László, Kirchnopf László, Kurucz Imre, Nyeste László, Sevella Béla, Szigeti László, Veres Attila:* A számítástechnika alkalmazási lehetőségeinek néhány elvi és gyakorlati kérdése a fermentációs kutatásban *Holló János, Kirchnopf László, Kurucz Imre, Nyeste László, Sevella Béla, Szigeti László, Veres Attila:* Baktériumfermentációk matematikai modellezése

40. köt. *Horváth Imre:* A szennyvíztisztítási technológia néhány kérdése. *Lásztity Radomir:* A reológia jelentősége a biológiai és élelmiszeripari műveletekben

41. köt. *Móritz Péter:* Számítástechnikai módszerek fázisegyensúlyok és kémiai egyensúlyok vizsgálatára. *Tóth János, Érdi Péter:* A formális reakciókinetika modelljei, problémái és alkalmazásai

42. köt. *Hronszky Imre, Varga Miklós:* Történeti-tudományelméleti megjegyzések a kémiáról

43. köt. *Hargittai István, Ian C. Paul:* Cianátok, izocianátok és tioszármazékaik molekulaszerkezete. *Simándi László, Bazsa György:* Gyors oldatreakciók kinetikai vizsgálatának módszerei

44. köt. *Dévay József:* Passzivitás, réskorrózió, lyukkorrózió. *Dévay József:* A fémek feszültségkorróziója

45. köt. *Cornides István:* Tömegspektroszkópia ma és holnap. *Kaposi Olivér:* Magashőmérsékletű tömegspektrometria. *Matus Lajos, Opauszky István:* Gázfázisú reakciók vizsgálata tömegspektrométerrel. *Riedel Miklós:* Szekunder ionizációs tömegspektrometria

46. köt. *Simonyi Miklós, Fitos Ilona:* Hidrogén-izotópeffektus kémiai reakciókban. *Illés Vendel:* Szénhidrogének, szénhidrogénelegyek és benzinpárlatok hőbomlásának vizsgálata és leírása

47. köt. *Bajusz Sándor:* Peptidszintézis

48. köt. *Havas Jenő:* Ion- és molekulaszelektív elektródok biológiai rendszerekben

49. köt. *Dévay József:* Fémek korrózióssebességének meghatározása a polarizációs ellenállás mérése alapján. *Gaizer Ferenc:* Elektronikus számítógépek alkalmazása komplex egyensúlyok számítására

50. köt. *Hargittai István:* Illékony kénvegyületek szerkezete

*Kémiai Közlemények 55. kötet 1981 p. 285—298*

# A KOMPLEX EGYENSÚLYI RENDSZEREK KONCENTRÁCIÓELOSZLÁSÁT SZABÁLYOZÓ TÖRVÉNYSZERŰSÉGEK*

NAGYPÁL ISTVÁN
a kémiai tudományok kandidátusa
*(Kossuth Lajos Tudományegyetem, Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék, Debrecen)*

BECK MIHÁLY
az MTA rendes tagja
*(Kossuth Lajos Tudományegyetem, Fizikai Kémiai Tanszék, Debrecen)*

Érkezett 1980. július 8-án

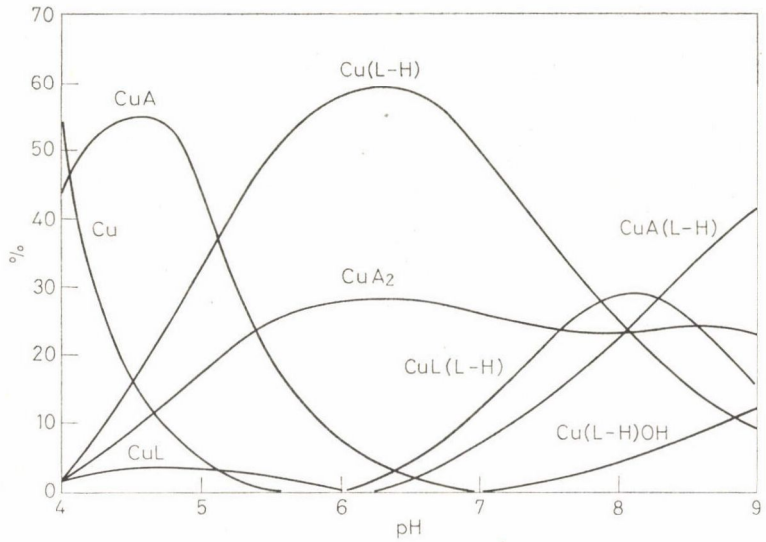
## Bevezetés

A komplex egyensúlyi rendszereket a képződési állandók számszerű értékei mellett leggyakrabban a koncentrációeloszlási görbékkel jellemezzük. Ezekhez úgy jutunk, hogy a komplexek koncentrációit valamely komponens egyensúlyi koncentrációjának (vagy az egyensúlyi koncentráció negatív logaritmusának) függvényében ábrázoljuk, a többi komponens teljes koncentrációjának állandó értéke mellett.

Egymagvú komplexek lépcsőzetes képződése esetén a koncentrációeloszlást általában a $-\lg[L] = pL$ függvényében ábrázoljuk. Az eloszlás törvényszerűségei ez esetben jól ismertek, a szabad fémion koncentrációja monoton csökken, a maximális számú ligandumot tartalmazó komplex ($ML_N$) koncentrációja monoton nő, a közbülső komplexeké ($ML_i$, $0 < i < N$) pedig maximumgörbe szerint változik a szabad ligandum koncentráció függvényében. A koncentrációk maximuma a képződési görbék egészérték pontjainál ($\bar{n} = i$) található. Bonyolultabb összetételű komplexek (többmagvú-, porotonált-, vegyes ligandumú-, hidroxo- és vegyes hidroxokomplexek) képződése esetén a koncentrációeloszlás törvényszerűségei nem ismeretesek. Több példa is mutatja, hogy ez esetben a koncentrációeloszlási görbén minimum is előfordulhat [1—5].

Rendhagyó koncentrációeloszlást tapasztalt pl. VÉRTES, GAIZER és BECK [1] az $SnI_4$—$CCl_4$—DMFO (dimetilformamid) rendszerben, ahol a koordinatíve telített ón(IV) törzskomplexek koncentrációinak összege két szélsőértéket vett fel a DMFO koncentráció függvényében. Ez esetben azonban a DMFO koncentrációjának változásával az oldószer összetétele is változik, ami a képződési állandók értékét is befolyásolja. Korábbi közleményünkben igazol-

* A XIV. Komplexkémiai Kollokviumon (Mátrafüred, 1979. május 23.) elhangzott előadás alapján írt közlemény. A J. Phys. Chem. *84*, 722—726 (1980) dolgozat engedélyezett fordítása és újraközlése. Copyright 1980 American Chemical Society.




*1. ábra.* A réz(II)-glicin-diglicin rendszerben képződő komplexek parciális mólszázaléka a pH függvényében. A = glicinát, L = diglicinát, L—H = diglicinát, a peptid kötésben található proton nélkül. $T_L = T_A = 2 \cdot 10^{-3}$; $T_{Cu} = 2 \cdot 10^{-5}$ mól $dm^{-3}$

tuk, hogy e kettős hatás eredményeként is kialakulhat a két szélsőérték [6]. Hasonló rendszert talált és értelmezett később SCHIPPERT is [2].

Az első olyan példát, amelynél az oldószerhatás nem lehet felelős a koncentráció minimumért AGARWALL és PERRIN közölte [3] a réz(II)-glicin-diglicin rendszer esetében anélkül, hogy az eloszlási görbe szokatlan jellegére figyelmet fordítottak volna. Az 1. ábrán bemutatott eloszlási görbén látható, hogy a $CuG_2$ törzskomplex koncentrációjának a 6—9 közötti pH tartományban három szélsőértéke van. A szélsőértékek azonban csak kevéssé kifejezettek, a $CuG_2$ koncentrációja gyakorlatilag állandónak tekinthető. Ez azt jelenti, hogy a koncentrációeloszlás törvényeinek ismeretében olyan egyensúlyi rendszerek tervezésére is lehetőség nyílhat, amelyeknél egy adott ionféleség koncentrációja a teljes koncentráció(k) értékétől majdnem függetlenül állandó.

Jelen közleményünk célja a koncentrációeloszlási görbék alakját megszabó kémiai kölcsönhatások és az azokat tükröző matematikai összefüggések felderítése, különös tekintettel a koncentrációminimum értelmezésére. Korábban már részletes levezetéseket és bizonyításokat tartalmazó közleményünk jelent meg ebben a témakörben [7]. A közlemény megjelenése óta végzett munka alapján azonban lényegesen világosabbá és egyértelműbbé vált a vizsgált jelenség kémiai háttere. Ugyanakkor ennek bemutatására, a megállapítások igazolására a matematikai megfontolások sokkal kisebb mértékére van szükség. Az alapvető néhány általános összefüggést a jelen közleményben is bemutatjuk, a példákat és azok értelmezését azonban a háromkomponensű

rendszerek pH-függő koncentrációeloszlására korlátozzuk, mert a bonyolultabb rendszerek koncentrációeloszlásának jellemzésére ez a legáltalánosabban elterjedt ábrázolásmód.

## Matematikai megfontolások

Az egyensúlyi analízis általános egyenlete a tömegmérlegnek a tömeghatás törvényén alapuló kifejezése:

$$\begin{aligned} T_1 &= \sum_{j=1}^{n} \alpha_{j1}\beta_j[c_1]^{\alpha_{j1}} \ldots [c_k]^{\alpha_{jk}} \\ &\vdots \\ T_i &= \sum_{j=1}^{n} \alpha_{ji}\beta_j[c_1]^{\alpha_{j1}} \ldots [c_k]^{\alpha_{jk}} \\ &\vdots \\ T_k &= \sum_{j=1}^{n} \alpha_{jk}\beta_j[c_1]^{\alpha_{j1}} \ldots [c_k]^{\alpha_{jk}} \end{aligned} \qquad (1)$$

ahol:

$k$ = a komponensek száma

$T_1 \ldots T_k$ = a komponensek teljes koncentrációja

$c_1 \ldots c_k$ = a rendszer komponensei. Komponensként általában a szabad fémiont, a protont és a ligandumo(ka)t választjuk, mert a megfelelő analitikai kémiai módszerekkel az ezekre definiált teljes koncentrációk határozhatók meg.

$n$ = a rendszerben jelenlevő ionféleségek száma. (A komponensek és komplexek együttes száma)

$\beta_j = [A_j]/[c_1]^{\alpha_{j1}} \ldots [c_k]^{\alpha_{jk}}$ = a j-edik ionféleség képződési állandója. (A komponensekre vonatkozó képződési állandó definíció szerint egységnyi.)

$A_j$ = a rendszer valamely ionfélesége, komponens vagy komplex.

$\alpha_{ji}$ = sztöchiometriai számok, melyek megadják az i-edik komponens számát a j-edik ionféleségben.

A koncentrációeloszlás számítása az (1) egyenlet alapján úgy történik, hogy a $[c_1]$ különböző értékei mellett a $T_2 \ldots T_k$ teljes koncentrációkra vonatkozó egyenleteket $[c_2] \ldots [c_k]$-ra megoldjuk, s ezek ismeretében kiszámoljuk valamennyi ionféleség koncentrációját. A koncentrációkat a $[c_1]$ (vagy $-\lg[c_1]$, pl. pH) függvényében ábrázoljuk. Ezen a módon — a $T_2 \ldots T_k$ adott értékei mellett — valamennyi ionféleség koncentrációja csupán a $[c_1]$ függvénye, bár az $[A_j] = f([c_1])$ függvényt csak speciális esetekben lehet explicit formában kifejezni. A koncentrációeloszlási görbék vizsgálata szempontjából azonban a függvények deriváltjára van szükség. A deriváltak pedig valamennyi $c_2 \ldots c_k$ komponensre nézve kifejezhetők, ha az (1) egyenletrendszerre az implicit függvények deriválási szabályait alkalmazzuk:

$$\frac{dT_2}{d\lg[c_1]} = \sum_{j=1}^{n} \alpha_{j1}\alpha_{j2}[A_j] + .. + \sum_{j=1}^{n} \alpha_{ji}\alpha_{j2}[A_j]\frac{d\lg[c_i]}{d\lg[c_1]} + \\ + \sum_{j=1}^{n} \alpha_{fk}\alpha_{j2}[A_j]\frac{d\lg[c_k]}{d\lg[c_1]} = 0$$

$$\frac{dT_k}{d\lg[c_1]} = \sum_{j=1}^{n} \alpha_{j1}\alpha_{jk}[A_j] + .. + \sum_{j=1}^{n} \frac{d\lg[c_i]}{d\lg[c_1]} + \\ + \sum_{j=1}^{n} \alpha_{jk}\alpha_{jk}]A_j]\frac{d\lg[c_k]}{d\lg[c_1]} = 0. \qquad (2)$$

A (2) egyenletrendszer a $d\lg[c_i]/d\lg[c_1]$ deriváltakra nézve lineáris, így ezek a megfelelő determinánsok segítségével explicit módon kifejezhetők, vagy a jól ismert módszerekkel kiszámolhatók. A $d\lg[c_i]/d\lg[c_1]$ értékek felhasználhatók pl. a pH-potenciometriás titrálási görbék kiértékelése során az egymást követő titrálási pontokban a komponens-koncentrációk extrapolálására. Ezáltal nagymértékben csökken a számítások időigénye [8]. Hasonló implicit deriválás alkalmazható a $d\lg[c_1]/d\lg\beta_j$ értékek számítására, amelyekből a $dT_1/d\lg\beta_j$, illetve a $dv/d\lg\beta_j$ differenciálhányadosok analitikusan kiszámíthatók. Így a SCOGS [9], LETAGROP [10] és a hasonló elveken működő programokban alkalmazott időigényes numerikus differenciálás kiküszöbölhető [11]. A jelen tárgyalásunk során azonban a $d\lg[c_i]/d\lg[c_1]$ deriváltakra van szükség, mert bármely ionféleség koncentrációeloszlására vonatkozó differenciálhányados ezek segítségével fejezhető ki:

$$\frac{d\lg[A_j]}{d\lg[c_1[} = \sum_{i=1}^{k} \alpha_{j\cdot} \frac{d\lg[c_i]}{d\lg[c_1]}. \qquad (3)$$

## Kétkomponensű rendszerek

Kétkomponensű rendszerek esetében a $d\lg[c_2]/d\lg[c_1]$ differenciálhányados az alábbiak szerint adható meg:

$$\frac{d\lg[c_2]}{d\lg[c_1]} = -\frac{\sum_{j=1}^{n} \alpha_{j1}\alpha_{j2}[A_j]}{\sum_{j=1}^{n} \alpha_{2j}^2[A_j]} \qquad (4)$$

azaz

$$\frac{d\lg[A_j]}{d\lg[c_1]} = \alpha_{i1} - \alpha_2 \frac{\sum_{m=1}^{n} \alpha_{m1}\alpha_{m2}[A_m]}{\sum_{m=1}^{n} \alpha_{m2}^2[A_m]}. \qquad (5)$$

A (4) egyenlet szerint a $[c_2] = f([c_1])$ függvény monoton csökkenő. Bármely $A_j$ ionféleség maximumánál $d\lg[A_j]/d\lg[c_1] = 0$, így:

$$\left(\frac{d\lg[c_2]}{d\lg[c_1]}\right)_{[A_j]=\max} = -\alpha_j/\alpha_{j2}. \tag{6}$$

Az (5) egyenletet $\lg[c_1]$ szerint differenciálva:

$$\frac{d^2\lg[A_j]}{d\lg[c_1]^2} = -\alpha_{j2}\frac{\sum_{m=1}^{n}\alpha_{m2}(\alpha_{m1}+\alpha_{m2}x)^2[A_m]}{\sum_{m=1}^{n}\alpha_{m2}^2[A_m]}, \tag{7}$$

ahol:

$$x = -\frac{d\lg[c_2]}{d\lg[c_1]}.$$

A (7) egyenletből kitűnik, hogy a második derivált mindig negatív, azaz *a logaritmikus koncentrációeloszlási görbék a kétkomponensű rendszerekben mindig konkávak.*

A (4) és (6) egyenletek alapján kitűnik továbbá, hogy *az egyes ionféleségek koncentráció-maximumai a növekvő* $\alpha_{j1}/\alpha_{j2}$ *arányok sorrendjében követik egymást*, a $T_2$ teljes koncentráció, a képződési állandók, az $\alpha_{j1}$ és $\alpha_{j2}$ egyedi értékétől függetlenül.

## Háromkomponensű rendszerek

Az oldategyensúlyi kémiában a fémiont, ligandumot és a protont tartalmazó háromkomponensű rendszerek a legfontosabbak. Ezekben a rendszerekben a képződő komplexeket a következőképpen csoportosíthatjuk:

— protont tartalmazó vagy protonhiányos komplexek (protonkomplexek, protonált-, hidroxo- és vegyes hidroxo-komplexek). Ezeket a továbbiakban Brönsted komplexeknek nevezzük.

— $M_xL_y$ összetételű komplexek, amelyeket a továbbiakban Lewis komplexeknek nevezzük.

A pH változás hatása a különböző típusú komplexek koncentrációeloszlására alapvetően eltérő. A pH a Lewis komplexek koncentrációjára csak közvetetten, a ligandum protonálódási folyamatain keresztül, illetve a fémionhidrolízis révén hat. Nyilvánvaló, hogy ha a Lewis komplexek koncentrációját a $-\lg[L] = pL$ függvényében ábrázoljuk, akkor a kétkomponensű rendszerekre vonatkozó megállapítások ezen komplexek koncentrációeloszlására is érvényesek lesznek. A szabad ligandum koncentráció viszont a pH monoton függvénye, tehát a pH-függő koncentrációeloszlásukon sem fordulhat elő

minimum, csupán az eloszlási görbék torzulnak a pL → pH koordinátatranszformáció miatt.

A pH változása a Brönsted komplexek koncentrációját két különböző módon befolyásolja. Koncentrációjuk egyrészt a protonnal való közvetlen reakciójuk miatt változik, másrészt a Lewis komplexek képződése is a koncentrációjuk megváltozását vonja maga után. A Lewis komplexek koncentrációjának változása azt jelenti, hogy a közvetlen protonálódási folyamatokban résztvevő Brönsted komplexek koncentrációinak összege is megváltozik, mindig ellentétes irányban. A Lewis komplexek képződése csökkenti, elbomlásuk pedig növeli a Brönsted komplexek koncentrációit. A pH-változás közvetlen és közvetett hatásának eredőjeként jöhet létre a rendhagyó, minimumot mutató koncentrációeloszlás.

A koncentráció minimumáért felelős kölcsönhatások bemutatása, a minimum feltételeinek körvonalazása érdekében, három különböző egyensúlyi rendszerre vonatkozó analízis eredményét tárgyaljuk.

Az első példa a RABENSTEIN [4] és munkatársai által vizsgált metilhigany—acetát—proton rendszer. Hivatkozott szerzők megállapították, hogy a metilhigany vizes oldatában $M(OH) = MH_{-1}$ és $M_2(OH) = M_2H_{-1}$ összetételű komplexek képződnek, acetát ionok jelenlétében pedig ML komplex is keletkezik. A komplexek koncentrációeloszlását a 2. ábrán mutatjuk be. Az ábra felső része a HL—L koncentrációeloszlást mutatja metilhigany hiányában, az alsó része pedig az $M—M_2H_{-1}—MH_{-1}$ eloszlást illusztrálja, acetát távollétében. Az ábra középső részén a háromkomponensű rendszer koncentrációeloszlását tüntettük fel. A középső részen szaggatott vonallal a [HL] + + [L], illetve az $[M] + [MH_{-1}] + 2[M_2H_{-1}]$ összegeket, az ún. Brönsted komplexek súlyozott koncentrációösszegét ábrázoltuk. Az $M_2H_{-1}$ viszonylag kicsiny mennyisége miatt a koncentrációjának tízszeresét ábrázoltuk. Látható, hogy az $[M_2H_{-1}] = f(pH)$ függvénynek három szélsőértéke van.

Ezen szokatlan eloszlást eredményező hatások elkülönítése érdekében a (2) és (3) egyenletrendszerek alapján levezettük a $d\lg[M_2H_{-1}]/dpH$ függvényt:

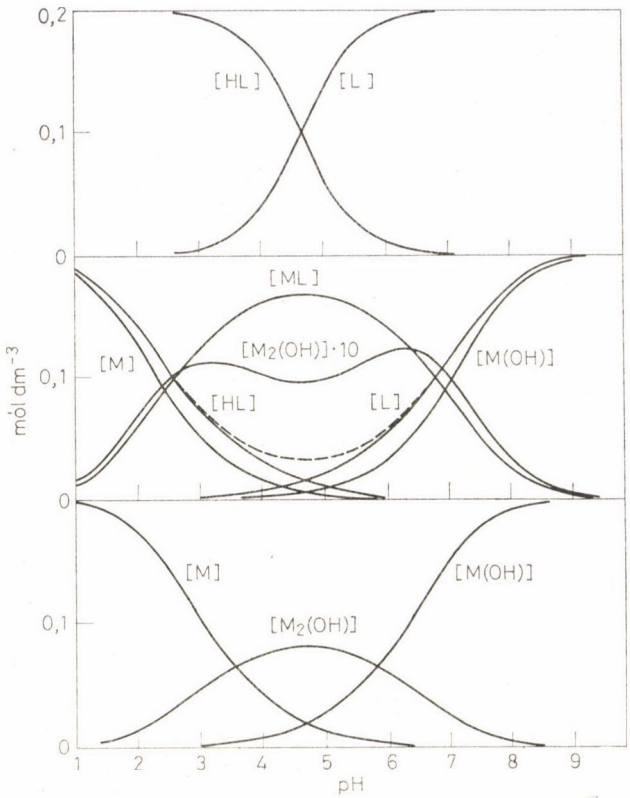
$$\frac{d\lg]M_2H_{=1}]}{dpH} =$$

$$= \frac{([L] + [HL] + [ML])([M] - [MH_{-1}]) + [ML]([L] - [HL])}{([L] + [HL] + [ML])([M] + [MH_{-1}] + 4[M_2H_{-1}]) + [ML]([L] + [HL])} . \quad (8)$$

A (8) egyenlet — egyszerű átrendezéssel — a következő formába hozható:

$$\frac{d\lg[M_2H_{-1}]}{dpH} = \frac{[M][MH_{-1}]}{[M] + [MH_{-1}] + 4[M_2H_{-1}]} - \quad (9)$$

$$- \frac{2[ML](2[M_2H_{-1}]([HL] - [L]) + [M][HL] - [L][MH_{-1}])}{\{[M] + [MH_{-1}] + 4[M_2H_{-1}]\}\{([L] + [HL] + [ML])([M] + [MH_{-1}] + 4[M_2H_{-1}]) + [ML]([L] + [HL])\}} .$$



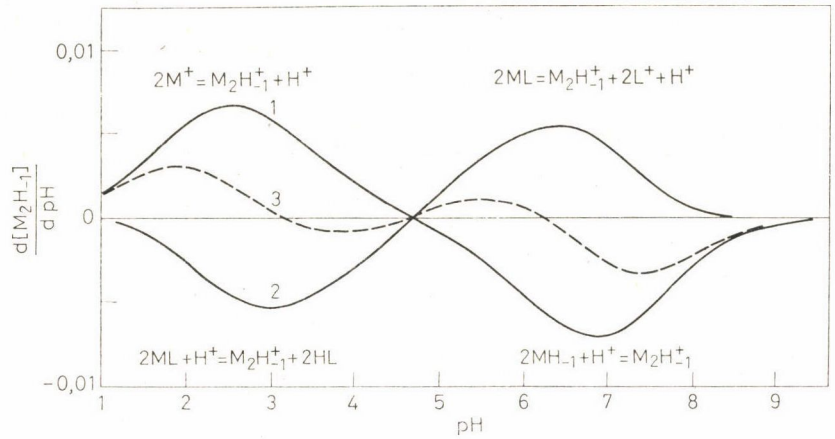

*2. ábra.* A metilhigany—acetát—proton rendszerben képződő komplexek koncentrációeloszlása[4] $T_L = T_M = 0.2$ mól dm$^{-3}$. $\lg\beta_{HL} = 4{,}65$, $\lg\beta_{ML} = 3{,}18$, $\lg\beta_{MH_{-1}} = -4{,}70$, $\lg\beta_{M_2H_{-1}} = -2{,}33$

Az egyenlet (9) szerinti alakja — a bonyolultabb forma ellenére — szemléletesen, elkülönítve mutatja a pH-változás közvetlen és közvetett hatását. A (9) egyenlet első tagja a $d\lg[M_2H_{-1}]/dpH$ függvényt acetát (tehát ML komplex) távollétében írja le, azaz az első tag érvényes az ábra alsó részén. A második tag az ML képződésének az $M_2H_{-1}$ koncentrációjára gyakorolt hatását tükrözi. Még egyértelműbben kitűnik az elkülönülés, ha megvizsgáljuk, hogy a Brönsted komplexek koncentrációösszegének változása hogyan befolyásolja az $M_2H_{-1}$ koncentrációját.

$$\frac{d[M_2H_{-1}]}{d([M] + [HM_{-1}] + 2[M_2H_{-1}])} = \frac{2[M_2H_{-1}]}{[M] + [MH_{-1}] + 4[M_2H_{-1}]}. \qquad (10)$$

Ebben a rendszerben viszont:

$$d([M] + [MH_{-1}] + 2[M_2H_{-1}]) = -d[ML]. \qquad (11)$$




*3. ábra.* A $d[M_2H_{-1}]/dpH$ függvény és komponensei a metilhigany—acetát—proton rendszerben. 1. A közvetlen protolitikus folyamatokból származó $d[M_2H_{-1}]/dpH$ 2. Az ML komplex fémion elvonó hatásából származó $d[M_2H_{-1}]/dpH$ 3. Az 1. és 2. függvény összege

Válasszuk szét a $d\lg[M_2H_{-1}]/dpH$ függvényt két tagra. Az első tag fejezze ki az eloszlási görbe deriváltját egy kétkomponensű rendszerben, a második tag pedig tükrözze az ML képződésének hatását:

$$\frac{d\lg[_2H_{-1}]}{dpH} = \frac{[M] - [MH_{-1}]}{[M] + [MH_{-1}] + 4[M_2H_{-1}]} + \frac{d\lg[M_2H_{-1}]}{d[ML]} \frac{d[ML]}{dpH}. \quad (12)$$

A d[ML]/dpH függvényt a (2) és (3) egyenletekből kifejezve, a (11) egyenletet felhasználva kitűnik, hogy a (9) és (12) egyenletek azonosak. A (12) egyenlet azonban sokkal szemléletesebb, egyértelműbben mutatja az ML képződés másodlagos hatását az $M_2H_{-1}$ koncentrációjára.

A 3. ábra a $d[M_2H_{-1}]/dpH$ függvényt mutatja be. Az 1. görbe a (12) egyenlet első, a 2. görbe pedig a második tagjának pH-függését ábrázolja. Összegük a 3. görbe, melynek a 2. ábrán feltüntetett eloszlási görbe szélsőértékeinél zéruspontjai vannak.

Érdekes megvizsgálni az 1. és 2. görbe előjelváltásait, feltárni az előjelek megváltozását okozó egyensúlyi folyamatokat. Az 1. görbe pozitív tartományában az M és $MH_{-1}$ közül az M van túlsúlyban, azaz főként a

$$2\,M \rightleftharpoons M_2H_{-1} + H$$

protolitikus folyamat játszódik le, s ennek révén a növekvő pH az $M_2H_{-1}$ koncentrációjának növekedését eredményezi. A negatív szakaszon viszont az $MH_{-1}$ dominál, így a

$$2\,MH_{-1} + H \rightleftharpoons M_2H_{-1}$$

egyensúly miatt a pH növelése csökkenti az $[M_2H_{-1}]$ értékét. Az ML komplex képződésének hatása az előbbiekkel éppen ellentétes, mert abban a tartomány-

ban, ahol az ML képződik, főként HL van jelen, azaz a

$$2\,ML + H \rightleftharpoons M_2H_{-1} + 2\,HL$$

folyamat eredményeként a növekvő pH csökkenti, míg a magasabb pH-n, ahol az L van túlsúlyban, a

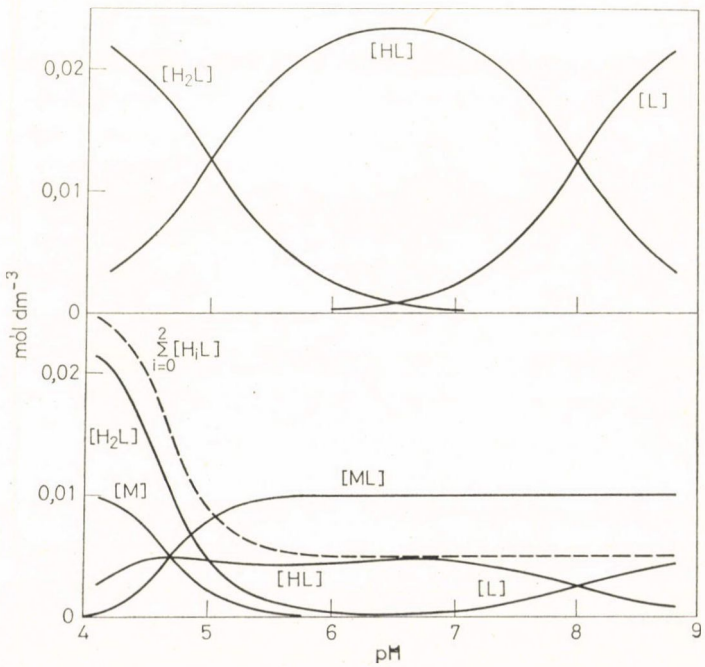
$$2\,ML \rightleftharpoons M_2H_{-1} + H + 2\,L$$

reakció révén növeli az $M_2H_{-1}$ koncentrációját. A komponensgörbék előjeleit meghatározó ezen egyensúlyokat a 3. ábra megfelelő tartományaiban is feltüntettük.

A második példa egy $H_2L-HL-L$; $M-ML_2$ rendszeren végzett modellszámítás eredményeit mutatja be. A koncentrációeloszlást fémion távollétében a 4. ábra felső része, fémion jelenlétében pedig az alsó része mutatja.

A szaggatott vonal a Brönsted komplexek koncentrációösszegének változását illusztrálja. Az előzőekhez hasonló módon a dlg[HL]/dpH függvény két részre bontható:

$$\frac{\mathrm{dlg[HL]}}{\mathrm{dpH}} = \frac{[H_2L] - [L]}{[L] + [HL] + [H_2L]} + \frac{\mathrm{dlg[HL]}}{\mathrm{d[ML_2]}} \frac{\mathrm{d[ML_2]}}{\mathrm{dpH}}. \qquad (13)$$




*4. ábra.* A $H_2L-HL-L$; $M-ML_2$ modelrendszer koncentrációeloszlása. $T_L = 0{,}025$, $T_M = 0{,}01$ mól $dm^{-3}$ · $\lg\beta_{HL} = 8{,}0$, $\lg\beta_{H_2L} = 13{,}0$, $\lg\beta_{ML_2} = 11{,}25$

Figyelembe véve a

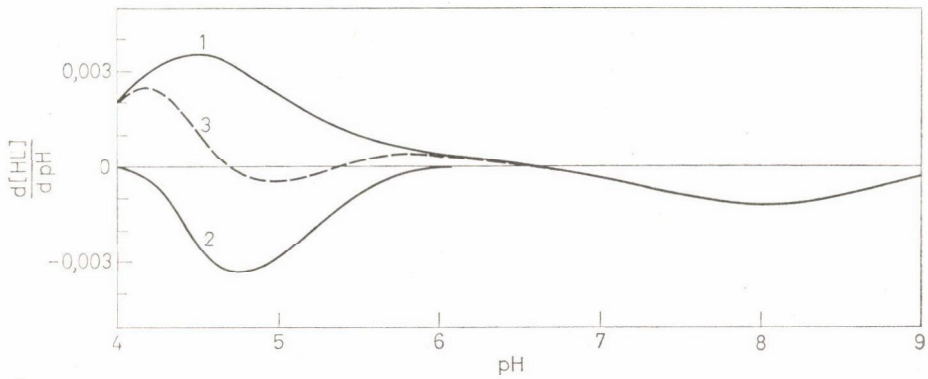
$$\frac{d[HL]}{d[ML_2]} = -2\frac{[HL]}{[L]+[HL[+[H_2L]} \tag{14}$$

egyenletet, s a (2), (3) alapján kifejezve a $d[ML_2]/dpH$ függvényt, a (13) összefüggés a következő formába hozható:

$$\frac{dlg[HL]}{dpH} \frac{[H_2L]-[L]}{[L]+[HL]+[H_2L]} - \tag{10}$$

$$-4[HL_2]\frac{[M](2[H_2L]+[HL])}{\{[L]+[HL]+[H_2L]\}\{([L]+[HL]+[H_2L])([M]+[ML_2])+4[M][ML_2]\}}.$$

A d[HL]/dpH komponensei, s ezek összege az 5. ábrán látható. Az ábra egyértelműen mutatja, hogy a [HL] minimuma azért jelentkezik, mert az $ML_2$ komplex képződése elvonja a ligandumot a protolitikus egyensúlyi folyamatokból. Nyilvánvaló, hogy ez a hatás csak akkor vezethet minimumhoz, ha az $ML_2$ abban a pH-tartományban képződik, ahol egyébként, fémion távollétében a HL koncentrációja nő. A következő kérdés a minimum kialakulásához szükséges sztöchiometriai feltétel megállapítása. Ennek általános feltétele, hogy a Lewis komplexek képződésével járó koncentráció-csökkentő hatás túlkompenzálja a Brönsted egyensúlyok koncentrációnövelő hatását. Túlkompenzáció csak akkor következhet be, ha a Lewis komplex képződése — egységnyi pH változást figyelembe véve — több ligandum (vagy fémion) elvonásával jár, mint amennyi a Brönsted komplexek protolitikus egyensúlya miatt felszabadul.




*5. ábra.* A 4. ábrán látható modellrendszerre vonatkozó d[HL]/dpH függvény. 1. A közvetlen protolitikus folyamatokból származó d[HL]/dpH 2. Az $ML_2$ komplex ligandum elvonó hatásából származó d[HL]/dpH 3. Az 1. és 2. függvény összege

Ebben a rendszerben a HL koncentrációját a kérdéses pH tartományban a

$$H_2L \rightleftharpoons HL + H$$

folyamat növeli, azaz $[H_2L] > [HL]$ esetén $dlg[HL]/dpH$ értéke $\sim +1$ lenne. Az $ML_2$ képződésének tartományában a $H_2L$ és a HL összetételű Brönsted komplexek dominálnak, azaz az

$$M + 2\,H_2L \rightleftharpoons ML_2 + 4\,H$$

és az

$$M + 2\,HL \rightleftharpoons ML_2 + 2\,H$$

folyamatok révén keletkezik az $ML_2$ komplex. Ha csak az első reakció játszódnék le, akkor $[M]$, $[ML_2] > [H_2L]$ esetén $dlg[H_2L]/dpH \sim -2$ lenne, ami a $dlg[HL]/dpH$ közel azonos értékét vonná maga után. A második folyamat eredményeként $dlg[HL]/dpH \sim -1$ adódik, azaz a második folyamat önmagában nem elegendő a Brönsted egyensúlyok koncentrációt növelő hatásának túlkompenzálására. Így tehát az $M + 2\,H_2L \rightleftharpoons ML_2 + 4\,H$ egyensúly felelős a [HL] minimumáért.

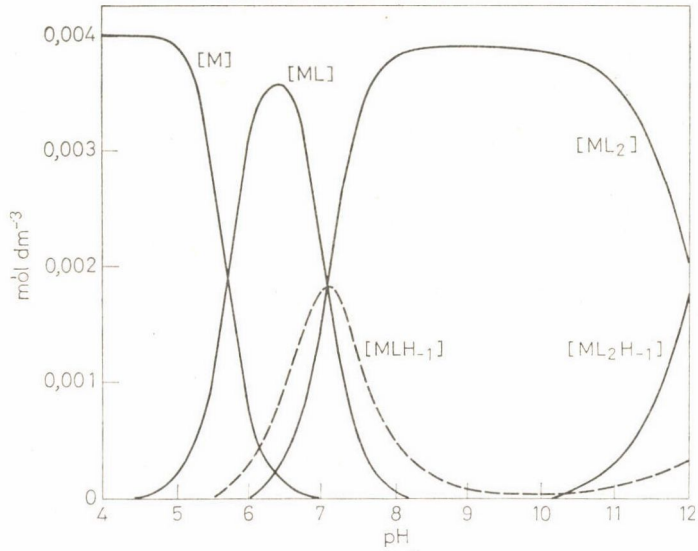
A sztöchiometriai feltétel a metilhigany—acetát—proton rendszer esetében is teljesül. Az ML képződése az

$$M + HL \rightleftharpoons ML + H$$

folyamat révén $dlg[M]/dpH \sim -1$ értéket határoz meg, ami a $dlg[M_2H_{-1}]/dpH$ differenciálhányadosban $\sim -2$-t jelent, míg az $M_2H_{-1}$ közvetlen képződési folyamata révén $dlg[M_2H_{-1}]/dpH$ csupán $+1$. Az $M_2H_{-1}$ koncentrációjának minimumáért tehát az $M + HL \rightleftharpoons ML + H$ folyamat felelős.

A sztöchiometriai feltétel azt jelenti, hogy ha csak az ML komplex képződnék, vagy az ML is jelentős koncentrációban képződnék, akkor már nem alakulhat ki minimum a HL koncentrációeloszlásán. A komplex egyensúlyokra vonatkozó elemi megfontolások alapján ismert, hogy az $N = 2$ képződési görbék iránytangense a statisztikus elvek alapján várható $K_1/K_2 = 4$ esetén egyezik meg az $N = 1$ képződési görbe iránytangensével. A képződési görbe iránytangense nyilvánvalóan összefügg a fémion ligandumelvonó képességével. Így biztonsággal megállapítható, hogy a [HL] minimuma csak a $K_1/K_2 < 4$ feltétel teljesülése esetén alakulhat ki. A modellszámítás során az egyszerűség kedvéért az ML képződését nem tételeztük fel.

Harmadik példaként a 6. ábrán a réz(II)-1,3 diamino-propán rendszerben képződő komplexek koncentrációeloszlását mutatjuk be [12].
Látható az ábrán, hogy az $MLH_{-1}$ összetételű vegyes hidroxokomplexnek a pH függvényében két szélsőértéke van. Látható továbbá, hogy az $ML_2$ és az




*6. ábra.* A réz(II)-propándiamin rendszerben képződő komplexek koncentrációeloszlása[12]. $T_{Cu} = 4 \cdot 10^{-3}$, $T_L = 4 \cdot 10^{-2}$ mól dm$^{-3}$. $\lg\beta_{HL} = 10.80$, $\lg\beta_{H_2L} = 19,91$ ($pK_{H_2L} = 9,11$, $pK_{HL} = 10,80$) $\lg\beta_{ML} = 9,96$, $\lg\beta_{ML_2} = 17,23$, $\lg\beta_{MLH_{-1}} = 1,89$, $\lg\beta_{ML_2H_{-1}} = 5,17$ $\lg\beta_{M_2L_2H_{-2}} = 6,80$. Az $MLH_{-1}$ koncentrációjának tízszeresét tüntettük fel az ábrán. Az $M_2L_2H_{-2}$ koncentrációját nem szerepeltetjük, mert a megadott teljes koncentrációk mellett csak elhanyagolhatóan kicsiny koncentrációban képződik

$ML_2H_{-1}$ komplexek képződése csak az ML képződés befejeződése után indul meg, így az $MLH_{-1}$ koncentrációját befolyásoló hatások pH-tartományonként külön-külön is vizsgálhatók.

Az ML képződésével párhuzamosan a növekvő OH koncentráció miatt $MLH_{-1}$ is képződik, koncentrációja pH $\sim$ 7-ig nő. A pK értékeket is figyelembe véve látható, hogy az $ML_2$ koncentrációjának növekedése abban a pH-tartományban válik jelentőssé, ahol még a $H_2L$ összetételű protonkomplex dominál. Igy az

$$ML + H_2L \rightleftharpoons ML_2 + 2\,H$$

reakció játszódik le, azaz az [ML] a [H] csökkenését négyzetesen követi, ami túlkompenzálja az

$$ML \rightleftharpoons MLH_{-1} + H$$

folyamatból adódó lineáris $[MLH_{-1}]$ növekedést, az $MLH_{-1}$ koncentrációja tehát csökken. A pH $>9$ tartományban azonban már a HL dominál, így az

$$ML + HL \rightleftharpoons ML_2 + H$$

folyamat már nem képes túlkompenzálni, csupán kiegyenlíteni a pH növelésének az $[MLH_{-1}]$-re gyakorolt hatását. Az $MLH_{-1}$ koncentrációja tehát széles pH tartományban közel állandó. Még magasabb pH értéknél, ahol már a sza-

bad ligandum koncentráció is jelentőssé válik, a fenti folyamatok nem képesek túlkompenzálni, sem kiegyenlíteni az [OH] növelésének hatását, így az $[MLH_{-1}]$ ismét emelkedik.

Meg kell jegyezni, hogy a négykomponensű rendszerekben már nemcsak a Brönsted, hanem a Lewis komplexek koncentrációeloszlásának is lehet több szélsőértéke. (L: 1. ábrát) A koncentrációeloszlás vizsgálatára a (2) és (3) egyenletek tetszőleges többkomponensű rendszer esetében alkalmazhatók, bár ez esetben már jóval bonyolultabb, nehezebben áttekinthető egyenleteket kapunk. Nyilvánvaló azonban, hogy a háromnál több komponenst tartalmazó rendszerekben is az egymással ellentétes hatást kifejtő képződési és komponens-elvonó folyamatok hozhatnak létre koncentráció-minimumot.

## Következtetések

A háromkomponensű egyensúlyi rendszerekben képződő komplexek csoportosítása, a bemutatott példák és megfontolások alapján az alábbi következtetésekhez juthatunk:

A fémion—ligandum—proton egyensúlyi rendszerekben csak a protolitikus egyensúlyi folyamatokban közvetlenül résztvevő, ún. Brönsted komplexek pH-függő koncentrációeloszlási görbéin lehet minimum. A minimum kialakulásának feltétele a Lewis komplex(ek) képződése és

— a Lewis komplex abban a pH tartományban képződik, ahol a protolitikus egyensúlyi folyamatok egyébként növelnék a kérdéses Brönsted komplex koncentrációját,

— a Lewis komplex képződése szűkebb pH-tartományra korlátozódik, mint a koncentrációt növelő protolitikus egyensúlyi folyamat,

— egységnyi pH-változásra vonatkoztatva a Lewis komplex képződése több ligandum (vagy fémion) elvonásával jár, mint amennyi a Brönsted komplexek protolitikus egyensúlyi folyamataiban keletkezik.

A tárgyalt példák azt is sugallják, hogy koncentrációminimum elsősorban a fémion tartalmú hidrolizált ionféleségek eloszlási görbéin várható, az egyszerű protonkomplexek eloszlási görbéin csak speciális feltételek teljesülése esetén alakulhat ki minimum. Az irodalomban viszonylag kevés példát találunk a koncentrációminimumra. A jelenség azonban valószínűleg sokkal gyakoribb, mint ahány rendszernél ki lehetett mutatni. A fémion és a komplex hidrolízis ugyanis szinte elkerülhetetlenül mindig lejátszódik, mint egy zavaró mellékreakció a tanulmányozott fő komplexképződési folyamatok mellett, de ezek hatása nem mindig mutatható ki az egyensúlyi analízis szokásos módszereinek alkalmazásával.

Az összefoglalt törvényszerűségek felhasználhatók pl. különböző pufferek tervezésére, amelyekben egy adott ionféleség koncentrációjának állandó

értéken való tartása a cél [13]. Ismeretes továbbá, hogy számos olyan mechanizmus működik a biológiai rendszerekben, amelyek az egyes ionfajták koncentrációját közel állandó értéken tartják. A kémiai egyensúlyi rendszerek, amelyekben az egymással ellentétes hatások eredőjeként egyes ionfajták koncentrációja alig változik, a biológiai szabályozásban is szerepet játszhatnak, s ezek vizsgálata a biológiai szabályozás egyes jellemzőinek mélyebb megértéséhez is vezethet.

**Összefoglalás**

A homogén egyensúlyi rendszereket leíró általános összefüggésekből kiindulva explicit formában megadjuk a koncentráció-eloszlási görbék első deriváltját. Bizonyítottuk, hogy a kétkomponensű rendszerek logaritmikus koncentráció eloszlási görbéi mindig alulról homorúak. A háromkomponensű fémion—ligandum—proton rendszereket vizsgálva arra következtettünk, hogy koncentrációminimum csak a közvetlen protolitikus egyensúlyi folyamatokban részt vevő komplexek eloszlási görbéin alakulhat ki. Körvonalaztuk a koncentrációminimum feltételeit, s a minimum kialakulásáért felelős kémiai folyamatokat.

**Summary**

On starting from the general correlations describing the homogeneous equilibrium systems the first derivative of the curves of the distribution of concentrations is given in an explicit form. It has been proved that the logarithmic curves of concentration distribution of binary systems are always concave from below. On the basis of investigations of ternary metal ion : : ligand : proton systems it was concluded that minimum concentrations can be formed only on the distribution curves of complexes participating in direct protolytic equilibrium processes. The conditions of minimum concentrations and the chemical processes responsible for the formation of these minima have been outlined.

## IRODALOM

1. Vértes, A., Gaizer, F., Beck, M.: Magyar Kémiai Folyóirat, **79**, 310 (1973)
2. Schippert, E.: Inorg. Chim. Acta, **21**, 35 (1977)
3. Agarwall, R. P., Perrin, D. D.: Coord. Chem. in Solution, Ed. Högfeldt, E. Berlingska Boktryekeriet, Lund (1972)
4. Rabenstein, D. L., Ozubko, R., Libich, S., Evans, G. A., Fairhust, M. T., Suwanprakorn, C.: J. Coord. Chem., **3**, 263 (1974)
5. Rouche, M. L. D., Williams, D.: J. Chem. Soc. Dalton, 1355 (1976)
6. Nagypál, I., Beck, M. T.: Inorg. Chim. Acta, **14**, 17 (1975)
7. Nagypál, I., Beck, M. T.: Magyar Kémiai Folyóirat, **84**, 395 (1978)
8. Zékány, L., Nagypál, I., Páka, I.: nem közölt eredmények
9. Sayce, I. G.: Talanta, **15**, 1397 (1968)
10. Sillén, L. G.: Acta Chem. Scand., **16**, 158 (1962)
11. Nagypál, I., Páka, I., Zékány, L.: Talanta, **25**, 549 (1978)
12. Debreczeni, F., Nagypál, I.: nem közölt eredmények
13. Perrin, D. D., Boyd Dempsey: Buffers for pH and Metal Ion Control, London, Chapman and Hall (1974)

*Kémiai Közlemények 55. kötet 1981 p. 299—309*

# AZ INFRAVÖRÖS SPEKTROSZKÓPIA SPECIÁLIS ALKALMAZÁSAI, I. MIKRO- ÉS ULTRAMIKRO MENNYISÉGŰ ANYAGOK INFRAVÖRÖS SPEKTROSZKÓPIAI MÉRÉSE*

KEMÉNY GÁBOR
MINK JÁNOS
a kémiai tudományok doktora
*(MTA Izotóp Intézete, Budapest 114. Postafiók 77)*
LÁSZLÓ FERENC
*(Vízgazdálkodási Tudományos Kutató Intézet, Budapest)*

Érkezett 1980. július 8-án

## Bevezetés

Az infravörös spektroszkópia igen elterjedt és hasznos mérési módszer számos analitikai feladat megoldásában. Mikroanalitikai mérések esetében a szokásos diszperziós (prizmás vagy rácsos) infravörös spektrofotométerek érzékenysége ugyanakkor jelentősen elmarad más analitikai berendezések, pl. a tömegspektrométerek érzékenysége mögött. Ugyanakkor az igen kis mennyiségű anyagok infravörös spektroszkópiai analízisének igénye jelentősen megnőtt az utóbbi években.

A környezetvédelemben pl. a víz- és levegőszennyezés vizsgálata, a biokémiai kutatásokban pl. a metabolizmus vizsgálatok, vagy a felületi kémiai jelenségek tanulmányozása és számos más területen néhány 10 ng mennyiségű szerves vagy szervetlen anyag roncsolásmentes azonosítása egyre nagyobb jelentőségű analitikai feladat.

Az utóbbi nyolc-tíz évben a Fourier-transzformációs infravörös (FT—IR) spektrofotométerek elterjedésével számos új lehetőség nyílt az infravörös mikroanalitika területén, egyre minimálisabb anyagmennyiségek színképének felvétele válik lehetővé úgy, hogy ma már a megfelelő mintakészítés kidolgozása sok esetben nagyobb probléma, mint a berendezések érzékenységének növelése.

Korábbi közleményeinkben az infravörös spektroszkópia egy igen speciális alkalmazási területéről adtunk rövid áttekintést, éspedig az adszorbeált molekulák infravörös spektroszkópiai méréstechnikájáról [1, 2].

* Az Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság 1980. március 11-i ülésén elhangzott előadás nyomán.

A jelen tanulmányunkban megkíséreljük összefoglalni azokat a mérési körülményeket, amelyeket figyelemmel kell kísérnünk a mikro- (1—10 $\mu$g) és ultramikro (1 $\mu$g-nál kisebb) mennyiségű anyagok infravörös színképének mérésekor.

Kísérleteinket egy DIGILAB FTS-14 típusú Fourier-transzformációs infravörös spektrofotométer segítségével végeztük, de következtetéseink többsége érvényes a diszperziós berendezésekre is.

## Mérési elvek és módszerek

A mérendő anyag mennyiségének bizonyos határig történő csökkenését a spektrofotométerekbe épített ordináta skálanyújtással, a minta *méretének* csökkenése pedig mikro-illuminátorok alkalmazásával ellensúlyozható. Az infravörös spektrométerek a minta nélküli ($I_0$), illetve a mintával mért (I) fényintenzitású infravörös jelet hasonlítják össze, a kérdéses anyag koncentrációja azonos rétegvastagság mellett a mért fényintenzitások hányadának logaritmusával arányos. Törekedni kell tehát a mérendő anyag koncentrációjának növelésére, más szóval a mikro-mennyiségek mérésének kulcskérdése: hogyan tudjuk a mérendő anyagot minél kisebb térfogatban és minél nagyobb koncentrációban összegyűjteni és a fényútba juttatni.

A mintatéren áthaladó fényt KBr vagy KRS-5 lencsével vagy tükrös mikro-illuminátorokkal lehet a minta felületére fókuszálni, és attól függően, hogy a fénynyaláb hányad részére csökken a fókuszálás következtében, beszélünk 4-szeres, 6-szoros, vagy 8-szoros mikro-illuminátorokról.

A mikromennyiségű szilárd anyagok vizsgálatára mikropasztillázó készletek, folyadékokra és oldatokra mikro-folyadékküvették, illetve gázokra mikro-gázcellák a kereskedelmi forgalomból beszerezhetők. Újabban a reflexiós mérésekhez mikro-reflexiós (ATR) feltétet is készítenek. A mikro-pasztillák készítésére 2, 1 és 0,5 mm átmérőjű mintatartók állnak rendelkezésre. Mikro-folyadékküvettáknál az optikai ablak 2—3 mm$^2$, általában hosszúkás, pl. $1 \times 3$ mm méretű. A mikro-gázküvetták térfogata általában a milliliter töredéke, hasznos optikai fényútjuk 5—10 mm.

A rendelkezésre álló nagyszámú küvetta azonban csak gyengébb hatásfokkal használható az FT—IR spektrométerekhez. Ezeknél a diszperziós spektrométerektől eltérően a mintatéren áthaladó fénysugár keresztmetszete kör alakú, a mintatartókat, különösen pedig a mikro-mintatartókat a monokromátorok keskeny résalakjához idomították. Vonatkozik ez a mikro-illuminátor egységre is, ahol félhengeres lencsével vagy hosszúkás tükrök segítségével vonalszerű sávvá fókuszálják az egyébként pontszerűvé gyűjthető infravörös fénysugarat.

Az FT—IR berendezések még a mai, legmodernebb számítógéppel vagy a mikro-számítógéppel ellátott rácsos spektrofotométerekkel összehasonlítva

is számos előnnyel rendelkeznek. Az előnyöket számos szerző elemezte [3—5], ezekre itt részletesen nem térünk ki.

A számítógépes mérőrendszerek egyik fő előnye az, hogy a számítógép segítségével időátlagolást végezhetünk, akár a mért interferogramon, akár a mért színképen. Azonos körülmények között N-szer mérve és átlagolva akár az interferogramot, akár az inverz Fourier transzformációval kapott színképet, vagy a közvetlenül mért színképet, a jel, azaz az interferogram szignifikáns mintázata, illetve a spektrális sávok kiemelkednek a véletlenszerű zajok közül. Az N átlagolás N-szeresére növeli a jel—zaj arányt. Az FT—IR spektrométerek jellemzésére használt jel—zaj arány, a felbontás és a mérési idő összefüggéseit vizsgálta GRIFFITHS [6], aki tanulmányozta a lassú és a gyors interferométerek közti különbséget, valamint az apodizációs függvények hatását is.

Az FT—IR spektrométerekbe általában beépített TGS (triglicinszulfát) piroelektromos detektor, illetve a cseppfolyós nitrogénnel, vagy cseppfolyós héliummal hűtött félvezető detektorok által szolgáltatott információ analóg-digitális átalakítón keresztül jut a számítógépbe. Az analóg-digitális átalakító pontosságának a számított színképre gyakorolt hatását vizsgálták HORLICK MALMSTADT [7].

## Mintakészítés sajátosságai

A 0,5 mm-nél kisebb minta készítésére Lippincott és munkatársai [9] gyémánt, illetve zafír optikai ablakot használtak. King [8] pedig öntött műanyag lapból 250 $\mu$m méretű szennyeződést preparált és ezt 250 $\mu$m átmérőjű apertúrába helyezve az infravörös színképe alapján sikeresen azonosította.

Az infravörös spektroszkópiai kimutathatóság határait sok szerző vizsgálta. A rácsos készülékeket illetően a Perkin—Elmer cég 621 típusú berendezésén végezték talán a legalaposabb kutatást [10], amely kiterjedt nemcsak a különböző reflexiós technikákkal mért minták mennyiségi korlátainak megállapítására is. Eredményeiket az 1. táblázatban mutatjuk be.

**1. táblázat**

*A különböző infravörös mintakészítési technikák minimális anyagszükségletei* [10]

| | | |
|---|---|---|
| Folyadékküvetta | Normál | 200—300 $\mu$l |
| | Mikro | 2—10 $\mu$l |
| KBr pasztilla | Standard ∅ 13 mm Ólomgyűrűvel | ca. 1000 $\mu$g |
| | ∅ 2,5—3,5 mm | 40—80 $\mu$g |
| | Ultra mikro | |
| | ∅ 1,5 mm | 5—20 $\mu$g |
| | ∅ 0,5 mm | 0,1—2 $\mu$g |
| Paraffinolajos szuszpenzió | Makro | 2—5 mg |
| | Mikro | 10—20 $\mu$g |
| Többszörös belső reflexiós tecdnika (FMIR) | Standard | anyagfüggő |
| | Mikro | 10—100 $\mu$g |
| Mikro reflexiós technika | ∅ 2 mm maszk | 10—50 $\mu$g |

Egymástól függetlenül KING [8], GRIFFITHS és BLOCK [11] 1,0 ng-ra becsülték a kimutatási határt, ha a Fourier transzformációs spektrométert TGS detektorral optimális körülmények között üzemeltetik. Ez a szám elméleti érték, és úgy állapították meg, hogy ismert koncentrációjú mintát maszkoltak egyre kisebb átmérőjű apertúrával és az egyre csökkenő sávokat figyelték. Ez az extrapolációs eljárás nem eredményez gyakorlati módszert a mikro-minták elemzésére, mivel tulajdonképpen sokkal több anyagot tartalmazó mintát használtak, mint amennyi a fényútba jutott. Sokkal fontosabb azt a minimális mennyiséget mgbecsülni, amelyet laboratóriumi körülmények között mérni is lehet.

Ha az analizálandó anyag kevesebb, mint 10 $\mu$g, az anyagot már nem lehet közvetlenül KBr porral keverni, ilyen körülmények között a mintát könnyen párolgó oldószerben oldjuk fel, az oldatot adjuk a KBr porhoz, és az oldószert hagyjuk elpárologni. Az elpárologtatási folyamat azonban a minta tenziójától függően jelentős anyagveszteséggel járhat.

A mikro-minták párolgási effektusainak mérésére GRIFFITHS és BLOCK [11] olyan foszforsavésztereket használt, amelyek gőznyomása még 200 °C-on is csak kb. 1 Torr, 20 °C-on pedig mindössze $10^{-4}$ Torr. Az ideális gáztörvény érvényességét feltételezve, 20 °C-on 10 ng anyag 15 ml térfogatú lenne. Ahhoz tehát, hogy 10 ng minta maradék nélkül elpárologjon, a KBr-minta keverékének 15 ml levegővel kellene egyensúlyba jutnia.

A foszforsavészter egy különlegesen erős sávjának elnyelését a minta állásidejének függvényében vizsgálva GRIFFITHS és BLOCK [11] megmutatta, hogy a mintaveszteség nagy része az expozíciós idő első néhány másodpercében történik. Rámutattak, hogy e viszonylag nem illékony anyagok akár 500 ng-ja is elveszhet a 0,5 mm átmérőjű KBr mikropasztilla készítésének ideje alatt.

KING [8] még kevésbé illékony anyagon is hasonló effektust észlelt. Az elpárolgással kapcsolatos anyagveszteség azonban még akkor is fellép, bár sokkal kisebb, ha nem párolják szárazra az anyagot. KING kimutatta, hogy 0,2 ml 2,6-dimetoxifenol $CS_2$ oldatát 5 $\mu$l térfogatra bepárolva a kapott színkép alapján 70—80% anyagmennyiség megmaradt.

A fényképészeti termékek minőségellenőrzésénél gyakran fordulnak elő mikroszkópiai méretű szennyező szemcsék, amelyeknek eredetét szinte kriminalisztikai pontossággal kell felkutatni. ANDERSON és WILSON [13] az Eastman Kodak cégnél olyan új mintaelőkészítési eljárásokat dolgoztak ki, amelyekkel az addigi legkisebb KBr pasztillát sikerült előállítani és így 75 ng anyag színképét mérni. A KBr port mikroszkóp alatt egy 250 $\mu$m átmérőjű féldrágakő gyűrűbe préselték.

A megjósolt 1,0 nanogramos határt kísérletileg először 1977-ben COURNOYER, SHEARER és ANDERSON [14] érték el. Az általuk vizsgált műanyag fóliákat sztereomikroszkóp alatt mikro-manipulátorral helyezték az 50—100

$\mu$m átmérőjű apertúra elé. A mintaelőkészítés különleges tisztasági rendszabályokat igényelt. A mintát a szennyeződéstől 200 $\mu$m vastagságú, frissen szeletelt NaCl kristálylemezkék védték. Az 1 ng körüli cellulózacetát színképét 96000 felvétel átlagából számították. Szerintük megoldható ilyen kis mennyiségű folyadék mérése is, erről azonban nem mutattak be színképet. Az általuk leírt 50 $\mu$m átmérőjű mintatartónál kisebbet már nemcsak azért nem célszerű használni, mert kezelhetetlen, hanem mert e méret alatt a pontszerű mintatartón infravörös diffrakciós veszteségek is felléphetnek.

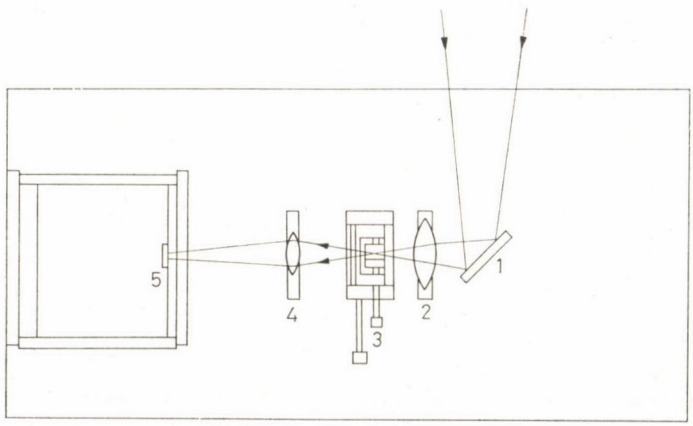
## Kísérleti rész

Méréseinket DIGILAB FTS-14 Fourier transzformációs infravörös spektrofotométeren végeztük. A készülék fényforrása izzó CrNi spirál, az érzékelő pedig az említett TGS piroelektromos detektor volt. A 8 $cm^{-1}$ felbontással mért színképeket általában matematikai simítás nélkül ábrázoltuk.

A spektrofotométer mintateréhez speciális fókuszáló illuminátort építettünk (1. ábra), amely a DIGILAB sugármenetéhez alkalmazkodva a mintára egy pontba fókuszál, majd a mintáról az átjutott infravörös sugárzást a detektorra gyűjti. A mintatérben az eredeti sugármenet kissé összetartó, ezt sík tükör (1) tereli merőlegesen a mintatér belseje felé.

A minta felületére (kb. ∅ 2 mm) egy 60 mm átmérőjű KBr lencse (2) gyűjti a fényt. A minta megfogását, x—y—z tengely irányú mozgatását, csavaros mechanika (3) biztosítja. A minta pozícióját adott mintatípusnál elég egyszer beállítani a maximális detektorjelre, ezután csak a mintát tartó küvettát kell cserélni.

A gyűjtő optika, a mintától kb. 4 cm távolságra levő KBr lencse (4), a detektorra gyűjti a szórt fényt. A detektor x—y irányban állítható sineken



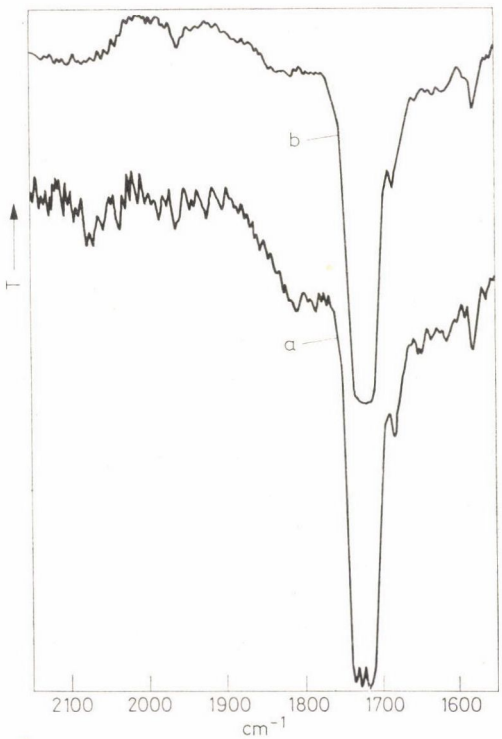

*1. ábra.* A DIGILAB FTS-14 spektrofotométerhez épített mikro-illuminátor vázlata (1) síktükör; (2) KBr lencse; (3) mintatartó; (4) KBr lencse; (5) detektor

elcsúsztatható tartó asztalkán (5) áll. Az összes optikai elemet 10 mm vastag, 169×364 mm rézlemezre erősítettük, amelyet a DIGILAB készülék mintaterében két csavarral lehet rögzíteni. Mivel a mikro-illuminátor a teljes mintateret kitölti, ugyanabban a fényútban kell a minta és háttérszínképet felvenni.

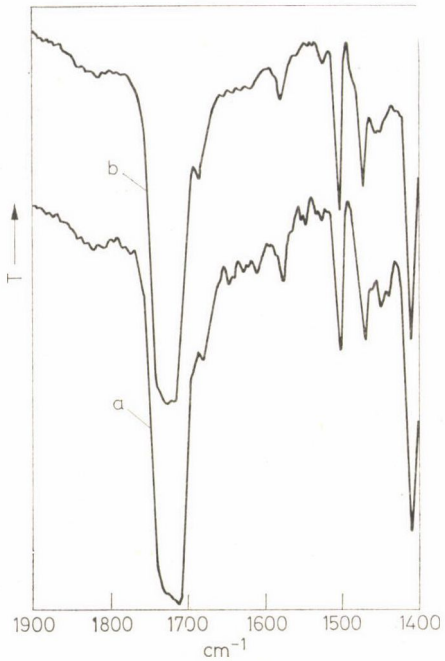
## Eredmények

Először vizsgáljuk meg a Fourier transzformációs spektrofotométerek, ezen belül a DIGILAB FTS-14 spektrofotométer néhány speciális paraméterének hatását, amelyekre a mikrominták mérésénél különösen figyelemmel kell lennünk.

Az interferogramok mérésekor, a DIGILAB FTS-14 annak középső részét kisebb analóg erősítéssel veszi fel, mint a széleit. Az erősítés átkapcsolását az ún. „gain ranging" erősítő látja el, a számítógép vezérlése mellett. A külön erősítés az interferogram szárnyrészein is biztosítja, hogy információ ne veszszen el, a kis jel kiemelkedik az ún. bit-zajból. Ha azonban a minta a fény nagy részét elnyeli, vagy olyan kis felületű, hogy a kis apertúra nem engedi át a




*2. ábra.* **Polietilén-tereftalát infravörös színképének részlete (5,6 μg anyagmennyiség, 256 felvétel átlaga, 8 $cm^{-1}$ felbontás) (a) GRR = 45; (b) GRR = 0**




*3. ábra.* A számítási szóhossz hatása a mikro-minták színképére, (a) 16 bit; (b) 32 bit (1 mm átmérőjű, 6 $\mu$m vastagságú polietilén-tereftalát infravörös színképének részlete)

fénynek csak kis hányadát, akkor az interferogram közepe kevésbé emelkedik ki, így ennek a résznek sem szabad kisebb erősítéssel szerepelni. Az erősítésváltás ilyenkor gyakran lépcsőszerű függvényt eredményez az alapvonalon, ennek Fourier transzformáltja a színképen szinusz függvény jellegű zaj. Ha a „gain ranging" erősítőt (GRR) zérusra választjuk, akkor azonos erősítést alkalmazunk a teljes tartományban. A 2. ábrán azt a zajcsökkenést mutatjuk be, amelyet a GRR paraméter változtatásával lehet elérni.

A legnagyobb pontosságot az adott mérőrendszernél akkor kapjuk, ha a detektor jelének analóg-digitális átalakítóját annak teljes tartományában használjuk, ami azt jelenti, hogy analóg erősítéssel a kis jeleket fel kell erősítenünk a bit-zaj csökkentésére.

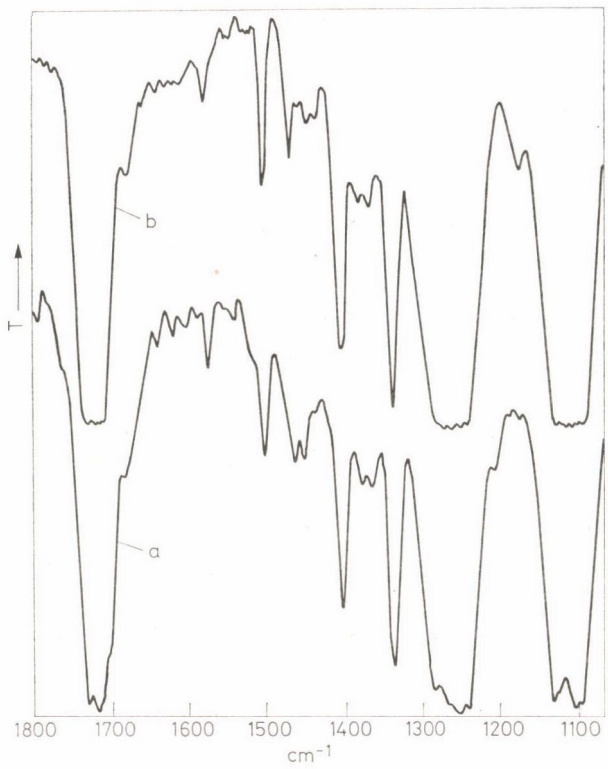
A 16 bites digitális formában tárolt interferogramból (a Nova-1200 számítógép szóhossza 16 bit) az ebben rejlő összes információ megőrzésére meg kell tartani ezt a pontosságot a matematikai műveletek során is. A gyors Fourier transzformáció sokezer művelete során számottevő kerekítési hibát gyűjt össze, ezért különösen mikromennyiségű anyagok mérésénél, ahol a nagy háttérjel mellett kell a kismennyiségű anyag hatását kiszűrni, feltétlenül előnyös dupla pontosságú számítást végezni.

A 3. ábrán illusztráljuk, hogyan javul az 1 mm átmérőjű polietilén-tereftalát fólia színképe a 32 bit szóhosszal való Fourier transzformációval.

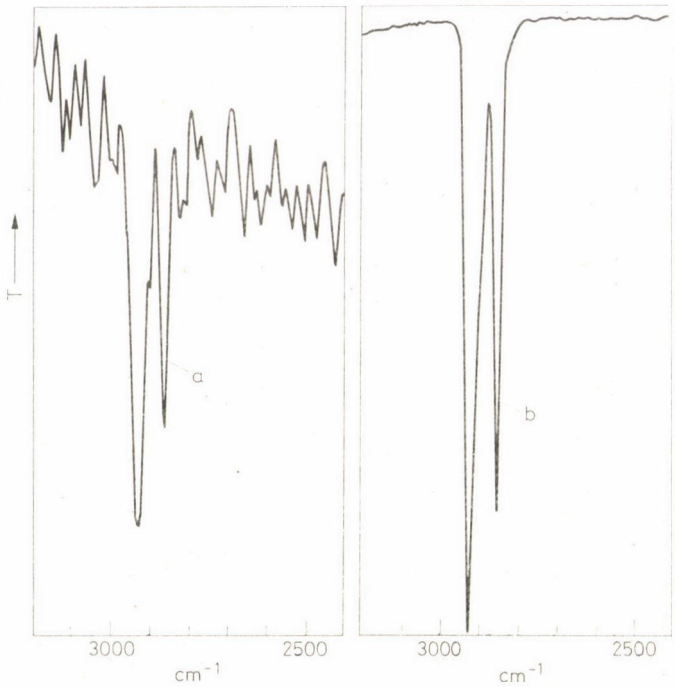
Tanulmányoztuk a minta méretének és az anyagmennyiségnek a színkép minőségére gyakorolt hatását. Megfelelően vékony műanyag fóliákat használtunk a minimális kimutatható anyagmennyiség megállapítására.

Egy 13 mm átmérőjű ólomrúdból 1 mm vastagságú lemezeket vágtunk ki, ezekbe 2,1; 0,3; 0,1 mm átmérőjű furatokat fúrtunk. Az ólomlemezkékre 6 $\mu$m vastag mylar, illetve kb. 1 $\mu$m vastag nyújtott polietilén fóliát feszítettünk. Mindkét anyag színképe a legapróbb részletekig felismerhető, a 0,1 mm átmérőnél kellő jel-zaj szint eléréséhez legalább 200—500 felvétel kellett. A laboratóriumunkban eddigi legkisebb mennyiségeket 0,059 mm átmérőjű optikai pinhole segítségével leszűkített fényútban mértük. A pinhole fémlemezét mikroszkóp alatt állítottuk egy 2 mm átmérőjű mikro-pasztillatartó közepére, ugyanitt feszítettük rá a műanyagfóliát is.

A 4. ábrán kb. 19 ng mylar színképét és 1 mm átmérőjű 5,6 $\mu$g mylar minta színképét mutatjuk be. Az 59 $\mu$m átmérőjű nyílás olyan kevés fényt eresztett át, hogy az itt bemutatott színképet 9000 felvétel átlagából készítettük. A felvételi idő kb. 2,5 óra volt, a számítást dupla pontossággal végeztük. Lát-




*4. ábra.* 6 $\mu$m vastagságú polietilén-tereftalát fólia infravörös színképe (a) 19 ng anyagmennyiség, 9000 felvétel átlaga, 8 $cm^{-1}$ felbontás (b) 5,6 $\mu$g anyagmennyiség, 256 felvétel átlaga, 8 $cm^{-1}$ felbontás



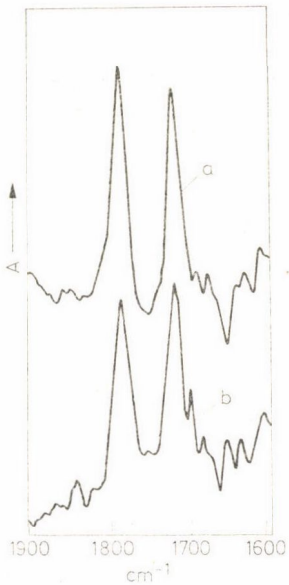

*5. ábra.* Polietilén fólia infravörös színképének részlete (a) 3,3 ng anyagmennyiség, 9000 felvétel átlaga, 8 $cm^{-1}$ felbontás (b) 34 ng anyagmennyiség, 200 felvétel átlaga, 8 $cm^{-1}$ felbontás

juk, hogy a bemutatott színkép részleten 1725 $cm^{-1}$-nél jelentkező C=O sávnál az elnyelés teljes, a minta túl vastag. A minta átmérőjének csökkentése ezen nem segít, viszont arra utal, hogy ennél még sokkal kisebb mennyiségű anyagról is lehetne színképet felvenni.

Ezért kísérleteztünk még vékonyabb műanyag fóliával (kb. 1 $\mu$m). A polietilén fólia 3,3 ng-járól készült az 5. ábrán bemutatott (a) színképrészlet. A ténylegesen ultramikro mennyiségű 3,3 ng anyag színképén jól kivehetően kiemelkedik a zajból mind a 2851 $cm^{-1}$, mind pedig a 2920 $cm^{-1}$ CH vegyértékrezgés. Összehasonlításképpen közöljük 2 mm átmérőjű, azonos vastagságú polietilén fólia színképrészletét (b).

Az oldatszínképek vizsgálatára egy prosztaglandin intermediert $CCl_4$-ben oldottunk. A mikro-folyadékküvettának 0,5 mm rétegvastagsága 3 mm × × 0,75 mm NaCl ablaka volt. A küvetta 1,13 $\mu$l hasznos térfogata, kb. 4—5 $\mu$l folyadék betöltését tette szükségessé ahhoz, hogy a holt tereket is folyadék töltse ki, és a fényútba buborék ne kerülhessen.

50 $\mu$g/ml törzsoldattal megtöltve a mikro-küvettát, a fényútba 170 ng prosztaglandin intermedier jutott. A $CCl_4$ elnyelési tartományain kívül jó alapvonallal az anyag főbb sávjai megtalálhatók. Valamivel több anyagra van




*6. ábra.* Prosztaglandin intermedier infravörös színképének részlete $CCl_4$ oldatban. Rétegvastagság 0,1 mm (a) 170 ng anyagmennyiség a fényútban, 400 felvétel átlaga, 8 $cm^{-1}$ felbontás (b) 1 $\mu$g anyag tízszeres $CCl_4$ hígításból bepárolva

szükség, ha nagyobb mennyiségű oldószerből párologtatjuk be 5—10 $\mu$l-re a híg oldatot. A 6. ábrán a törzsoldatból, illetve annak tízszeres hígításából bepárologtatott minta színképrészletét mutatjuk be. Az utóbbi felvételhez kb. 1 $\mu$g anyagot mértünk be, a fényútba nyilván ennek csak egy részét sikerült összegyűjteni.

A folyadékfelvételek nagyon alkalmasnak látszanak ultramikro mennyiségek kimutatására, a módszer teljesebb kiaknázásához azonban szükség lenne a DIGILAB FTS-14 optikájához illeszkedő mikro-folyadékküvetta készítésére, mert a hosszúkás fénykeresztmetszet miatt a pontszerűen fókuszált fény nem használja ki a minta teljes felületét.

## Összefoglalás

Áttekintettük azokat a mérési körülményeket, amelyeket figyelemmel kell kísérnünk a mikro- (1—10 $\mu$g) és ultramikro (1 $\mu$g-nál kisebb) mennyiségű anyagok infravörös színképének mérésekor, Fourier-transzformációs infravörös spektrofotométer alkalmazása esetén. Bemutattuk a DIGILAB FTS-14 spektrométerhez kifejlesztett mikro-illuminátor működését, melynek segítségével 3,3 ng polietilén fólia, illetve 170 ng prosztaglandin-intermedier $CCl_4$-es oldatának színképe jól mérhető volt. Megállapítottuk, hogy a mérésekhez szükséges anyagmennyiségek alsó határa tovább csökkenthető a méréstechnika további fejlesztésével.

**Summary**

Those measurement conditions have been studied that must be taken into consideration when measuring the infrared spectra of micro (1—10 $\mu$g) and ultramicro (less than 1 $\mu$g) quantity materials using Fourier-transformation infrared spectrophotometer. The operation of the micro-illuminator developed for the DIGILAB FTS-14 spectrometer has been presented, with the help of which the spectra of 3,3 ng polyethylene foil, as well as that of $CCl_4$ solution of 170 ng prostaglandin-intermedier could be measured well. It has been established that the lower limit of the quantity necessary for the measurements can be further decreased by the further development of the measurement technique.

## IRODALOM

1. Szilágyi T., Mink J.: Kémiai Közlemények, **50,** 287 (1978)
2. Szilágyi T., Mink J., Sárkány A., Tétényi P.: Acta Chim. (Budapest), (megjelenés alatt)
3. Griffiths P. R.: Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy, Wiley-Interscience, 1975
4. Bell R. J.: Fourier Transform Spectroscopy, Acad. Press, 1972
5. Steel W. H.: Interferometry. Cambridge University Press, 1967
6. Griffiths P. R.: Anal. Chem., **44,** 1909 (1972)
7. Horlick G., Maimstadt H. V.: Anal. Chem., **42,** 1361 (1970)
8. King S. S. T.: J. Agr. Food. Chem., **21,** 256 (1973)
9. Lippincott E. R., Welsh F. E., Weir C. E.: Anal. Chem., **33,** 137 (1961)
10. Krohmer P., Kemmner G.: Z. f. Anal. Chem., **243,** 80 (1968)
11. Griffiths P. R., Block F.: Appl. Spectroscopy, **27,** 431 (1973)
12. Garner H. R., Packer H.: Appl. Spectroscopy, **22,** 122 (1968)
13. Anderson D. H., Wilson T. E.: Anal. Chem., **47,** 2482 (1975)
14. Cournoyer R., Shearer J. C., Anderson D. H.: Anal. Chem., **49,** 2275 (1977)

*Kémiai Közlemények 55. kötet 1981 p. 311—351*

*ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉSEK*

# ELEMI LÉPÉSEKBŐL ÁLLÓ REAKCIÓHÁLÓK NEMLINEÁRIS TERMODINAMIKAI VIZSGÁLATA

LENGYEL SÁNDOR
a kémiai tudományok doktora

GYARMATI ISTVÁN
a fizikai tudományok doktora

*(MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest)*

Érkezett 1980. május 30-án

## Bevezetés

Gyakran állítják, hogy a nem-egyensúlyi termodinamika ONSAGER [1] és CASIMIR [2] által megalapozott lineáris elmélete [3—10] nem írja le megfelelően az irreverzibilis folyamatokat egyensúlytól távoli rendszerekben. Az ilyen állítások helytállóak, ha az eredeti Onsager-féle elmélet lineáris konstitutív egyenleteit tekintjük, vagyis az állandó $L_{ik}$ együtthatójú

$$J_i = \sum_{k=1}^{f} L_{ik}^0 X_k \quad (i, k = 1, \ldots, f) \tag{1}$$

egyenleteket a hozzájuk tartozó $L_{ik}^0 = L_{ki}^0$ Onsager-féle reciprocitási relációkkal (ORR) együtt. Ha azonban figyelembe vesszük az elmélet Gyarmati-féle kvázilineáris általánosítását [11—15] (a további hivatkozásokat lásd (15)), amely szerint az $L_{ik}$ vezetési együtthatók a $\Gamma_1, \ldots, \Gamma_f$ intenzív termosztatikai változók függvényei lehetnek, akkor a

$$J_i = \sum_{k=1}^{f} L_{ik}\,(\Gamma_1, \ldots, \Gamma_f) X_k \tag{2}$$

konstitutív egyenletek az $L_{ik}(\Gamma_1, \ldots, \Gamma_f) = L_{ki}(\Gamma_1, \ldots, \Gamma_f)$ alakú ORR-kal továbbá a Gyarmati-féle,

$$\frac{\partial L_{ik}(\Gamma_1, \ldots, \Gamma_f)}{\partial \Gamma_j} = \frac{\partial \Gamma_{ki}, T_1, \ldots, \Gamma_f)}{\partial \Gamma_j} \quad (j = 1, \ldots, f) \tag{3}$$

alakú kiegészítő reciprocitási relációkkal együtt, a transzport folyamatok esetében jó közelítést biztosítanak. Másrészt kevés olyan transzport-folyamat

ismeretes, amelynél a $J_i$ áramok nemlineáris függvényei az $X_i$ erőknek, vagyis amelynél e függvény például

$$J_i = f_i(\Gamma_1, \ldots, \Gamma_f, X_1, \ldots, X_f, X_1^2, \ldots, X_f^2) \tag{4}$$

alakú.

Példaként említsük meg a hővezetést anizotrop szilárd testben. Több mint száz éve tudjuk, hogy anizotrop szilárd testek esetében az (1) egyenlet speciális esetét képező,

$$(J_q)_\alpha = -\sum_{\beta=1}^{3} \lambda^0_{\alpha\beta}(\nabla T)_\beta; \quad \lambda^0_{\alpha\beta} = (\text{állandó})_{\alpha\beta} \tag{5}$$

alakú Fourier-törvény, egyes anyagoknál nem jó közelítés, még akkor sem, ha $\nabla T$ hőmérsékletgradiens csak néhány K/cm. Az (5) egyenletben $(J_q)_\alpha$ a hőáramsűrűség $\alpha$-komponense, $\lambda^0_{\alpha\beta}$ pedig a hővezetési tenzor. Másrészt viszont a kvázilineáris elmélet konstitutív egyenlete

$$(J_q)_\alpha = -\sum_{\beta=1}^{3} \lambda_{\alpha\beta}(T)(\nabla T)_\beta; \quad (\alpha = 1, 2, 3) \tag{6}$$

a hozzá tartozó $\lambda_{\alpha\beta}(T) = \lambda_{\beta\alpha}(T)$ ORR-kal és a Gyarmati-féle kiegészítő reciprocitási relációkkal

$$\frac{\partial \lambda_{\alpha\beta}}{\partial T} = \frac{\partial \lambda_{\beta\alpha}}{\partial T} (\alpha, \beta = 1, 2, 3) \tag{7}$$

együtt gyakorlatilag a jelenség pontos leírását adja még a legnagyobb hőfokgradiens értékek esetében is. A leírás pontossága attól függ, hogy milyen pontosan ismerjük a $\lambda_{\alpha\beta}(T)$ függvényeket. Viszont nem ismerünk olyan hővezetési jelenséget, amelynek leírása

$$J_q = -[\lambda(T) + L(T)(\nabla T)^2 + \ldots]\nabla T = \lambda'(T, \nabla T)\nabla T \tag{8}$$

alakú szigorúan nemlineáris konstitutív egyenletet követelne meg [12, 13]. A (8) egyenlettel az egyszerűség kedvéért izotróp anyag hővezetésének leírására korlátozódtunk. A $\lambda' = \lambda(T) + L(T)(\nabla T)^2$ hővezetési együttható egyaránt függ a $T$ hőmérséklettől és ennek $\nabla T$ gradiensétől.

Anélkül, hogy részletekbe bocsátkoznánk, megemlítjük, hogy mintegy két évtizeddel ezelőtt GYARMATI [16, 17] és LI [18, 19] egymástól függetlenül nemlineáris elméletet állított fel, amelyet utóbb több szerző kiegészített: GYARMATI [12], VERHÁS [14], EDELEN [20, 21] és legutóbb KELLER [22]. Ezzel napjainkban egy, a lineáris és a kvázilineáris elmélethez hasonlóan, mate-

matikailag komplett nemlineáris termodinamikai elmélettel rendelkezünk. Ez a nemlineáris elmélet a GYARMATI és LI által egymástól függetlenül felállított

$$\frac{\partial J_i}{\partial X_k} = \frac{\partial J_k}{\partial X_i}; \ (i, k = 1, \ldots, f) \tag{9}$$

általánosított reciprocitási relación (ÁRR) alapszik. Azonban mind a mai napig nélkülözzük e relációk elfogadható levezetését és kísérleti bizonyítását. Megjegyezzük, hogy különbséget kell tenni a szigorúan nemlineáris elmélet alapját képező (9) ÁRR és a (3), illetve az anizotrop hővezetés esetére specializált (7), kiegészítő reciprocitási relációk között. Utóbbiak érvényességéhez nem fér kétség. Hangsúlyozni kell azt is, hogy transzport folyamatok esetében nagyon ritkán van szükség a

$$J_i = \sum_k L_{ik} X_k + \frac{1}{2} \sum_{k,j} L_{ikj} X_k X_j + \ldots + \frac{1}{n!} \sum L_{ikjlm\ldots} X_k X_j X_l X_m \ldots \tag{10}$$

polinóm konstitutív egyenlet elsőnél magasabb fokú tagjaira.

Az ORR-k sok esetben kísérletileg igazolva vannak és érvényük kétségen felül áll. Bizonyos esetekben azonban ez az igazolás nagyon kifinomult technikát igényel és igen nehéz. Ebben a vonatkozásban megemlítjük MILLER [23, 24] kitűnő cikkét. E cikkből is láthatjuk, hogy az anizotrop hővezetés esetében nem elegendő a (6) egyenlet együtthatóira érvényes

$$\lambda_{xy} = \lambda_{yx}, \ \lambda_{xz} = \lambda_{zx}, \ \lambda_{yz} = \lambda_{zy} \tag{11}$$

ORR-k kísérleti igazolása. Ezt már a századforduló körül elvégezte SORET [25, 26] és VOIGT [27]. Ezenkívül a Gyarmati—Li-féle ÁRR-nek megfelelően bizonyítani kellene az $L_{\alpha\beta\gamma\delta}$ negyedrendű tenzor

$$L_{xxxy} = L_{yxxx}, \ L_{xxxz} = L_{zxxx}, \ L_{xyxy} = L_{yxyx}, \text{ stb.} \tag{12}$$

szimmetriáit is. Azok, akik ismerik az ezzel kapcsolatos kísérleti nehézségeket, biztosak lehetnek abban, hogy a (12) relációk kísérleti igazolása reménytelen. Még az is kétséges, hogy létezik-e az $L_{\alpha\beta\gamma\delta}$ tenzor.

A fentiekből kitűnik, hogy transzport-folyamatok esetében aligha remélhetjük az ötvenes évek végén felállított aránylag egyszerű nemlineáris termodinamikai elmélet [16, 18] kísérleti igazolását, annak ellenére, hogy ez az elmélet a kísérletileg igazolt Onsager-féle lineáris elmélet közvetlen általánosítása. Ellenben a kémiai reakciók olyan irreverzibilis folyamatok, amelyekben a Guldberg—Waage-féle reakciósebességi függvények lehetővé tehetik az említett nemlineáris termodinamikai elmélet kísérleti ellenőrzését. Reméljük, hogy valami-

kor sikerül majd kimutatni, hogy ez az elmélet ellentmondásmentesen összefér, azaz konzisztens a Guldberg—Waage-féle reakciókinetikával, amelyet kísérletek ezrei igazolnak. Ez hozzájárulhat majd a Gyarmati—Li-féle nemlineáris termodinamikai elmélet elfogadásához.

Ez az ellentmondásmentes összeférhetőség elméletileg és gyakorlatilag egyaránt fontos a reakciókinetika szempontjából is. Ha ki tudjuk mutatni ezt a konzisztenciát, akkor a kémiai reakciók egész fenomenológiai elmélete a nemegyensúlyi termodinamika egy speciális, de szerves ágává válik éppen úgy, ahogyan — GIBBS munkássága nyomán — a kémiai egyensúly elmélete a termosztatika egy fejezetévé vált. Gyakorlati szempontból pedig a nemegyensúlyi termodinamikában a kémiai reakciók leírásának egy újabb alternatívája adódik, amely kiegészíti a Guldberg—Waage-féle elméletet. A fenomenologikus kémiai kinetika csak a koncentrációk időfüggését írja le és ebben a leírásban energiaváltozások (pl. affinitások) időbeli lefutását csak közvetett módon és nehézkesen tudjuk figyelembe venni. Ugyanakkor, a nemegyensúlyi termodinamika módot ad pl. az affinitások időbeli változásának direkt követésére. Sőt, ha sikerül kimutatni a két elmélet egyenértékűségét és ellentmondásmentes összeférhetőségét, akkor a nemegyensúlyi termodinamikában egzakt módon tárgyalhatók lesznek a nyitott rendszerek stacioner állapotainak, stabilitásának és evolúciójának problémái [8, 12]. Mivel a fent említett problémák és megoldásuk a kémiai kinetikában, valamint biokémiai és biológiai alkalmazásaiban rendkívüli elméleti és gyakorlati jelentőségűek, úgy gondoljuk, hogy a nemlineáris termodinamika és a kémiai kinetika ellentmondásmentes összeférhetősége a modern természettudomány egyik elsőrendű fontosságú kérdése.

Mielőtt rátérnénk a nemlineáris termodinamika és a reakciókinetika ellentmondásmentes összeférhetőségének a kérdésére, megemlítjük, hogy még a lineáris Onsager-féle elmélet és a Guldberg—Waage-féle elmélet linearizált alakja közötti kapcsolat sincs teljesen tisztázva. Ez annál is inkább meglepő, mert ONSAGER már 1931-ben [1] éppen reakciókinetikai példán — a monomolekuláris háromszögreakció példáján — mutatta meg az ORR-t. Ennek ellenére, mint nemegyensúlyi termodinamikai monográfiákból [3—10] és más közleményekből [31] látható, a reakciókinetika termodinamikai kifejtése még a lineáris tartományban sem teljes. A legteljesebb tárgyalást OLÁH [32] és SCHUBERT [33] művei tartalmazzák, amelyek azonban nem elég széles körben ismertek a nemzetközi irodalomban. E tárgyalás is mutatja az elmélet hiányosságait. A következő hiányosságokra gondolunk. (a) Az elmélet nincsen eléggé rendszerezett formában kifejtve és hiányzik a széles körű kémiai kinetikai alkalmazás. (b) Az elmélet nem áll sokkal többől, mint az áramsűrűségek és az erők közötti transzformációkból (l. pl. [7]). Esetenként a transzformációk téves értelmezése is előfordul, amely a jól megalapozott Meixner-féle transzformációs tételek (l. pl. [7]) megengedhetetlen általánosításából és nem eléggé gondos alkalmazásából származik [34]. (c) Nem alkalmazták a termodinamikai erőkre

(reakcióreprezentációban: az affinitásokra) vonatkozó — már 1957-ben felismert [16, 17] — mozgásegyenleteket, holott ezek felhasználhatók az affinitások időbeli változásának közvetlen leírására, amit a reakciókinetika csak közvetve, a koncentrációk változásán keresztül szolgáltathat. Ez a lehetőség önmagában is indokolja a reakciókinetika teljes termodinamikai elméletének kidolgozását lineáris és nemlineáris alakjában egyaránt.

Sajnos, általános nézet az, hogy a lineáris termodinamika nem jó közelítés a kémiai reakciók leírására, kivéve az egyensúly közvetlen közelében levő állapotokat. A fent kifejtettek ismeretében úgy gondoljuk, hogy a teljes lineáris elmélet kidolgozása és kémiai reakciókra való alkalmazása nem olyan haszontalan, mint általában gondolják. Két tényre kívánjuk felhívni a figyelmet. Az EIGEN és munkatársai [35] által kidolgozott relaxációs kinetikában csaknem kizárólag a lineáris közelítést alkalmazták, mégpedig nagy sikerrel [36]. Mivel azonban a szerzőknek nem állott rendelkezésükre a reakciókinetikának egy teljesen kidolgozott lineáris termodinamikai elmélete, nem tehettek mást, mint hogy tételeket és egyenleteket állítsanak fel, sokszor nem tökéletes formában, amelyeket automatikusan és tökéletes formában megtalálhattak volna a reakciókinetika lineáris termodinamikai elméletében, ha ilyen rendelkezésre állott volna.

Más gyakorlati érvek is szólnak a reakciók komplett lineáris termodinamikai elméletének kidolgozása és alkalmazása mellett. Komplex reakciórendszerek vizsgálata azt mutatja, hogy — noha egyszerű dolog felállítani a Guldberg—Waage-féle egyenletek megfelelő rendszerét, feltéve, hogy ismerjük a mechanizmust, azaz az összes szereplő köztiterméket, (az egyenletek rendszerint nemlineáris differenciál-egyenletek), megoldásukat nem lehet analitikai formában előállítani. Az ilyen problémákkal foglalkozó szerzők vagy a számítógépes numerikus megoldás módszeréhez folyamodnak és matematikai közelítéseket használnak, vagy pedig többé-kevésbé indokolható módon egyszerűsítik az eredeti differenciálegyenlet-rendszereket. Ezek közül megemlítjük a kvázistacionaritás elvét (BODENSTEIN) és a kváziegyensúly elvét, amelyek linearizálást, vagy egyéb jelentős egyszerűsítést tesznek lehetővé. Az ilyen redukciós elvek és a hatásuk rendszerint ad hoc jellegű. Néha az eredeti nemlineáris egyenletrendszer redukciója olyan drasztikus, hogy a megoldás meghamisítása a tanulmányozott kinetikának. Gyakran hívebb képet adna a reakciókinetika lineáris termodinamikai elméletének közvetlen alkalmazása és az ebből adódó lineáris egyenletek egzakt megoldása, mint azok az ad hoc és durva módszerek, amelyeket a nemlineáris kinetikai egyenletek redukciójánál és megoldásánál használnak.

A helyzet jellemzésére tételezzük fel, hogy ki tudjuk mutatni a nemlineáris termodinamika és a nemlinearizált kémiai kinetika konzisztenciáját. Ebben az esetben a kinetikai differenciálegyenletek helyett a velük konzisztens nemlineáris termodinamikai differenciálegyenleteket kellene megoldani. Aki lebe-

csüli a lineáris termodinamikai elméletet, az nem nyer semmit a nemlineáris elmélettel, mert a nemlineáris differenciálegyenleteket egyformán nehéz megoldani akár kinetikai a fizikai tartalmuk, akár termodinamikai.

Térjünk rá most a nemlineáris termodinamika és a nemlineáris kémiai kinetika konzisztenciájának a kérdésére. Tekintve, hogy 1963 óta zavar uralkodik ezen a téren, célszerű tisztázni azt a kérdést, hogy ki, mikor és milyen értelemben javasolta az általánosított reciprocitási relációt (ÁRR) a (9) egyenlet alakjában. Ez azért célszerű és fontos, mert egyes szerzők, az irodalom mélyebb ismerete nélkül, különböző értelemben és formában használják a (9) egyenletet. E téren talán DENBIGH (lásd [4] 30. oldalát) volt az első, aki a (9) relációt már 1951-ben használta, azonban csak mint a lineáris elmélet ORR-jának alternatív alakját, de nem posztulálja a (9) egyenlet érvényességét a nemlineáris tartományban.

GIBERT [38] 1953-ban a nemegyensúlyi entrópiaváltozás

$$dS = \sum_i X_i dX_i \tag{13}$$

kifejezéséből kiindulva, bizonyos matematikai műveletekkel levezeti a (9) egyenletet. Pillanatnyilag nem fontos, hogy levezetésének hibáját kimutassuk, tekintve, hogy teljesen kifogástalan levezetést ma sem ismerünk. Itt csak arra akarunk rámutatni, hogy GIBERT egyetlen célja az volt, hogy az Onsager-féle levezetéstől eltérőleg az ORR-kat makroszkopikus termodinamikai elvekből levezesse, anélkül, hogy mikroszkopikus feltevésekkel élne. Cikkében nem tesz említést arról, hogy a (9) relációkat érvényesnek tekintené a nemlineáris konstitutív egyenletek esetében is. Vagyis nem dolgozott ki nemlineáris elméletet.

Az ÁRR-kat PÉNÉLOUXnak [39] és DODÉnak [40] is tulajdonítják. Az eredeti dolgozatból úgy látszik, hogy DODÉ célja csak az volt, hogy GIBERT eredményeit a kémiai reakciók (elemi lépések) esetére specializálja. Kvalitatív jellegű cikkében mindössze két egyenlet található. Ezek a következők

$$dS' = \sum_i \frac{A_i}{T} d\xi_i = \sum_i F_i d\xi_i \quad \text{és} \quad \left(\frac{\partial \xi_i}{\partial F_k}\right) = \left(\frac{\partial \xi_k}{\partial F_i}\right), \tag{14}$$

ahol $dS'$ a kémiai reakciók által termelt entrópia, pontosabban a külső, az állandó hőmérsékletet biztosító hőcsere után fennmaradó belső entrópiatermelés, $A_i$ és $\xi_i$ pedig az $i$ reakció affinitása és koordinátája. DODÉ a második (14) egyenletet Gibert-féle reciprocitási relációnak nevezte, holott az Maxwell-féle szimmetriát fejez ki. DODÉ cikkét tehát nem lehet egy nemlineáris termodinamikai elmélet publikációjának tekinteni. PÉNÉLOUX (1954) a kémiai reakciók speciális esetében $RL_{ik} = RL_{ki}$ formában ($R$: a gázállandó) levezette az ORR-t. Második cikkében (1957) közli a kémiai reakciókra érvényes

$$\frac{\partial J_i}{\partial A_k} = \frac{\partial J_k}{\partial A_i} \tag{15}$$

egyenletet, amelyben $J_i$, $J_k$ az $i$, ill. $k$ reakció sebessége, $A_i$, $A_k$ pedig affinitás. Azonban még a kémiai reakciók esetére sem javasol nemlineáris elméletet.

VAN RYSSELBERGHE [41, 42] 1962-ben rájött arra, hogy a Pénéloux-féle [15] reciprocitási relációkat érvényeseknek lehet tekinteni a lineáris tartományon túlmenően is. Érvényességüket posztulálta a

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11}A_1 + L_{12}A_2 + L_{111}A_1^2 + L_{112}A_1A_2 + L_{122}A_2^2 \\ J_2 &= L_{21}A_1 + L_{22}A_2 + L_{211}A_1^2 + L_{212}A_1A_2 + L_{222}A_2^2 \end{aligned} \tag{16}$$

egyenletek esetében is. A (15) és (16) egyenletből következik egyrészt az $L_{12} = L_{21}$ ORR, másrészt a további

$$L_{112} = 2\,L_{211},\ L_{212} = 2\,L_{122} \tag{17}$$

alakú magasabb rendű reciprocitási relációk.

Ezek szerint megállapíthatjuk, hogy VAN RYSSELBERGHE volt az első, aki egyrészt nemlineáris konstitutív egyenletet javasolt a reakciósebességek és affinitások között, másrészt a (15) egyenletet érvényesnek tekintette a kémiai kinetika nemlineáris tartományában is. Ezért a (15) egyenletet a továbbiakban „Van Rysselberghe-féle általánosított reciprocitási reláció"-nak (RÁRR) fogjuk nevezni.

A GYARMATI és LI által egymástól függetlenül javasolt (1957—1962) elmélet általánosabb és részletesebben kidolgozott, mint a Van Rysselberghe-féle elmélet, holott az utóbbi szerző ismerte az előbbi két szerző munkáját. Felvetődhetik a kérdés, hogy VAN RYSSELBERGHE elmélete nem utólagos specializációja-e a Gyarmati—Li elméletnek. Ez azonban nem így van. A Gyarmati—Li-féle elmélet nem tartalmaz olyan megszorítást, amely szerint a reakciókinetika konstitutív egyenleteiben az affinitásokat kell tekinteni termodinamikai erőként. Ezért a Van Rysselberghe-féle elméletet nem lehet a régebbi és általánosabb Gyarmati—Li-féle elmélet reakciókinetikai alkalmazásának tekinteni. Más szóval a (10) konstitutív egyenletet és a (9) ÁRR-t nem foghatjuk úgy fel, hogy belőlük az út, a reakciókinetika speciális esetében, az $X_i = A_i$ helyettesítéssel a Van Rysselberghe-féle elmélethez vezet. Az alaki hasonlóság ellenére a Van Rysselberghe-féle elmélet különbözik a Gyarmati—Li elmélettől, szűkebb ennél, nemcsak azért, mert pusztán a reakciókinetikára terjed ki, hanem inkább azért, mert arra a feltevésre van alapítva, hogy a nemlineáris tartományban is az affinitások az igazi termodinamikai erők.

VAN RYSSELBERGHE [42] alkalmazta elméletét a háromszögreakcióra és a Wegscheider-féle $k_1k_2k_3 = k_{-1}k_{-2}k_{-3}$ egyenleten túlmenően a (17) szimmetriáknak megfelelő három további összefüggést vezetett le. WEI és ZAHNER 1965—1966-ban kimutatta [43], hogy a (15) egyenlet Van Rysselberghe-féle levezetése hibás és a RÁRR ellentétben áll a kísérleti tényekkel. Például a kí-

sérleti tapasztalat szerint az összetétel térben a legtöbb reakciópálya görbe vonal, míg a RÁRR-ből az következik, hogy minden reakciópályának egyenesnek kell lennie. OLÁH [32] hasonló következtetésre jutott, amely szerint a fent említett három összefüggés, a Wegscheider-féle egyenlettel együtt a hat sebességi állandó között négy egyenletet jelent s ez a megszorítás ellentmond a kísérleti tényeknek.

WEI és ZAHNER, valamint OLÁH elemzése néhány konkrét esetben kimutatta azt, hogy a nemlineáris termodinamika Van Rysselberghe-féle elmélete nem egyeztethető össze a kémiai kinetikával. A Van Rysselberghe-féle elméletet eredeti nyers formájában nem sikerült széles körben alkalmazni és igazolni. Ezért alapvető fontosságú BATAILLE, EDELEN és KESTIN 1978-ban publikált elemzése [44], amely a kémiai kinetika és a nemlineáris termodinamika ellentmondásmentes összeegyeztethetőségének kérdését általánosan tárgyalja. Eredményeiket a következőkben lehet összegezni.

1. A Guldberg—Waage-féle egyenletekkel egyenértékű Marcelin—De Donder-féle kémiai kinetikai konstitutív egyenletek kielégítik a termodinamika második főtételét.

2. A kémiai kinetika konstitutív egyenletei lineáris közelítésben konzisztensek a lineáris Onsager elmélettel oly értelemben, hogy a kémiai kinetikában az ORR-k triviálisan teljesülnek (azaz a keresztkoefficiensek eltűnnek).

3. Nemlineáris közelítésben általában nem konzisztens a két elmélet. A RÁRR-k egyes kinetikai rendszerek esetében triviálisan teljesülnek, más rendszerek esetében pedig nem teljesülnek. Mégis úgy érezzük, hogy BATAILLE, EDELEN és KESTIN kitűnő elemzése nem oldja meg véglegesen a nemlineáris termodinamika és a kémiai kinetika ellentmondásmentes összeegyeztethetőségének (konzisztenciájának) a kérdését. E szerzők megállapításaihoz a következő megjegyzéseket fűzzük.

1. BATAILLE, EDELEN és KESTIN szerint lineáris közelítésben az ORR-k triviálisan kielégülnek, más szóval a vezetési együtthatók $\{L_{ik}\}$ mátrixa minden esetben diagonális. Ez nyilvánvalóan nem lehet igaz, hiszen 1931-ben ONSAGER közölt egy példát, a háromszögreakció példáját, amelyben — a független fluxusok és erők esetében — az ORR reálisan teljesül, azaz a keresztegyütthatók nem tűnnek el. Ez a reális teljesülés egyenértékű a Wegscheider egyenlettel, amelynek kísérleti igazolása bizonyítja azt, hogy az ORR valóban reálisan teljesül [24].

2. Cikkük első példájában BATAILLE, EDELEN és KESTIN [44] az $n$ izomer közötti $n - 1$ unimolekuláris reakciót vizsgálják zárt homogén rendszerben. Tekintve, hogy a reakciók közötti csatolás itt eleve lehetetlen, ezt a rendszert nem lehet igazi példának tekinteni arra, hogy az RÁRR triviálisan teljesül a nemlineáris tartományban.

Második példájukban a szerzők szintén izomerek közötti monomolekuláris reakciókat vizsgálnak. Nevezetesen a következő reakciókból álló rendszert

$$[M_1] + 2[M_2] \rightleftharpoons [M_3] + 2[M_4]$$
$$[M_1] + 2[M_3] + [M_4] \rightleftharpoons 4[M_2]\,. \tag{18}$$

Kimutatják, hogy a RÁRR nem teljesül a nemlineáris tartományban. Bár ez az eredmény kétségtelen, mégis azt gondoljuk, hogy ebből nem lehet a nemlineáris termodinamika és reakciókinetika inkonzisztenciájára következtetni, mert a (18) rendszer nem elemi lépésekből áll.

A konzisztenciára vonatkozólag a következőkben foglaljuk össze nézetünket.

1. A lineáris Onsager elmélet részletes kifejtése sokkal fontosabb a reakciókinetika szempontjából, mint általában gondolják. Teljesen általánosan tisztázni kell azt, hogy az ORR-k mely feltételek között teljesülnek triviálisan és mely feltételek között reálisan.

2. Wei és Zahner, valamint Oláh, továbbá Bataille, Edelen és Kestin elemzése szerint a reakciósebességek és affinitások, mint feltételezett fluxusok és erők közötti Van Rysselberghe-féle (15) reciprocitási relációkon alapuló nemlineáris termodinamika nem konzisztens a reakciókinetikával. Ez az elemzés azonban vagy túlságosan kvalitatív és speciális esetekre korlátozott (Wei és Zahner; Oláh) vagy kvantitatív, de kémiai szempontból a tárgyalt példák nem jellegzetesek (Bataille, Edelen és Kestin).

Jelen cikkünknek két célja van. Első célja, hogy tisztázzuk azokat a feltételeket, amelyek mellett a reakciókinetikában az ORR-k triviálisan, illetve reálisan teljesülnek. Második célja reális kémiai kinetikai példák vizsgálata abból a szempontból, hogy teljesülnek-e vagy sem a RÁRR-k.

## 1. Kémiai reakciók zárt homogén rendszerekben

Vizsgáljunk egy zárt homogén rendszert, amely összesen $K$ komponensből áll s ezek között a

$$\sum_{k'} \nu_{k'r} M_{k'} \rightleftharpoons \sum_{k''} \nu_{k''r} M_{k''} \quad (r = 1, \ldots, R) \tag{1.1}$$

összesen $R$ számú reakció játszódik le. Ezek az egyenletek írják le a kinetikai rendszer reakcióhálóját. Bennük $\nu_{k'r} > 0$ az $r$ reakció egyenletének bal oldalán szereplő $M_{k'}$ anyagok sztöchiometriai együtthatója és $\nu_{k''r} > 0$ a jobb oldalon szereplő anyagok sztöchiometriai együtthatója ugyanebben a reakcióban. A továbbiakban a bal oldali anyagokat $'$ a jobb oldaliakat pedig $''$ felső indexszel fogjuk jelölni. Ugyanaz az $M_k$ anyag egyetlen reakcióban sem szerepel mind a két oldalon. Egy adott komponens részt vehet egy, két, vagy több reakcióban. Ha a $k$ komponens nem vesz részt az $r$ reakcióban, akkor $\nu_{kr} = 0$. Szokás a reakcióegyenleteket az (1.1) alak helyett a következőképpen is felírni

$$0 = \sum_{k=1}^{K} \nu_{kr} M_k, \text{ ahol } \nu_{kr} = \begin{cases} -\nu_{k'r} < 0 \\ \nu_{k''r} > 0. \end{cases} \tag{1.2}$$

Itt bevezettük a $\{\nu_{kr}\}$ mátrixot.

A balról jobbra végbemenő $r$ reakció sebességének definíciója DE DONDER szerint

$$J_r \equiv \frac{1}{V}\frac{d\xi_r}{dt} = \frac{1}{V}\frac{1}{\nu_{kr}}\frac{d_r n_k}{dt}, \quad (r = 1, \ldots, R). \tag{1.3}$$

amelyben $n_k$ a $k$ komponens mennyisége a rendszerben, $d_r n_k$ e mennyiségnek az $r$ reakció által előidézett változása $dt$ idő alatt. A $J_r$ reakciósebességet az Onsager-féle elméletben általánosított fluxusnak tekintjük, $\xi_r$ az $r$ reakció előrehaladásának a foka, más elnevezéssel De Donder-féle reakciókoordinátája. A $k$ komponens mennyiségének összes változása

$$dn_k = \sum_{r=1}^{R} d_r n_k = \sum_{r=1}^{R} \nu_{kr} d\xi_r, \quad (k = 1, \ldots, K) \tag{1.4}$$

és ennek megfelelően a komponens koncentráció változásának sebessége

$$J_k \equiv \frac{1}{V}\frac{dn_k}{dt} = \sum_{r=1}^{R} \nu_{kr} J_r, \quad (k = 1, \ldots, K). \tag{1.5}$$

Az (1.5) egyenlet kifejezi a kapcsolatot a pozitív $J_r$ reakciósebességek és a közvetlenül mérhető $J_k \geq 0$ mennyiség között.

## 2. Zárt rendszerek termodinamikájának alapegyenletei

A termodinamika első főtétele szerint zárt rendszerben

$$dU = dQ - pdV, \tag{2.1}$$

ahol $dU$ a rendszer belső energiájának a változása, $dQ$ a rendszerrel közölt hő és $-pdV$ a rendszeren a $p$ külső nyomás által végzett munka, feltéve, hogy más munka nem fordul elő. Ha a rendszerben irreverzibilis folyamatok nem játszódnak le, akkor

$$dU = TdS - pdV, \tag{2.2}$$

ahol $T$ a rendszer abszolút hőmérséklete és $dS$ a rendszer entrópiaváltozása. Ha azonban a rendszerben irreverzibilis folyamatok játszódnak le, akkor

$$dU = TdS - pdV - Td_i S, \tag{2.3}$$

ahol $d_iS \geq 0$ az irreverzibilis folyamatokkal járó entrópiaváltozás. Állandó térfogaton és állandó entrópia esetében

$$(dU)_{S,V} = -Td_iS \leq 0 \tag{2.4}$$

a rendszer belső energiájának az a disszipációja, amely velejárója az irreverzibilis folyamatoknak. A (2.3) egyenlettel analóg kifejezéseket nyerhetünk az $F$ szabadenergiára, a $H$ entalpiára és a $G$ szabadentalpiára (más szóval Gibbs-féle potenciálra)

$$dF = -SdT - pdV - Td_iS \tag{2.5}$$

$$dH = TdS + Vdp - Td_iS \tag{2.6}$$

$$dG = -SdT + Vdp - Td_iS\,. \tag{2.7}$$

Ennek megfelelően a különböző kényszerfeltételeknek megfelelően az energiadisszipációra a következő egyenleteket nyerjük

$$(dF)_{T,V} = (dH)_{S,p} = (dG)_{T,p} = -Td_iS \leq 0\,. \tag{2.8}$$

Zárt rendszerben állandó hőmérsékleten és állandó nyomás alatt a $G = G(T, p, n_1, \ldots, n_k)$ szabadentalpia csak az anyagmennyiségek függvénye

$$(dG)_{T,p} = \sum_{k=1}^{K} \mu_k dn_k\,, \tag{2.9}$$

ahol $\mu_k$ a $k$ komponens kémiai potenciálja. Az (1.4), (2.8) és (2.4) egyenletek kombinációjával a

$$d_iS = \begin{cases} -\dfrac{1}{T}\displaystyle\sum_{k=1}^{K} \mu_k dn_k = \sum_{k=1}^{K} X_k dn_k \\ -\dfrac{1}{T}\displaystyle\sum_{k=1}^{K}\sum_{r=1}^{R} \mu_k \nu_{kr} d\xi_r = \dfrac{1}{T}\sum_{r=1}^{R} A_r d\xi_r \end{cases} \tag{2.10}$$

összefüggéseket nyerjük, amelyek az irreverzibilis entrópiavariáció kétféle reprezentációját képezik. Ezekkel két különböző, de egyenértékű módon lehet leírni a jelenségeket a

$$X_k \equiv -\frac{\mu_k}{T}\,(k = 1, \ldots, K)\,, \text{ ill. } A_r \equiv -\sum_{k=1}^{K} \nu_{kr}\mu_k,\ (r = 1, \ldots, R) \tag{2.11}$$

erőkkel. Ismeretes, hogy az $X_k$ erők a „komponens reprezentációhoz", az $A_r$ termodinamikai erők a „reakció-reprezentáció"-hoz tartoznak. A továbbiak-

ban előnyben részesítjük a reakcióreprezentációt, amely különösen alkalmas elvi kérdések vizsgálatánál. Definíciószerűen

$$P \equiv \frac{d_i S}{dt} = -\frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial t}\right)_{p,T} = \sum_{k=1}^{K} J_k X_k = \frac{1}{T}\sum_{r=1}^{R} J_r A_r \geq 0 \qquad (2.12)$$

az időegység alatti entrópia produkció az egész zárt rendszerben s ez a termodinamika második főtétele szerint nem-negatív.

A (2.12) egyenlet általános érvényű függetlenül attól, hogy $J_k$, illetve $J_r$ lineáris vagy nemlineáris függvénye $X_k$-nak, illetve $A_r$-nek, más szóval: függetlenül attól, hogy a konstitutív egyenletek lineárisak, vagy nem lineárisak.

A (2.12) egyenletet csak akkor tudjuk számításokra használni, hogy ha ismerjük a

$$J_r = f_r(A_1, \ldots, A_R); (r = 1, \ldots, R) \qquad (2.13)$$

konstitutív egyenleteket reakcióreprezentációban, vagy a megfelelő konstitutív egyenleteket komponensreprezentációban. A kémiai kinetikában reakciósebességi egyenleteknek, illetve függvényeknek nevezik ezeket a konstitutív egyenleteket. Ezek a függvények homogén függvények, azaz eltűnnek, ha valamennyi affinitás zérus; hiszen ha nincs erő, akkor fluxus sincsen.

A lineáris nemegyensúlyi termodinamikában

$$J_r = \sum_{s=1}^{R} L_{rs} A_s; \ (r = 1, \ldots, R) \qquad (2.14)$$

alakú lineáris konstitutív egyenleteket tételeznek fel a hozzájuk tartozó

$$L_{rs} = L_{sr}; \ (r, s = 1, \ldots, R) \qquad (2.15)$$

alakú Onsager-féle reciprocitási relációkkal együtt. Az $L_{rs}(r, s = 1, \ldots, R)$ együtthatókat lineáris sebességi együtthatóknak (chemical drag coefficients) nevezik.

### 3. A reakciósebességi egyenletek általános alakjai

Legyen az (1.1) kinetikai rendszer minden reakciója egyszerű reakció olyan értelemben, hogy lejátszódása egyetlen paraméterrel (De Donder-féle reakciókoordinátával) jellemezhető. A reakció lehet egyetlen elemi lépés, ha molekuláris szinten a felírt reakcióegyenletnek megfelelően játszódik le. Ebben az esetben a reakciósebességi egyenlet azonos a Guldberg—Waage-féle egyenlettel. Ha például az (1.1) reakció balról jobbra játszódik le, akkor e reakció sebessége

$$J'_r = k'_r \prod_{k'} c_{k'}^{\nu_{k'r}}; \ (r = 1, \ldots, R). \qquad (3.1)$$

Az ellenkező irányú reakció sebessége pedig

$$J_r'' = k_r'' \prod_{k''} c_k^{\nu_{k''r}}; \quad (r = 1, \ldots, R). \tag{3.2}$$

Itt $k_r'$ és $k_r''$ a reverzibilis reakció két irányának megfelelő sebességi állandó. A nettó reakciósebesség

$$J_r = J_r' - J_r'' = k_r' \prod_{k'} c_{k'}^{\nu_{k'r}} - k_r'' \prod_{k''} c_{k''}^{\nu_{k''r}}. \tag{3.3}$$

Hangsúlyozzuk, hogy a (3.3) Guldberg—Waage egyenletek kitevői csak az elemi reakciók esetében azonosak az (1.1) reakcióegyenlet legkisebb egész sztöchiometriai számaival. Vizsgálataink ezekre az esetekre korlátozódnak. A részletes egyensúly elvének megfelelően feltételezzük, hogy termodinamikai egyensúlyban a reverzibilis reakciópárok a két irányban egyenlő sebességgel játszódnak le, a nettó sebesség pedig zérus. Tehát egyensúlyban, amelyet $^e$ felsőindexszel jelölünk

$$J_r^e = J_r'^e - J_r''^e = 0; \quad J_r'^e = J_r''^e \neq 0; \quad (r = 1, \ldots, R). \tag{3.4}$$

Ebből következik, hogy

$$k_r' \prod_{k'} (c_{k'}^e)^{\nu_{k'r}} = k_r'' \prod_{k''} (c_{k''}^e)^{\nu_{k''r}} = J_r^0, \tag{3.5}$$

továbbá, hogy

$$\frac{k_r'}{k_\beta''} = \frac{\prod_{k''} (c_{k''}^e)^{\nu_{k''r}}}{\prod_{k'} (c_{k'}^e)^{\nu_{k'r}}} = K_r; \quad (r = 1, \ldots, R), \tag{3.6}$$

ahol $K_r$ az egyensúlyi állandó, feltéve, hogy a rendszer ideális elegy.

## 4. Sztöchiometriailag függő reakcióhálók

Sztöchiometriailag függőnek nevezünk egy reakcióhálót, ha egy, vagy több reakció egyenletét elő lehet állítani a többi reakcióegyenlet lineáris kombinációja által. Ha a $\{\nu_{kr}\}$ $(k = 1, \ldots, K; r = 1, \ldots, R)$ sztöchiometriai mátrix rangja $\varrho < R$, akkor az összesen $R$ számú reakció közül csak $\varrho$ lineárisan független.

Legyenek a $\varrho$ számú független elemi lépés egyenletei

$$0 = \sum_{k=1}^{K} \nu_{kr'} M_k; \quad (r' = 1, \ldots, \varrho) \tag{4.1}$$

az $R-\varrho$ számú függő elemi lépésekéi pedig

$$0 = \sum_{k=1}^{K} \nu_{kr''} M_k ; \quad (r'' = \varrho + 1, \ldots, R). \tag{4.2}$$

Utóbbiak előállíthatók az előbbiek lineáris kombinációiként a következőképpen

$$\sum_{r'=1}^{\varrho} \beta_{r'r''} \sum_{k=1}^{K} \nu_{kr'} M_k = \sum_{k=1}^{K} \nu_{kr''} M_k ; \quad (r'' = \varrho + 1, \ldots, R), \tag{4.3}$$

ahol a $\beta_{r'r''} \gtrless 0$ lineáris kombinációs együtthatók elemi reakciók esetében egész számok. A (4.3) egyenletből következik, hogy

$$\nu_{kr''} = \sum_{r'=1}^{\varrho} \beta_{r'r''} \nu_{kr'} ; \quad (r'' = \varrho + 1, \ldots, R); \quad (k = 1, \ldots, K). \tag{4.4}$$

A függő reakciók affinitása a (2.11) és (4.4) egyenletek kombinációjával az

$$A_{r''} = -\sum_{k=1}^{K} \nu_{kr''} \mu_k = -\sum_{k=1}^{K} \sum_{r'=1}^{\varrho} \beta_{r'r''} \nu_{kr'} \mu_k = \sum_{r'=1}^{\varrho} \beta_{r'r''} A_{r'} ; \quad (r'' = \varrho + 1, \ldots, R) \tag{4.5}$$

alakban adódik, amelyből az

$$\mathcal{A}_{r''} = e^{\frac{A_{r''}}{RT}} = e^{\sum_{r'=1}^{\varrho} \beta_{r'r''} \frac{A_{r'}}{RT}} = \prod_{r'=1}^{\varrho} A_{r'}^{\beta_{r'r''}} ; \quad (r'' = \varrho + 1, \ldots, R) \tag{4.6}$$

fontos képlet nyerhető, amelyben $A_{r'}$ $(r' = 1, \ldots, \varrho)$ a független, $A_{r''}$ $(r'' = \varrho + 1, \ldots, R)$ pedig a függő affinitásokat jelenti és $\mathcal{A}_{r'} = e^{\frac{A_{r'}}{RT}}$, illetve $\mathcal{A}_{r''} = e^{\frac{A_{r''}}{RT}}$.

A $J_r$ reakciósebességekből úgy nyerhetjük a $J_{r'}^*$ független fluxusokat, hogy az entrópiatermelés invarianciájából indulunk ki, vagyis abból, hogy a transzformáció nem változtatja meg az entrópiatermelés értékét, azaz

$$TP = \sum_{r=1}^{R} J_r A_r = \sum_{r'=1}^{\varrho} J_{r'}^* A_{r'} . \tag{4.7}$$

Ha a (4.5) kifejezést a (4.7) egyenletbe helyettesítjük, akkor a

$$\begin{aligned} TP = \sum_{r=1}^{R} J_r A_r = \sum_{r'=1}^{\varrho} J_{r'} A_{r'} + \sum_{r''=\varrho+1}^{R} J_{r''} A_{rr} = \\ = \sum_{r'=1}^{\varrho} J_{r'} A_{r'} + \sum_{r''=\varrho+1}^{R} J_{r''} \sum_{r'=1}^{\varrho} \beta_{r'r''} A_{r'} = \sum_{r'=1}^{\varrho} \left( J_{r'} + \sum_{r''=\varrho+1}^{R} \beta_{r'r''} J_{r''} \right) A_{r'} \end{aligned} \tag{4.8}$$

levezetéssel a

$$J_{r'}^{*} = J_{r'} + \sum_{r''=\varrho+1}^{R} \beta_{r'r''} J_{r''}; \quad (r' = 1, \ldots, \varrho) \tag{4.9}$$

transzformációt nyerjük a független fluxusok előállítására. Megjegyezzük, hogy a $J_{r'}^{*}$ fluxusok nem reakciósebességek, hanem a (4.9) egyenlettel definiált függvények. A független reakciókoordináták $d\xi_{r}^{*}$ variációja hasonlóképpen

$$d\xi_{r'}^{*} = d\xi_{r'} + \sum_{r''=\varrho+1}^{R} \beta_{r'r''} d\xi_{r''}; \quad (r' = 1, \ldots, \varrho). \tag{4.10}$$

Könnyű kifejezni az anyagmennyiségek $dn_k$ variációját a sztöchiometriailag független reakciókoordináták $d\xi_{r'}$ variációjának függvényeként, hiszen

$$\sum_{r'=1}^{\varrho} \nu_{kr'} d\xi_{r'}^{*} = \sum_{r'=1}^{\varrho} \nu_{kr'} d\xi_{r'} + \sum_{r'=1}^{\varrho} \nu_{kr'} \sum_{r''=\varrho+1}^{R} \beta_{r'r''} d\xi_{r''} =$$

$$= \sum_{r'=1}^{\varrho} \nu_{kr'} d\xi_{r'} + \sum_{r''=\varrho+1}^{R} \sum_{r'=1}^{\varrho} \beta_{r'r''} \nu_{kr'} d\xi_{r''} =$$

$$= \sum_{r'=1}^{\varrho} \nu_{kr'} d\xi_{r'} + \sum_{r''=\varrho+1}^{R} \nu_{kr''} d\xi_{r''} = \sum_{r=1}^{R} \nu_{kr} d\xi_{r} = dn_k. \tag{4.11}$$

Ebben a levezetésben az (1.4), (4.4) és (4.10) egyenleteket használtuk fel és a

$$dn_k = \sum_{r'=1}^{\varrho} \nu_{kr'} d\xi_{r'}^{*} = \sum_{r=1}^{R} \nu_{kr} d\xi_{r} \tag{4.12}$$

végeredményt kaptuk, amelynek értelmében a $dn_k$ variációk invariánsok a sztöchiometriailag függő reakciórendszernek a vele egyenértékű független rendszerre való transzformációjánál.

## 5. Elemi lépésekből álló sztöchiometriailag független kinetikai rendszerek nemlineáris konstitutív egyenletei

Ebben a pontban levezetjük a sztöchiometriailag független kinetikai rendszerek nemlineáris fenomenológiai egyenleteit, vagyis azt, hogy milyen $J_r = J_r(A_1, \ldots, A_R)$ függvényei a $J_r$ reakciósebességek $(r = 1, \ldots, R)$ az $A_1, \ldots, A_R$ affinitásoknak. Elemi lépésekből álló reakcióhálókra korlátozódunk, vagyis olyanokra, amelyekben — valamennyi reakció esetében — a Guldberg—Waage egyenlet kitevői azonosak a legkisebb egész sztöchiometriai

számokkal. További korlátozásként a számításokat csak ideális elegyekre végezzük el, amelyeknél a $k$ anyag kémiai potenciálja az elegyben

$$\mu_k = \mu_k^{\ominus} + RT \ln (c_k/c^{\ominus}) . \tag{5.1}$$

Itt $\mu_k^{\ominus}$ a $k$ anyag kémiai potenciálja a tetszés szerint kiválasztott $c^{\ominus}$ koncentrációnak megfelelő vonatkozási állapotban, az elegyével megegyező nyomáson és hőmérsékleten;

$$c_k = V^{-1} n_k \tag{5.2}$$

a $k$ anyag koncentrációja az elegyben és $V$ az elegy térfogata. Az említett feltételek mellett az (1.1) $r$-edik reakciójának az affinitása

$$\begin{aligned} A_r = -\sum_{k=1}^{K} \nu_{kr}\mu_k = -\sum_{k=1}^{K} \nu_{kr}\mu_k^{\ominus} + RT \ln \prod_{k=1}^{K} (c^{\ominus})^{\nu_{kr}} - RT \ln \prod_{k=1}^{K} c_k^{\nu_{kr}} = \\ = -\sum_{k=1}^{K} \nu_{kr}\mu_k^{\ominus} + RT \ln \prod_{k=1}^{K} (c^{\ominus})^{\nu_{kr}} - RT \ln \prod_{k'} c_{k'}^{-\nu_{k'r}} - RT \ln \prod_{k''} c_{k''}^{\nu_{k''r}} . \end{aligned} \tag{5.3}$$

Ebben az egyenletben a jobb oldal első két tagja

$$-\sum_{k=1}^{K} \nu_{kr}\mu_k^{\ominus} + RT \ln \prod_{k=1}^{K} (c^{\ominus})^{\nu_{kr}} = RT \ln \prod_{k''} (c_{k''}^{e})^{\nu_{k''r}} - RT \ln \prod_{k'} (c_{k'}^{e})^{\nu_{k'r}}, \tag{5.4}$$

mert egyensúlyban $A_r = 0$. A koncentrációk egyensúlyi értékeit $e$ felső indexszel jelöltük. Az (5.2)—(5.4) egyenletek kombinációjával az $A_r$ affinitásból leszármaztatott

$$\mathcal{A}_r = \exp (A_r/RT)$$

függvényre a következő kifejezést nyerjük

$$\mathcal{A}_r = \frac{\left(\frac{V}{V^e}\right)^{-\Sigma\nu_{k'r}} \prod_{k'} \left(\frac{n_{k'}}{n_{k'}^e}\right)^{\nu_{k'r}}}{\left(\frac{V}{V^e}\right)^{-\Sigma\nu_{k''r}} \prod_{k'} \left(\frac{n_{k''}}{n_{k''}^e}\right)^{\nu_{k''r}}}, \tag{5.6}$$

amelyben $V^e$ az elegy térfogata egyensúlyban, $n_{k'}^e$ és $n_{k''}^e$ pedig a komponensek mennyisége ugyancsak egyensúlyban.

Az $\mathcal{A}_r$ függvények az

$$\mathcal{A}_r = \prod_{k=1}^{K} \lambda_k^{\nu_{kr}} \tag{5.7}$$

kapcsolatban állanak a

$$\lambda_k = \exp(\mu_k/RT), \quad (k = 1, \ldots, k) \tag{5.8}$$

abszolút aktivitásokkal.

Az (5.6) egyenletben a

$$\frac{\left(\frac{V}{V^e}\right)^{-\Sigma\nu_{k'r}}}{\left(\frac{V}{V^e}\right)^{-\Sigma\nu_{k''r}}} = \left(\frac{V}{V^e}\right)^{\Sigma\nu_{k''r}-\Sigma\nu_{k'r}} \tag{5.9}$$

tényező az (1.1) reakcióban bekövetkező molekulaszám-változással és azzal a különbséggel kapcsolatos, amely az elegy $V^e$ egyensúlyi térfogata és a nem-egyensúlyi $n_1, \ldots, n_k$ mennyiségekkel (és természetesen a $p$ nyomással és $T$ hőmérséklettel) jellemzett állapotban betöltött $V$ térfogata között fennáll, állandó nyomáson és hőmérsékleten. Az egyensúlyi és az adott nem-egyensúlyi állapot közötti eltérést állandó hőmérsékleten és állandó nyomás alatt jellemezhetjük a

$$\Delta n_k = n_k - n_k^e, \quad (k = 1, \ldots, K^*) \tag{5.10}$$

mennyiségekkel. Ezt a jellemzést komponens-reprezentációban való jellemzésnek nevezik.

A gáztörvényből az (5.10) egyenlet figyelembevételével következik, hogy ideálisgáz-állapotú elegy esetében, állandó hőmérsékleten és állandó nyomás alatt

$$\frac{V}{V^e} = \frac{\sum_{k=1}^{K} n_k}{\sum_{k=1}^{K} n_k^e} = 1 + \frac{\sum_{k=1}^{K} \Delta n_k}{n^e}, \tag{5.11}$$

ahol

$$n^e = \sum_{k=1}^{K} n_k^e \tag{5.12}$$

a komponensek összes mennyisége az egyensúlyi elegyben.

(5.10) és (5.11) behelyettesítésével az (5.6) egyenlet a következő alakot ölti

$$\mathfrak{R}_r(\Delta n_1, \ldots, \Delta n_K) = \frac{\left(1 + \frac{\sum_{k=1}^{K} \Delta n_k}{n^e}\right)^{-\Sigma\nu_{k'r}} \prod_{k'} \left(1 + \frac{\Delta n_{k'}}{n_{k'}^e}\right)^{\nu_{k'r}}}{\left(1 + \frac{\sum_{k=1}^{K} \Delta n_k}{n^e}\right)^{-\Sigma\nu_{k''r}} \prod_{k''} \left(1 + \frac{\Delta n_{k''}}{n_{k''}^e}\right)^{\nu_{k''r}}}, (r=1,\ldots,R). \tag{5.13}$$

Ez az $\mathcal{R}_r$ függvény kifejezése komponens-reprezentációban. Az (5.13) egyenlet jobb oldalán a számláló második tényezőjében a szorzatképzés kiterjed az $r$ reakció bal oldali anyagaira, a nevező második tényezőjében pedig az $r$ reakció jobb oldali anyagaira.

Az $\mathcal{R}_r$ függvényt kifejezhetjük reakció-reprezentációban is. Az egyensúlytól eltérő pillanatnyi állapotot ugyanis ugyancsak állandó hőmérsékleten és állandó nyomás alatt nemcsak a $\Delta n_k$ $(k = 1, \ldots, K)$ mennyiségekkel jellemezhetjük, hanem a $\xi_r$ reakció előrehaladási fokoknak az egyensúlyi értékektől való

$$\Delta\xi_r = \xi_r - \xi_r^e, \ (r = 1, \ldots, R) \tag{5.14}$$

eltérésével is. Ezt a jellemzést reakció reprezentációban való jellemzésnek nevezik. A $\xi_r^e$ és $n_k^e$ értékek természetesen nemcsak az egyensúlyi állandóval kapcsolatosak, hanem függenek a kiindulási elegy összetételétől is. A $\xi_r$ értelmezési tartományát pedig úgy definiáljuk, hogy $\Delta\xi_r > 0$, ha az (1.1) reakció balról jobbra játszódik le, ellenkező esetben pedig $\Delta\xi_r < 0$. Az első esetben „balra", a második esetben „jobbra" vagyunk az egyensúlytól.

A kétféle jellemzés változói között, (1.4)-nek megfelelően, a

$$\Delta n_k = \sum_{r=1}^{R} \nu_{kr}\Delta\xi_r; \ (k = 1, \ldots, K) \tag{5.15}$$

relációk érvényesek. Ezek behelyettesítésével (5.13)-ból megkapjuk az $\mathcal{R}_r$ függvényeket reakcióreprezentációban:

$$\mathcal{R}_r = \frac{u_r'(\Delta\xi_1, \ldots, \Delta\xi_R)}{u_r''(\Delta\xi_1 \ldots, \Delta\xi_R)}, \ (r = 1, \ldots, R), \tag{5.16}$$

amelyben

$$u_r'(\Delta\xi_1 \ldots, \Delta\xi_R) = \left(1 + \frac{\sum_{k=1}^{K}\sum_{r=1}^{R}\nu_{kr}\Delta\xi_r}{n^e}\right)^{-\Sigma\nu_{k'r}} \prod_{k'}\left(1 + \frac{\sum_{r=1}^{R}\nu_{k'r}\Delta\xi_r}{n_{k'}^e}\right)^{\nu_{k'r}} \tag{5,17}$$

és

$$u_r''(\Delta\xi_1 \ldots, \Delta\xi_R) = \left(1 + \frac{\sum_{k=1}^{K}\sum_{r=1}^{R}\nu_{kr}\Delta\xi_r}{n^e}\right)^{-\Sigma\nu_{k''r}} \prod_{k''}\left(1 + \frac{\sum_{r=1}^{R}\nu_{k''r}\Delta\xi_r}{n_{k''}^e}\right)^{\nu_{k''r}}. \tag{5.18}$$

A jobb oldal második tényezőjében az összegezést (5.17)-ben az $r$ reakció bal oldali, (5.18)-ben az $r$ reakció jobb oldali anyagaira kell elvégezni, figyelembevéve, hogy ugyanaz az anyag több reakcióban is részt vehet akár eltűnő, akár keletkező anyagként. Egy adott anyag tehát azáltal van kiválasztva, hogy pl. az $r$ reakcióban bal oldalon szerepel. Az összegezésben azonban részt vesz más

reakciók vonatkozásában is. Ebből láthatjuk, hogy ideális gázelegyben állandó nyomás alatt és állandó hőmérsékleten lejátszódó elemi reakciók esetében az $\mathcal{A}_r$ függvények, tehát az $A_r$ affinitások is, csak a $\Delta\xi_r$ $(r = 1, \ldots, R)$ változók függvénye s ez a függvény a $\Delta\xi_r$ változókon kívül csak az egyensúlyi összetételre jellemző $n_k^e$ mennyiségeket tartalmazza.

Az $R$ egyenletből álló (5.16) algebrai egyenletrendszer az ugyancsak $R$ számú $\Delta\xi_r$-ekre megoldható. E megoldással nyerhetők a

$$\Delta\xi_r = f_r(\mathcal{A}_1, \ldots, \mathcal{A}_R) = \varphi_r(A_1, \ldots, A_R); \; (r = 1, \ldots, R) \tag{5.19}$$

függvények. Ha pedig ezeket az (5.17) és (5.18) egyenletekbe behelyettesítjük, akkor az

$$u_r' = u_r'(A_1, \ldots, A_R); \; (r = 1, \ldots, R) \tag{5.20}$$

és

$$u_r'' = u_r''(A_1, \ldots, A_R); \; (r = 1, \ldots, R) \tag{5.21}$$

függvényeket kapjuk, amelyeket — mint látni fogjuk — a konstitutív egyenletek felállítására felhasználhatunk.

A konstitutív egyenletek felállításához a reakciósebességek egyenletének Guldberg—Waage-féle alakjából indulunk ki. A levezetés érvényességét, ezt ismételten hangsúlyozzuk, olyan rendszerekre korlátozzuk, amelyekben a reakcióháló kizárólag elemi lépésekből áll, tehát a Guldberg—Waage egyenletek kitevői azonosak a reakcióegyenletek legkisebb egész sztöchiometriai számaival. Ilyen esetekben az $r$ reakció sebessége

$$J_r = V^{-1}\frac{d\xi_r}{dt} = k_r' \prod_{k'} c_{k'}^{\nu_{k'r}} - k_r'' \prod_{k''} c_{k''}^{\nu_{k''r}}, \tag{5.22}$$

ahol $k_r'$ a balról jobbra, $k_r''$ a jobbról balra irányuló reakció szokásos sebességi állandója. A jobb oldal mindkét tagjából kiemelve az ellentétes irányban lejátszódó reakciópárok egyensúlyban egymással egyenlő

$$J_r^0 = k_r' \prod_{k'} (c_{k'}^e)^{\nu_{k'r}} = k_r'' \prod (c_{r''}^e)^{\nu_{k''r}}; \; (r = 1, \ldots, R) \tag{5.23}$$

sebességét, a

$$J_r = J_r^0\left[\prod_{k'}\left(\frac{c_{k'}}{c_{k'}^e}\right)^{\nu_{k'r}} - \prod_{k''}\left(\frac{c_{k''}}{c_{k''}^e}\right)^{\nu_{k''r}}\right]; \; (r = 1, \ldots, R) \tag{5.24}$$

egyenleteket nyerjük. Ez, az (5.2), (5.10), (5.11) és (5.15) egyenlet behelyettesítésével,

$$J_r = J_r^0[u_r'(\Delta\xi_1, \ldots, \Delta\xi_R) - u_r''(\Delta\xi_1, \ldots, \Delta\xi_R)]; \; (r = 1, \ldots, R) \tag{5.25}$$

alakba vihető át, ahol $u_r'$ és $u_r''$ az (5.17) és (5.18) egyenlettel definiált függvények. Végül, ha (5.16)-ból $u_r'$-t kifejezzük és (5.25)-be helyettesítjük és az (5.20), (5.21) és (5.5) összefüggéseket is felhasználjuk, akkor a

$$J_r = J_r^0 \left(e^{\frac{A_r}{RT}} - 1\right) u_r''(A_1, \ldots, A_R); \quad (r = 1, \ldots, R) \tag{5.26}$$

nemlineáris konstitutív egyenleteket kapjuk. Ismételjük, hogy az (5.26) konstitutív egyenletek, amelyek megadják a $J_r$ reakciósebességeket mint az $A_1, \ldots, A_R$ affinitások függvényét, akkor érvényesek, ha a reakcióelegy ideális gáz és benne állandó nyomáson és hőmérsékleten olyan elemi reakciók játszódnak le, amelyeket az (1.1) egyenlet ír le.

Az (5.26)-tal azonos egyenletre lehet akkor is jutni, ha folyadék-elegy esetében a molekulaszám változással kapcsolatos tényezőket közelítésként egységnyinek vesszük, tehát a molekulaszám változással járó térfogatváltozást, amely híg oldatoknál mindenesetre csekély mértékű, elhanyagoljuk.

Az (5.26) konstitutív egyenletben az $r$ reakció sebessége három tényező szorzataként van előállítva. Az első tényező $J_r^0$, amely az (5.23) egyenlettel van definiálva és amely csak a hőmérsékletnek, a nyomásnak és az egyensúlyi összetételnek a függvénye, de nem függ az affinitásoktól. A második tényező, $\mathcal{R}_r - 1 = \exp(A_r/RT) - 1$, állandó hőmérsékleten csak az $r$ reakció affinitásától függ. A harmadik tényező, $u_r''$, valamennyi affinitás függvénye.

Visszatérve az (5.16) algebrai egyenletrendszer megoldására, ezek az egyenletek unimolekuláris reakciók esetében és ha a reakciók nem járnak molekulaszámváltozással, lineáris egyenletrendszert alkotnak, amely általában egyszerűen megoldható, ha létezik megoldása. Még másodfokú algebrai egyenletrendszert (bimolekuláris reakicók) is könnyen meg tudunk oldani. Ezeknek azonban több gyökük van, amelyek közül ki kell választani a fizikai értelemmel bírót, például azon az alapon, hogy egyensúlyban valamennyi $\Delta\xi_r$-nek el kell tűnnie. Természetesen nehézségekkel jár a megoldás, ha az (5.16) egyenletek között harmadfokúak, vagy még magasabb fokúak is vannak. Ez azonban ritka eset.

## 6. Onsager-féle reciprocitási relációk érvényessége

a) Sztöchiometriailag független rendszerek

Sztöchiometriailag független kinetikai rendszerek esetében az (1.1) reakcióegyenletek lineárisan függetlenek, vagyis egyiket sem lehet előállítani a többiek lineáris kombinációjaként. Ennek megfelelően az $A_r (r = 1, \ldots, R)$ és $\Delta\xi_r$; $(r = 1, \ldots, R)$ változók is lineárisan függetlenek.

Az (5.26) reakciósebességi függvények Taylor-féle sorbafejtésével és az elsőnél magasabb fokú tagok elhanyagolásával a

$$J_r = \sum_{s=1}^{R} L_{rs} A_s ; \; (r = 1, \ldots, R) \tag{6.1}$$

homogén lineáris egyenleteket nyerjük. A homogenitás annak a következménye, hogy a reakciósebességek egyensúlyban az affinitásokkal együtt eltűnnek. Az $L_{rs}$ együtthatók a parciális deriváltak egyensúlyi értékével egyenlők, azaz

$$L_{rs} = \left( \frac{\partial J_r}{\partial A_s} \right)_e ; \; (r, s = 1, \ldots, R) , \tag{6.2}$$

ahol az $e$ alsó index az egyensúlyra utal.

Az Onsager-féle reciprocitási relációk azt fejezik ki, hogy $L_{rs} = L_{sr}$; $(r, s = 1, \ldots, R)$, vagyis

$$\left( \frac{\partial J_r}{\partial A_s} \right)_e = \left( \frac{\partial J_s}{\partial A_r} \right)_e ; \; (r, s = 1, \ldots, R) . \tag{6.3}$$

Ebben a pontban kimutatjuk, hogy ezek a relációk sztöchiometriailag független kinetikai rendszerek esetében triviálisan kielégülnek, ha a Guldberg—Waage-féle kinetikai egyenletekkel egyenértékű (5.26) konstitutív egyenletek érvényesek.

A bizonyításnál éppen az utóbbiakból indulunk ki, amelyek $A_s$ szerinti parciális differenciálása a

$$\frac{\partial J_r}{\partial A_s} = \frac{d\mathcal{A}_s}{dA_s} J_r^0 \left[ \delta_{rs} u_r'' + (\mathcal{A}_r - 1) \frac{\partial u_r''}{\partial \mathcal{A}_s} \right] \tag{6.4}$$

egyenletre vezet. Ebben $\delta_{rs}$ a Kronecker szimbólum, vagyis $\delta_{rs} = 0$, ha $r \neq s$ és $\delta_{rr} = 1$; $(r, s = 1, \ldots, R)$. Egyensúlyban

$$(u_r'')_e = \mathcal{A}_r^e = 1 , \tag{6.5}$$

továbbá

$$\left( \frac{d\mathcal{A}_s}{dA_s} \right)_e = \left( \frac{\exp \frac{A_s}{RT}}{RT} \right)_e = \frac{1}{RT} . \tag{6.6}$$

A végeredmény tehát

$$\left( \frac{\partial J_r}{\partial A_s} \right)_e = \frac{J_r^0}{RT} \delta_{rs} ; \; (r, s = 1, \ldots, R) . \tag{6.7}$$

Ezért a következő tételt lehet felállítani.

*I. tétel: Minden sztöchiometriailag független reakcióháló esetében a konstitutív egyenletek lineáris tartományában az Onsager-féle reciprocitási relációk triviális módon teljesülnek*, azaz

$$\left(\frac{\partial J_r}{\partial A_s}\right)_e = \left(\frac{\partial J_s}{\partial A_r}\right)_e = 0; \quad (r, s = 1, \ldots, R; r \neq s)\,. \tag{6.8}$$

Más szóval lineáris közelítésben a kémiai vezetési együtthatók mátrixa

$$L_{rs} = \frac{1}{RT}\begin{pmatrix} J_1^0 & 0 & 0 & \ldots & 0 \\ 0 & J_2^0 & 0 & \ldots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & & J_R^0 \end{pmatrix} \tag{6.9}$$

alakú, tehát diagonális mátrix.

b) Sztöchiometriailag függő rendszerek

Sztöchiometriailag függő kinetikai rendszerek esetében a független, illetve a függő reakciókat a (4.1), illetve a (4.2) egyenletekkel definiáljuk. A (4.12) egyenletekből látjuk, hogy

$$\Delta n_k = \sum_{r=1}^{R} \nu_{kr} \Delta\xi_r = \sum_{r'=1}^{\varrho} \nu_{kr'} \Delta\xi_{r'}^*; \quad (k = 1, \ldots, K), \tag{6.10}$$

ahol $\Delta n_k$, $\Delta\xi_r$, illetve $\Delta\xi_{r'}^*$, az egyensúlytól való eltérés jellemzése komponensreprezentációban, reakcióreprezentációban, illetve független-reakció-reprezentációban.

Ha a (6.10) relációkat az (5.13) egyenletek közül az első $\varrho$ egyenletbe helyettesítjük, akkor a független $\mathcal{A}_{r'}$ függvényeket a következő alakban nyerjük

$$\mathcal{A}_{r'}(\Delta\xi_1^*, \ldots, \Delta\xi_\varrho^*) = \frac{\left(1 + \dfrac{\sum_{k=1}^{K}\sum_{r=1}^{R} \nu_{kr}\Delta\xi_r^*}{n^e}\right)^{-\Sigma\nu_{k'r}} \prod_{k'} \left(1 + \dfrac{\sum_{r=1}^{\varrho} \nu_{k'r}\Delta\xi_r^*}{n_{k'}^e}\right)^{\nu_{k'r}}}{\left(1 + \dfrac{\sum_{k=1}^{K}\sum_{r=1}^{R} \nu_{kr}\Delta\xi_r^*}{n^e}\right)^{-\Sigma\nu_{k''r}} \prod_{k''} \left(1 + \dfrac{\sum_{r=1}^{\varrho} \nu_{k''r}\Delta\xi_r^*}{n_{k''}^e}\right)^{\nu_{k''r}}} \quad (r = 1, \ldots, \varrho). \tag{6.11}$$

Ezek $\varrho$ számú egyenletet képeznek az ugyancsak $\varrho$ számú ismeretlen $\Delta\xi_1^*, \ldots, \Delta\xi_\varrho^*$ változóra.

A (6.11) algebrai egyenletrendszer megoldása a

$$\Delta\xi_{r'}^* = f_{r'}^*(\mathcal{A}_1, \ldots, \mathcal{A}_\varrho); \quad (r' = 1, \ldots, \varrho) \tag{6.12}$$

függvényeket, illetve az (5.5) definíciósegyenletek behelyettesítése után a

$$\Delta\xi^*_{r'} = F^*_{r'}(A_1, \ldots, A_\varrho);\ (r' = 1, \ldots, \varrho) \tag{6.13}$$

függvényeket eredményezi. Ha most a (6.10) egyenletet az (5.13) egyenlet nevezőjébe helyettesítjük, akkor az $u''_r$; $(r = 1, \ldots, R)$ függvényeket mint a független $\Delta\xi^*_{r'}$; $(r' = 1, \ldots, \varrho)$ változók függvényeit nyerjük, (5.18) helyett. Ha pedig a nyert függvényekbe behelyettesítjük a (6.13) függvényeket, akkor végeredményként olyan függvényeket kapunk, ahol az $u''_r$-k kizárólag a független affinitások függvényei, azaz

$$u''_r = u''_r(A_1, \ldots, A_\varrho);\ (r = 1, \ldots, R). \tag{6.14}$$

Ezeknek az $u''_r$ függvényeknek a száma nyilvánvalóan $R$.

Az (5.26) és (6.14) egyenletek kombinációjával kapjuk a

$$J_r = J^0_r\left(e^{\frac{Ar}{RT}} - 1\right)u''_r(A_1, \ldots, A_\varrho);\ (r = 1, \ldots, R) \tag{6.15}$$

konstitutív egyenleteket, amelyek az (5.26) egyenletekkel analógok, azzal a különbséggel, hogy a (6.15) egyenletben az $u''_r$ függvények nem függenek a kiküszöbölt $A_{\varrho+1}, \ldots, A_R$ függő affinitásoktól.

A (6.15) egyenleteknek a (4.9) egyenletekbe való behelyettesítése a független fluxusokat adja

$$J^*_{r'} = J^0_{r'}\left(e^{\frac{A_{r'}}{RT}} - 1\right)u''_{r'} + \sum_{r''=\varrho+1}^{R} \beta_{r'r''}J^0_{r''}\left(e^{\frac{A_{r''}}{RT}} - 1\right)u''_{r''};\ (r' = 1, \ldots, \varrho), \tag{6.16}$$

illetve (4.6) figyelembevételével

$$J^*_{r'} = J^0_{r'}\left(e^{\frac{A_{r'}}{RT}} - 1\right)u''_{r'} + \sum_{r''=\varrho+1}^{R} \beta_{r'r''}J^0_{r''}\left(e^{\sum_{r'=1}^{\varrho}\beta_{r''r'}\frac{A_{r'}}{RT}} - 1\right)u''_{r''};\ (r' = 1, \ldots, \varrho) \tag{6.17}$$

alakban. Ennek $A_s$ szerinti parciális differenciálása a

$$\frac{\partial J^*_{r'}}{\partial A_s} = \frac{\exp\frac{A_s}{RT}}{RT}\left\{J^0_{r'}\left[\delta_{r's}u''_{r''} + (\mathcal{R}_{r'} - 1)\frac{\partial u''_{r'}}{\partial \mathcal{R}_s}\right] + \sum_{r''=\varrho+1}^{R}\frac{\beta_{r'r''}\beta_{sr''}}{\mathcal{R}_s}J^0_{r''}\prod_{r'=1}^{\varrho}\mathcal{R}_{r''}^{\beta_{r''r'}}u''_{r''} + \right.$$

$$\left. + \sum_{r''=\varrho+1}^{R}\beta_{r'r''}J^0_{r''}\left(\prod_{r'=1}^{\varrho}\mathcal{R}_r^{\beta_{r'r''}} - 1\right)\frac{\partial u''_{r''}}{\partial \mathcal{R}_s}\right\};\ (r' = 1, \ldots, \varrho) \tag{6.18}$$

egyenletre vezet, amelynek egyensúlyi értéke

$$\left(\frac{\partial J^*_{r'}}{\partial A_s}\right)_e = \frac{1}{RT}\left(\delta_{r's}J^0_{r'} + \sum_{r''=\varrho+1}^{R}\beta_{r'r''}\beta_{sr''}J^0_{r''}\right);\ (r', s = 1, \ldots, \varrho) \qquad (6.19)$$

hiszen egyensúlyban

$$(u''_{r'})_e = (u''_{r''})_e = (\mathcal{A}_{r'})_e = \left(\prod_{r'=1}^{\varrho}\mathcal{A}_r^{\beta_{r'r''}}\right)_e = \left(\exp\frac{A_s}{RT}\right)_e = 1\,. \qquad (6.20)$$

Végül (6.19)-ből látható, hogy

$$\left(\frac{\partial J^*_{r'}}{\partial A_s}\right)_e = \left(\frac{\partial J^*_s}{\partial A_{r'}}\right)_e \neq 0;\ (r', s = 1, \ldots, \varrho)\,, \qquad (6.21)$$

mert (6.19) jobb oldalán a második tag szimmetrikus $r'$-re és $s$-re. A fentiek alapján a következő tételt lehet felállítani.

*II. tétel: Minden sztöchiometriailag függő reakcióháló esetében a sztöchiometriailag egyenértékű független lineáris konstitutív egyenleteknél az Onsager-féle reciprocitási relációk reálisan teljesülnek.* A (6.20) egyenletekből következik, hogy a kémiai vezetési együtthatók mátrixa lineáris közelítésben

$$L_{rs} = \begin{pmatrix} J^0_1 + \Sigma\beta^2_{1r''}J^0_{r''} & \Sigma\beta_{1r''}\beta_{2r''}J^0_{r''} & \ldots & \Sigma\beta_{1r''}\beta_{\varrho r''}J^0_{r''} \\ \Sigma\beta_{2r''}\beta_{1r''}J^0_{r''} & J^0_2 + \Sigma\beta^2_{2r''}J^0_{r''} & & \Sigma\beta_{2r''}\beta_{\varrho r''}J^0_{r''} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \Sigma\beta_{\varrho r''}\beta_{1r''}J^0_{r''} & \Sigma\beta_{\varrho r''}\beta_{2r''}J^0_{r''} & & J^0_\varrho + \Sigma\beta^2_{\varrho r''}J^0_{r''} \end{pmatrix} \qquad (6.22)$$

s ez a mátrix szimmetrikus.

Az I. és II. tételt úgy lehet összegezni, hogy az Onsager-féle reciprocitási relációk mind a sztöchiometriailag független, mind a sztöchiometriailag függő kinetikai rendszerek esetében teljesülnek, feltéve, hogy a háló egyes lépései elemi megfordítható reakciók. Független rendszerek esetében az Onsager-féle reciprocitási relációk triviálisan teljesülnek, függő rendszerek esetében pedig — a sztöchiometriailag egyenértékű független lineáris konstitutív egyenletekre vonatkozóan — reálisan teljesülnek.

## 7. Példák

### a) *Az* $M_1 \rightleftarrows M_2$; $M_3 \rightleftarrows M_4$ *kinetikai rendszer*

Ebben a rendszerben két reakció játszódik le, amelyeknek reakcióegyenlete

$$0 = -M_1 + M_2 \quad \text{és} \quad 0 = -M_3 + M_4\,. \qquad (7.1)$$

Az első reakcióban résztvevő komponensek nem vesznek részt a második reakcióban és az utóbbiban részt vevők nem vesznek részt az elsőben. Az ilyen reakciókat szeparáltaknak szokták nevezni. A rendszer sztöchiometriai mátrixa

$$\nu_{kr} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 1 & 0 \\ 0 & -1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{7.2}$$

másodrangú mátrix, tehát a két reakció sztöchiometriailag független. A mátrix rangja ugyanis egyenlő a sztöchiometriailag független reakciók számával, míg a szeparáltság abban nyilvánul meg, hogy a mátrix minden sorában csak egy nemzérus elem van. A rendszerre vonatkozóan két-két egyenletet írhatunk fel az (5.13) és (5.16) egyenletek mintájára.

$$e^{\frac{A_1}{RT}} = \mathcal{K}_1 = \frac{1 + \dfrac{\Delta n_1}{n_1^e}}{1 + \dfrac{\Delta n_2}{n_2^e}}; \quad e^{\frac{A_2}{RT}} = \mathcal{K}_2 = \frac{1 + \dfrac{\Delta n_3}{n_3^e}}{1 + \dfrac{\Delta n_4}{n_4^e}} \tag{7.3}$$

és

$$\mathcal{K}_1 = \frac{1 - \dfrac{\Delta \xi_1}{n_1^e}}{1 + \dfrac{\Delta \xi_1}{n_2^e}}; \quad \mathcal{K}_2 = \frac{1 - \dfrac{\Delta \xi_2}{n_3^e}}{1 + \dfrac{\Delta \xi_2}{n_4^e}}. \tag{7.4}$$

A (7.3) és (7.4) egyenlet azért ilyen egyszerű, mert egyik reakcióban sincs molekulaszámváltozás és így

$$\Delta n_1 + \Delta n_2 = 0; \; \Delta n_3 + \Delta n_4 = 0; \; \sum_{k=1}^{4} \sum_{r=1}^{2} \nu_{kr} \Delta \xi_r = 0.$$

A (7.4) két-ismeretlenes egyenletrendszer megoldása

$$\Delta \xi_1 = n_1^e n_2^e \frac{1 - e^{\frac{A_1}{RT}}}{n_2^e + n_1^e e^{\frac{A_1}{RT}}}; \quad \Delta \xi_2 = n_3^e n_4^e \frac{1 - e^{\frac{A_2}{RT}}}{n_4^e + n_3^e e^{\frac{A_2}{RT}}}. \tag{7.5}$$

Egyensúlyban $A_1^e = A_2^e = 0$ és (7.5) szerint $\Delta \xi_1 = \Delta \xi_2 = 0$.

Ha a (7.5) egyenleteket behelyettesítjük a rendszernek megfelelő (5.25) típusú egyenletekbe, akkor

$$J_1 = J_1^0\left[1 - \frac{\Delta\xi_1}{n_1^e} - \left(1 + \frac{\Delta\xi_1}{n_2^e}\right)\right] = -J_1^0(n_1^e + n_2^e)\frac{1 - e^{\frac{A_1}{RT}}}{n_2^e + n_1^e e^{\frac{A_1}{RT}}} \tag{7.6}$$

$$J_2 = J_2^0\left[1 - \frac{\Delta\xi_2}{n_3^e} - \left(1 + \frac{\Delta\xi_2}{n_4^e}\right)\right] = -J_2^0(n_3^e + n_4^e)\frac{1 - e^{\frac{A_2}{RT}}}{n_4^e + n_3^e e^{\frac{A_2}{RT}}} \tag{7.7}$$

alakban megkapjuk az egzakt nemlineáris konstitutív egyenleteket. Itt is figyelembe vettük, hogy egyik reakció sem jár a molekulaszám megváltozásával. A *c)* példában tárgyalunk olyan esetet, amelyben az egyik reakció a molekulaszám megváltozásával jár.

Ezekből a lineáris Onsager-féle elmélet vezetési együtthatóit úgy nyerjük, hogy az $A_1$ és $A_2$ szerinti parciális deriváltak egyensúlyi értékét vesszük vagyis

$$L_{11} = \left(\frac{\partial J_1}{\partial A_1}\right)_e = \frac{J_1^0}{RT}; \quad L_{22} = \left(\frac{\partial J_2}{\partial A_2}\right)_e = \frac{J_2^0}{RT}$$
$$L_{12} = \left(\frac{\partial J_1}{\partial A_2}\right)_e = 0 = \left(\frac{\partial J_2}{\partial A_1}\right)_e = L_{21}. \tag{7.8}$$

Tehát látjuk, hogy I. tételünknek megfelelően az Onsager-féle reciprocitási reláció triviálisan teljesül.

Ennek a példának a speciális esetében a Van Rysselberghe-féle

$$\frac{\partial J_1}{\partial A_2} = \frac{\partial J_2}{\partial A_1} \tag{7.9}$$

általánosított reciprocitási reláció is teljesül (triviálisan), hiszen $J_1$ nem függ $A_2$-től és $J_2$ nem függ $A_1$-től. Ennek megfelelően a magasabb rendű keresztkoefficiensek is eltűnnek, azaz $L_{112} = L_{211} = L_{212} = L_{122} = 0$, mert a magasabb rendű kereszt-deriváltak is zérussal egyenlők. Ez annak a következménye, hogy a (7.1) kinetikai rendszer reakciói szeparáltak és egyik reakcióban sem változik meg a molekulaszám.

### b) *Konszekutív reakciók* $M_1 \rightleftarrows M_2 \rightleftarrows M_3$

Ebben a rendszerben is, miként az *a)* példában, két reakció játszódik le. A *b)* példában azonban van egy komponens, amely a két reakcióban közös,

mind a kettőben részt vesz. A

$$\nu_{kr} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 1 & -1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{7.10}$$

sztöchiometriai mátrix rangja ebben a rendszerben is kettő. Tehát a két reakció sztöchiometriailag független egymástól s az (5.15) típusú egyenletek a

$$\Delta n_1 = -\Delta\xi_1;\ \Delta n_2 = \Delta\xi_1 - \Delta\xi_2;\ \Delta n_3 = \Delta\xi_2 \tag{7.11}$$

alakot öltik. Az (5.16) egyenletek pedig átrendezés után a következő alakúak

$$\begin{aligned} -\left(\frac{1}{n_1^e} + \frac{\mathscr{A}_1}{n_2^e}\right)\Delta\xi_1 + \frac{\mathscr{A}_1}{n_2^e}\Delta\xi_2 &= \mathscr{A}_1 - 1 \\ \frac{1}{n_2^e}\Delta\xi_1 - \left(\frac{1}{n_2^e} + \frac{\mathscr{A}_2}{n_3^e}\right)\Delta\xi_2 &= \mathscr{A}_2 - 1, \end{aligned} \tag{7.12}$$

mert ebben a rendszerben sem változnak meg a molekulaszámok.

Ez egyenletrendszer megoldása

$$\begin{aligned} \Delta\xi_1 &= n_1^e \frac{n_3^e + n_2^e\mathscr{A}_2 - (n_2^e + n_3^e)\mathscr{A}_1\mathscr{A}_2}{n_3^e + n_2^e\mathscr{A}_2 + n_1^e\mathscr{A}_1\mathscr{A}_2} \\ \Delta\xi_2 &= n_3^0 \frac{n_1^e + n_2^e - n_2^e\mathscr{A}_2 - n_1^e\mathscr{A}_1\mathscr{A}_2}{n_3^e + n_2^e\mathscr{A}_2 + n_1^e\mathscr{A}_1\mathscr{A}_2}. \end{aligned} \tag{7.13}$$

Ha ezeket behelyettesítjük az (5.25) típusú egyenletekbe, akkor megkapjuk a nemlineáris fenomenológiai (konstitutív) egyenleteket

$$\begin{aligned} J_1 &= J_1^0 n \frac{\left(e^{\frac{A_1}{RT}} - 1\right)e^{\frac{A_2}{RT}}}{n_3^e + n_2^e e^{\frac{A_2}{RT}} + n_1^e e^{\frac{A_1+A_2}{RT}}} \\ J_2 &= J_2^0 n \frac{e^{\frac{A_2}{RT}} - 1}{n_3^e + n_2^e e^{\frac{A_2}{RT}} + n_1^e e^{\frac{A_1+A_2}{RT}}}, \end{aligned} \tag{7.14}$$

ahol $n$ a három komponens mennyiségének az összege.

Láthatjuk, hogy most, ellentétben az *a)* példával, mindkét reakció sebessége függ mind a két affinitástól s ilyen módon kinetikailag csatoltak.

Ha kiszámítjuk a (7.14) függvények parciális deriváltjainak egyensúlyi értékét, akkor láthatjuk, hogy az Onsager-féle reciprocitási relációk triviálisan teljesülnek, vagyis

$$L_{12} = \left(\frac{\partial J_1}{\partial A_2}\right)_e = 0 = \left(\frac{\partial J_2}{\partial A_1}\right)_e = L_{21}\,. \tag{7.15}$$

Ez az eredmény nem a pirori triviális, hanem megfelel I. tételünknek. Meg kell jegyeznünk, hogy a konszekutív reakciók a sztöchiometriailag független kinetikai rendszer tipikus példáját képezik. A (7.15) egyenlet fizikai tartalmát így fejezhetjük ki: sztöchiometriailag független reakcióháló esetében a konstitutív egyenletek lineáris tartományában nincs Onsager-féle csatolás a reakciók között.

Könnyű azonban megmutatni, hogy magasabb rendű közelítésben már nincs meg ez a csatolásmentesség, legalábbis a Van Rysselberghe-féle elméletben, ahol elfogadjuk a következő közelítést

$$J_r = \sum_s L_{rs}A_s + \frac{1}{2}\sum_{s,t} L_{rst}A_sA_t + \frac{1}{6}\sum_{s,t,v} L_{rstv}A_sA_tA_v + \ldots\,. \tag{7.16}$$

Ugyanis kiszámítva az

$$L_{rst} = \left(\frac{\partial^2 J_r}{\partial A_s \partial A_t}\right)_e \quad \text{és} \quad L_{rstv} = \left(\frac{\partial^3 J_r}{\partial A_s \partial A_t \partial A_v}\right)_e \tag{7.17}$$

értékeket, a következő magasabb rendű együtthatókat kapjuk

$$L_{111} = \frac{J_1^0}{(RT)^2}(1 - 2x_1^e); L_{112} = L_{121} = \frac{J_1^0}{n(RT)^2}x_3^e; L_{122} = 0$$

$$L_{211} = 0,\ L_{212} = L_{221} = -\frac{J_2^0}{n(RT)^2}x_1^e;\ L_{222} = \frac{J_2^0}{(RT)^2}(2x_3^e - 1)$$

$$L_{1111} = \frac{J_1^0}{(RT)^3}[1 - 6x_1^e + 6(x_1^e)^2];\ L_{1112} = \frac{J_1^0}{(RT)^3}(-3x_1^e + x_2^e + x_3^e)$$

$$L_{1122} = \frac{J_1^0}{(RT)^3}x_3^e(-x_1^e - x_2^e + x_3^e);\ L_{1222} = L_{2111} = 0$$

$$L_{2112} = \frac{J_2^0}{(RT)^3}x_1^e(x_1^e - x_2^e - x_3^e);\ L_{2122} = \frac{J_2^0}{(RT)^3}x_1^e(x_1^e + x_2^e - 3x_3^e)$$

$$L_{2222} = \frac{J_2^0}{(RT)^3}(1 - 6x_1^e x_3^e - 6x_2^e x_3^e)\,,$$

amelyekben $x_k^e$ a $k$ komponens egyensúlyi móltörtje. Láthatjuk, hogy magasabb fokú közelítésben a RÁRR-ok nem teljesülnek. Más szóval, a két konszekutív reakció elemi lépéseknek sztöchiometriailag független, de nem szeparált hálóját alkotja. Ezt a kinetikai rendszert kinetikailag nem csatoltnak csak lineáris közelítésben tekinthetjük, ahol az Onsager-féle reciprocitási relációk triviálisan teljesülnek. Magasabb rendű közelítésben azonban a konstitutív egyenletek csatoltak és ezenkívül a Van Rysselbergh-féle általánosított reciprocitási relációk nem teljesülnek.

c) *Két szeparált reakció, amelyek közül az egyik a molekulaszám megváltozásával jár*: $2\,M_1 \rightleftarrows M_2$; $M_3 \rightleftarrows M_4$

Vizsgáljuk a

$$0 = -2M_1 + M_2 \quad \text{és} \quad 0 = -M_3 + M_4 \tag{7.18}$$

elemi lépésekből álló reakcióhálót. Az első reakció balról jobbra bimolekuláris, a második reakció unimolekuláris. A

$$\nu_{kr} = \begin{pmatrix} -2 & 0 \\ 1 & 0 \\ 0 & -1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{7.19}$$

sztöchiometriai mátrix másodrangú, tehát a két reakció sztöchiometriailag független. Az egyensúlytól való eltérés leírására a

$$\Delta n_1 = -2\Delta\xi_1;\ \Delta n_2 = \Delta\xi_1;\ \Delta n_3 = -\Delta\xi_2;\ \Delta n_4 = \Delta\xi_2 \tag{7.20}$$

változókat használjuk. Az (5.16) típusú egyenletek konkrét alakja

$$\mathcal{A}_1 = \frac{\left(1 - \frac{\Delta\xi_1}{n^e}\right)^{-2}\left(1 - \frac{2}{n_1^e}\Delta\xi_1\right)^2}{\left(1 - \frac{\Delta\xi_1}{n^e}\right)^{-1}\left(1 + \frac{1}{n_2^e}\Delta\xi_1\right)} \tag{7.21}$$

$$\mathcal{A}_2 = \frac{\left(1 - \frac{\Delta\xi_1}{n^e}\right)^{-1}\left(1 - \frac{\Delta\xi_2}{n_3^e}\right)}{\left(1 - \frac{\Delta\xi_1}{n^e}\right)^{-1}\left(1 + \frac{\Delta\xi_2}{n_4^e}\right)}, \tag{7.22}$$

rendezve pedig

$$\left[\frac{4}{(n_1^e)^2}+\frac{\mathcal{A}_1}{n^e n_2^e}\right](\Delta\xi_1)^2+\left(\frac{\mathcal{A}_1}{n^e}-\frac{\mathcal{A}_0}{n_2^e}-\frac{4}{n_1^e}\right)\Delta\xi_1+1-\mathcal{A}=0 \qquad (7.23)$$

$$\Delta\xi_2=\frac{1-\mathcal{A}_2}{\frac{\mathcal{A}_2}{n_4^e}+\frac{1}{n_3^e}}. \qquad (7.24)$$

A (7.23) másodfokú egyenlet egyensúlyban eltűnő megoldása

$$\Delta\xi_1=\frac{-P+\sqrt{P^2-4Q}}{2}, \qquad (7.25)$$

ahol

$$P=\frac{\frac{\mathcal{A}_1}{n^e}-\frac{\mathcal{A}_1}{n_2^e}-\frac{4}{n_1^e}}{\frac{4}{(n_1^e)^2}+\frac{\mathcal{A}_1}{n_2^e n^e}}=P(\mathcal{A}_1) \qquad (7.26)$$

$$Q=\frac{1-\mathcal{A}_1}{\frac{4}{(n_1^e)^2}+\frac{\mathcal{A}_1}{n_2^e n^e}}=Q(\mathcal{A}_1). \qquad (7.27)$$

Látjuk, hogy $\Delta\xi_1$ nem függ $\mathcal{A}_2$-től, csak $\mathcal{A}_1$-től függ. Hasonlóképpen (7.24)-ből kiolvasható, hogy $\Delta\xi_2$ viszont csak $\mathcal{A}_2$-től függ, $\mathcal{A}_1$-től nem.

Ha a reakciósebességi egyenletek

$$J_1=J_1^0\left\{\left(1-\frac{\Delta\xi_1}{n^e}\right)^{-2}\left(1-\frac{2}{n_1^e}\Delta\xi_1\right)^2-\left(1-\frac{\Delta\xi_1}{n^e}\right)^{-1}\left(1+\frac{\Delta\xi_1}{n_2^e}\right)\right\} \qquad (7.28)$$

$$J_2=J_2^0\left\{\left(1-\frac{\Delta\xi_1}{n^e}\right)^{-1}\left(1-\frac{\Delta\xi_2}{n_3^e}\right)-\left(1-\frac{\Delta\xi_1}{n^e}\right)^{-1}\left(1+\frac{\Delta\xi_2}{n_4^e}\right)\right\}=\frac{\left(\frac{1}{n_3^e}+\frac{1}{n_4^e}\right)\Delta\xi_2}{\frac{\Delta\xi_1}{n^e}-1} \qquad (7.29)$$

alakjába behelyettesítjük (7.25)-öt és (7.24)-et, akkor kiderül, hogy míg $J_1$ a két affinitás közül csak $A_1$-től függ, addig $J_2$ mindkét affinitás függvénye. Ebből rögtön következik, hogy

$$\frac{\partial J_2}{\partial A_1}\neq\frac{\partial J_1}{\partial A_2}=0, \qquad (7.30)$$

tehát a Van Rysselberghe-féle általánosított reciprocitási reláció nem teljesül. Az Onsager-féle reciprocitási reláció viszont teljesül. Ugyanis

$$\frac{\partial J_2}{\partial A_1} = \frac{d\mathcal{H}_1}{dA_1}\left(\frac{\partial J_2}{\partial \Delta\xi_1}\frac{\partial \Delta\xi_1}{\partial \mathcal{H}_1} + \frac{\partial J_2}{\partial \Delta\xi_2}\frac{\partial \Delta\xi_2}{\partial \mathcal{H}_1}\right) = \frac{d\mathcal{H}_1}{dA_1}\frac{\partial \Delta\xi_1}{\partial \mathcal{H}_1}\frac{\partial J_2}{\partial \Delta\xi_1} =$$

$$= \frac{\mathcal{H}_1}{RT} 2 \frac{\frac{1}{n_2^e} + \frac{1}{n_4^e}}{n^e\left(\frac{\Delta\xi_1}{n^e} - 1\right)^2} \Delta\xi_2 \frac{\partial \Delta\xi_2}{\partial \mathcal{H}_1}. \tag{7.31}$$

Ennek jobb oldala pedig egyensúlyban zérus, mert egyensúlyban $\Delta\xi_2$ eltűnik. Tehát egyensúlyban $\left(\frac{\partial J_2}{\partial A_1}\right)$ csakúgy mint $\left(\frac{\partial J_2}{\partial A_2}\right)$ zérus, ami megfelel I. tételünknek.

Ha a $\Delta\xi_1$-re és $\Delta\xi_2$-re kapott megoldásokat, azaz (7.24)-et és (7.25)-öt, valamint (5.5)-öt behelyettesítjük a reakciósebességek (7.28) és (7.29) egyenletébe, akkor megkapjuk a nemlineáris konstitutív egyenleteket, vagyis azt, hogy hogyan függenek a reakciósebességek az affinitásoktól. Ezekkel a meglehetősen bonyolult kifejezésekkel itt nem érdemes foglalkozni.

### d) *A háromszög reakció*

A háromszög reakció a legegyszerűbb sztöchiometriailag függő reakcióháló.

A

$$\begin{aligned} &1.\ 0 = -M_1 + M_2 \\ &2.\ 0 = -M_2 + M_3 \\ &3.\ 0 = -M_3 + M_1 \end{aligned} \qquad \begin{array}{c} M_1 \rightleftharpoons M_2 \\ \diagdown\!\!\diagup \quad \diagup\!\!\diagdown \\ M_3 \end{array} \tag{7.32}$$

reakciók közül csak kettő független, mert a

$$\nu_{kr} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 1 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \end{pmatrix} \tag{7.33}$$

sztöchiometriai mátrix rangja: 2. Ennek megfelelően például a harmadik reakció egyenlete előállítható az első kettő lineáris kombinációjaként

$$\beta_{13}(-M_1 + M_2) + \beta_{23}(-M_2 + M_3) = -M_3 + M_1, \tag{7.34}$$

ahol $\beta_{13} = \beta_{23} = -1$.

Az $A_3$ affinitás is hasonló lineáris kombinációként adódik

$$A_3 = \beta_{13}A_1 + \beta_{23}A_2 = -A_1 - A_2 . \tag{7.35}$$

Itt $A_1$ és $A_2$ a független affinitások. A független fluxusok a következők

$$J_1^* = J_1 + \beta_{13}J_3 = J_1 - J_3 \tag{7.36}$$

$$J_2^* = J_2 + \beta_{23}J_3 = J_2 - J_3 , \tag{7.37}$$

hasonlóképpen a független reakció változók

$$\Delta\xi_1^* = \Delta\xi_1 + \beta_{13}\Delta\xi_3 = \Delta\xi_1 - \Delta\xi_3 \tag{7.38}$$

$$\Delta\xi_2^* = \Delta\xi_2 + \beta_{23}\Delta\xi_3 = \Delta\xi_2 - \Delta\xi_3 . \tag{7.39}$$

Ezek a következőképpen függenek össze a $\Delta n_k$ különbségekkel, amelyek az egyensúlytól való eltérést jellemzik

$$\Delta n_1 = \nu_{11}\Delta\xi_1^* + \nu_{12}\Delta\xi_2^* = -\Delta\xi_1^* \tag{7.40}$$

$$\Delta n_2 = \nu_{21}\Delta\xi_1^* + \nu_{22}\Delta\xi_2^* = \Delta\xi_1^* - \Delta\xi_2^* \tag{7.41}$$

$$\Delta n_3 = \nu_{31}\Delta\xi_1^* + \nu_{32}\Delta\xi_2^* = \Delta\xi_2^* . \tag{7.42}$$

Az (5.16) típusú egyenletek a következők

$$\mathcal{K}_1 = \frac{1 - \dfrac{\Delta\xi_1^*}{n_1^e}}{1 + \dfrac{\Delta\xi_1^*}{n_2^e} - \dfrac{\Delta\xi_2^*}{n_2^e}} ; \quad \mathcal{K}_2 = \frac{1 + \dfrac{\Delta\xi_1^*}{n_2^e} - \dfrac{\Delta\xi_2^*}{n_2^e}}{1 + \dfrac{\Delta\xi_2^*}{n_3^e}} ,$$

illetve átrendezve

$$-\left(\frac{1}{n_1^e} + \frac{\mathcal{K}_1}{n_2^e}\right)\Delta\xi_1^* + \frac{\mathcal{K}_1}{n_2^e}\Delta\xi_2^* = \mathcal{K}_1 - 1 \tag{7.43}$$

$$\frac{1}{n_2^e}\Delta\xi_1^* - \left(\frac{1}{n_2^e} + \frac{\mathcal{K}_2}{n_3^e}\right)\Delta\xi_2^* = \mathcal{K}_2 - 1 , \tag{7.44}$$

Ugyanis a molekulaszám egyik reakcióban sem változik. Ennek az egyenletrendszernek a megoldása a független $\mathcal{K}_1\mathcal{K}_2$ változókkal kifejezve

$$\Delta\xi_1^* = n_1^e \frac{n_3^e + n_2^e\mathcal{K}_2 - (n_2^e + n_3^e)\mathcal{K}_1\mathcal{K}_2}{n_3^e + n_2^e\mathcal{K}_2 + n_1^e\mathcal{K}_1\mathcal{K}_2} \tag{7.45}$$

$$\Delta\xi_2 = n_3^e \frac{n_1^e + n_2^e - n_2^e\mathcal{K}_2 - n_1^e\mathcal{K}_1\mathcal{K}_2}{n_3^e + n_2^n\mathcal{K}_2 + n_1^e\mathcal{K}_1\mathcal{K}_2}. \tag{7.46}$$

Ha a

$$J_1 = J_1^0\left[1 + \frac{\Delta n_1}{n_1^e} - \left(1 + \frac{\Delta n_2}{n_2^e}\right)\right] \tag{7.47}$$

$$J_2 = J_2^0\left[1 + \frac{\Delta n_2}{n_2^e} - \left(1 + \frac{\Delta n_3}{n_3^e}\right)\right] \tag{7.48}$$

$$J_3 = J_3^0\left[1 + \frac{\Delta n_3}{n_3^e} - \left(1 + \frac{\Delta n_1}{n_1^e}\right)\right] \tag{7.49}$$

reakciósebességi egyenleteket kombináljuk a (7.36), (7.37), (7.40), (7.41) és (7.42) egyenletekkel, akkor megkapjuk a $J_1^*, J_2^*$ független fluxusok és $A_1, A_2$ független affinitások közötti nemlineáris fenomenológiai (konstitutív) egyenleteket:

$$J_1^* = n\frac{-J_3^0 - J_1^0\exp\frac{A_2}{RT} + (J_1^0 + J_3^0)\exp\frac{A_1 + A_2}{RT}}{n_3^e + n_2^e\exp\frac{A_2}{RT} + n_1^e\exp\frac{A_1 + A_2}{RT}} \tag{7.50}$$

$$J_2^* = n\frac{-J_2 - J_3^0 + J_2^0\exp\frac{A_2}{RT} + J_3^0\exp\frac{A_1 + A_2}{RT}}{n_3^e + n_2^e\exp\frac{A_2}{RT} + n_1^e\exp\frac{A_1 + A_3}{RT}} \tag{7.51}$$

ahol $\quad n = n_1^e + n_2^e + n_3^e = n_1 + n_2 + n_3.$

Most kiszámíthatjuk a $J_1^*$ és $J_2^*$ függvények $A_1$ és $A_2$ szerinti parciális deriváltjainak egyensúlyi értékét, vagyis — (6.2) és (7.17) szerint — a lineáris és magasabb rendű vezetési együtthatókat. Az Onsager-féle együtthatókra megkapjuk az

$$L_{11} = \frac{J_1^0 + J_3^0}{RT};\quad L_{22} = \frac{J_2^0 + J_3^0}{RT};\quad L_{12} = L_{21} = \frac{J_3^0}{RT} \tag{7.52}$$

értékeket, amelyek az irodalomból már ismertek [46]. Ugyancsak a már ismert eredményekre [46] jutunk a másodfokú tagok együtthatóit illetőleg

$$L_{111} = \frac{J_1^0 + J_3^0}{(RT)^2}(1 - 2x_1^e)]\quad L_{222} = \frac{J_2^0 + J_3^0}{(RT)^2}(2x_3^0 - 1)$$

$$L_{112} = \frac{1}{(RT)^2}[J_1^0x_3^e + J_3^0(x_3^e - x_1^e)];\quad L_{122} = \frac{J_3^0}{(RT)^2}(2x_3^e - 1) \tag{7.53}$$

$$L_{211} = \frac{J_3^0}{(RT)^2}(1 - 2x_1^e);\quad L_{212} = \frac{1}{(RT)^2}[J_3^0(x_3^e - x_1^e) - J_2^ex_1^e].$$

A harmadfokú tagok együtthatóira nyert

$$L_{1111} = \frac{J_1^0 + J_3^0}{(RT)^3}[1 - 6x_1^e + 6(x_1^e)^2)$$

$$L_{1112} = \frac{1}{(RT)^3}[J_1^0(1 - 5x_1^e - x_2^e + 4(x_1^e)^2 + 4x_1^e x_2^e) + J_3^0(1 - 6x_1^e - x_2^e + 6(x_1^e)^2 + 4x_1^e x_2^e)]$$

$$L_{1122} = \frac{1}{(RT)^3}[J_1^0(1 - 3x_1^e - 3x_2^e + 2(x_1^e)^2 + 4x_1^e x_2^e + 2(x_2^e)^2) + J_3^0(1 - 6x_1^e - 3x_2^e + 6(x_1^e)^2 + 8x_1^e x_2^e + 2(x_2^e)^2)]$$

$$L_{1222} = \frac{J_3^0}{(RT)^3}[1 - 6(x_1^e + x_2^e)x_3^e]; \quad L_{2111} = \frac{J_3^0}{(RT)^3}[1 - 6x_1^e(1 - x_1^e)]$$

$$L_{2112} = \frac{1}{(RT)^3}[J_2^0 x_1^e(1 + 2x_1^e) + J_3^0(1 - 6x_1^e - x_2^e + 6(x_1^e)^2 + 4x_1^e x_2^e)]$$

$$L_{2122} = \frac{1}{(RT)^3}[J_2^0(-3x_1^e + 4x_1^e x_2^e + 4(x_1^e)^2) + J_3^0(1 - 6x_1^e - 3x_2^e + 6(x_1^e)^2 + 8x_1^e x_2^e + 2(x_2^e)^2)]$$

$$L_{2222} = \frac{J_2^0 + J_3^0}{(RT)^3}[1 - 6(x_1^e + x_2^e) + 6(x_1^e + x_2^e)^2] \tag{7.54}$$

képleteink eltérnek RASTOGI, SRIVASTAVA és SINGH eredményeitől [46], mert utóbbiak elhanyagolásokkal keletkeztek. A (7.53) és (7.54) egyenletekben $x_k^e$ a $k$ komponens egyensúlyi móltörtje. A (7.52) képletek azt mutatják, hogy az Onsager-féle reciprocitási relációk reálisan teljesülnek a sztöchiometriailag egyenértékű független konstitutív egyenletrendszer esetében. A molekulaszámváltozással nem járó háromszögreakció tehát II. tételünk legegyszerűbb illusztrációja.

Sztöchiometriailag függő reakciórendszer leírására két lehetőségünk van. Az egyik leírási lehetőséget maga a függő egyenletrendszer képezi, amelynek esetében az ORR-k triviálisan teljesülnek. A sztöchiometriailag független egyenértékű redukált egyenletrendszer képezi a másik leírási lehetőséget. Erre vonatkozólag az ORR-k reálisan teljesülnek.

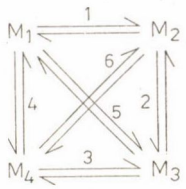
### e) *Négy komponensű elsőrendű megfordítható reakciórendszer*

Az elsőrendű reakciók csatolt rendszerének legáltalánosabb formája az olyan rendszer, amelyben mindegyik komponensből keletkezik mindegyik másik komponens. Ezt hívják elsőrendű megfordítható reakciók rendszerének

[31], amely elvi szempontból tanulságos, noha a valóságban, hasonlóan az egyszerű háromszög reakcióhoz, homogén rendszerben aligha fordul elő.

Négy komponens esetében a reakciók és a reakcióséma a következő

$$\begin{aligned} 0 &= -M_1 + M_2 \\ 0 &= -M_2 + M_3 \\ 0 &= -M_3 + M_4 \\ 0 &= -M_4 + M_1 \\ 0 &= -M_1 + M_3 \\ 0 &= -M_4 + M_2 . \end{aligned} \qquad (7.55)$$




A molekulaszám itt sem változik, egyik reakcióban sem. A

$$\nu_{kr} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & -1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad (7.56)$$

sztöchiometriai mátrix rangja 3, tehát három független reakció van a rendszerben. Válasszuk az első, a második és a harmadik reakciót függetlennek, azaz $r' = 1, 2, 3$. A függő reakciók tehát $r'' = 4, 5, 6$. A 4. reakció egyenlete az első három egyenlet lineáris kombinációjaként adódik a $\beta_{14} = \beta_{24} = \beta_{34} = -1$ koefficiensekkel. Az 5. reakcióegyenlet pedig az első két egyenlet lineáris kombinációja $\beta_{15} = \beta_{25} = 1$, $\beta_{35} = 0$ együtthatókkal. Végül a 6. reakció egyenlete a 2. és 3. reakció egyenletének a kombinációja $\beta_{16} = 0$, $\beta_{26} = \beta_{36} = -1$ koefficiensekkel.

A független fluxusok tehát a (4.9) egyenlet szerint a következők

$$\begin{aligned} J_1^* &= J_1 + \sum_{r''=4}^{6} \beta_{1r''} J_{r''} = J_1 - J_4 + J_5 \\ J^* &= J_2 + \sum_{k''=4}^{6} \beta_{2r''} J_{r''} = J_2 - J_4 + J_5 - J_6 \\ J_3^* &= J_3 + \sum_{r''=4}^{6} \beta_{3r''} J_{r''} = J_3 - J_4 - J_6 , \end{aligned} \qquad (7.57)$$

az egyensúlytól való eltérések pedig

$$\begin{aligned} \Delta n_1 &= -\Delta\xi_1^*; \ \Delta n_2 = \Delta\xi_1^* - \Delta\xi_2^* \\ \Delta n_3 &= \Delta\xi_2^* - \Delta\xi_3^*; \ \Delta n_4 = \Delta\xi_3^* . \end{aligned} \qquad (7.58)$$

A három független $\mathcal{A}_r$ függvényre (5.16)-ból a következő egyenletrendszert nyerjük:

$$\begin{aligned}
-\left(\frac{1}{n_1^e}+\frac{\mathcal{A}_1}{n_2^e}\right)\Delta\xi_1^* + \frac{\mathcal{A}_1}{n_2^e}\Delta\xi_2^* &= \mathcal{A}_1 - 1\\
\frac{1}{n_2^e}\Delta\xi_1^* - \left(\frac{1}{n_2^e}+\frac{\mathcal{A}_2}{n_3^e}\right)\Delta\xi_2^* + \frac{\mathcal{A}_2}{n_3^e}\Delta\xi_3^* &= \mathcal{A}_2 - 1 \qquad (7.59)\\
\frac{1}{n_3^e}\Delta\xi_2^* - \left(\frac{1}{n_3^e}+\frac{\mathcal{A}_3}{n_4^e}\right)\Delta\xi_3^* &= \mathcal{A}_3 - 1\,,
\end{aligned}$$

amelynek megoldása

$$\begin{aligned}
\Delta\xi_1^* &= n_1^e\,\frac{n_4^e + n_3^e\mathcal{A}_3 + n_2^e\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3 - (n_2^e + n_3^e + n_4^e)\mathcal{A}_1\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3}{n_4^e + n_3^e\mathcal{A}_3 + n_2^e\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3 + n_1^e\mathcal{A}_1\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3}\\
\Delta\xi_2^* &= \frac{n_1^e n_4^e + n_2^e n_4^e + (n_1^e n_3^e + n_2^e n_3^e)\mathcal{A}_3 - (n_2^e n_3^e + n_2^e n_4^e)\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3 - (n_1^e n_3^e + n_1^e n_4^e)\mathcal{A}_1\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3}{n_4^e + n_3^e\mathcal{A}_3 + n_2^e\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3 + n_1^e\mathcal{A}_1\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3} \qquad (7.60)\\
\Delta\xi_3^* &= n_4^e\,\frac{n_1^e + n_2^e + n_3^e - n_3^e\mathcal{A}_3 - n_2^e\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3 - n_1^e\mathcal{A}_1\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3}{n_4^e + n_3^e\mathcal{A}_3 + n_2^e\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3 + n_1^e\mathcal{A}_1\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3}\,.
\end{aligned}$$

Ezek a $\Delta\xi^*$-ok jellemzik az egyensúlytól való eltérést független — reakció — reprezentációban. Ez eltérés a komponens-reprezentációban (6.10) szerint

$$\begin{aligned}
\Delta n_1 &= n_1^e\,\frac{-n_4^e - n_3^e\mathcal{A}_3 - n_2^e\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3 + (n_2^e + n_3^e + n_4^e)\mathcal{A}_1\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3}{n_4^e + n_3^e\mathcal{A}_3 + n_2^e\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3 + n_1^e\mathcal{A}_1\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3}\\
\Delta n_2 &= n_2^e\,\frac{-n_4^e - n_3^e\mathcal{A}_3 + (n_1^e + n_3^e + n_4^e)\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3 - n_1^e\mathcal{A}_1\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3}{n_4^e + n_3^e\mathcal{A}_3 + n_2^e\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3 + n_1^e\mathcal{A}_1\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3} \qquad (7.61)\\
\Delta n_3 &= n_3^e\,\frac{-n_4^e + (n_1^e + n_2^e + n_4^e)\mathcal{A}^3 - n_2^e\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3 - n_1^e\mathcal{A}_1\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3}{n_4^e + n_3^e\mathcal{A}_3 + n_2^e\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3 + n_1^e\mathcal{A}_1\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3}\\
\Delta n_4 &= n_4^e\,\frac{n_1^e + n_2^e + n_3^e - n_3^e\mathcal{A}_3 - n_2^e\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3 - n_1^e\mathcal{A}_1\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3}{n_4^e + n_3^e\mathcal{A}_3 + n_2^e\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3 + n_1^e\mathcal{A}_1\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3}\,.
\end{aligned}$$

Ezeket behelyettesítve a hat reakciósebességi egyenletbe, megkapjuk a reakciósebességeket

$$\begin{aligned}
J_1 &= J_1^0\left[1 + \frac{\Delta n_1}{n_1^e} - \left(1 + \frac{\Delta n_2}{n_2^e}\right)\right] = J_1^0 n\,\frac{-\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3 + \mathcal{A}_1\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3}{n_4^e + n_3^e\mathcal{A}_3 + n_2^e\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3 + n_1^e\mathcal{A}_1\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3}\\
J_2 &= J_2^0\left[1 + \frac{\Delta n_2}{n_2^e} - \left(1 + \frac{\Delta n_3}{n_3^e}\right)\right] = J_2^0 n\,\frac{-\mathcal{A}_3 + \mathcal{A}_2\mathcal{A}_3}{n_4^e + n_3^e\mathcal{A}_3 + n_2^e\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3 + n_1^e\mathcal{A}_1\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3}
\end{aligned}$$

$$J_3 = J_3^0\left[1+\frac{\Delta n_3}{n_3^e}-\left(1+\frac{\Delta n_4}{n_4^e}\right)\right] = J_3^0 n\,\frac{-1+\mathcal{A}_3}{n_4^e+n_3^e\mathcal{A}_3+n_2^e\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3+n_1^e\mathcal{A}_1\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3}$$

$$J_4 = J_4^0\left[1+\frac{\Delta n_4}{n_4^e}-\left(1+\frac{\Delta n_1}{n_1^e}\right)\right] = J_4^0 n\,\frac{1-\mathcal{A}_1\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3}{n_4^e+n_3^e\mathcal{A}_3+n_2^e\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3+n_1^e\mathcal{A}_1\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3}$$

$$J_5 = J_5^0\left[1+\frac{\Delta n_1}{n_1^e}-\left(1+\frac{\Delta n_3}{n_3^e}\right)\right] = J_5^0 n\,\frac{\mathcal{A}_3-\mathcal{A}_1\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3}{n_4^e+n_3^e\mathcal{A}_3+n_2^e\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3+n_1^e\mathcal{A}_1\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3}$$

$$J_6 = J_6^0\left[1+\frac{\Delta n_4}{n_4^e}-\left(1+\frac{\Delta n_2}{n_2^e}\right)\right] = J_6^0 n\,\frac{1-\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3}{n_4^e+n_3^e\mathcal{A}_2+n_2^e\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3+n_1^e\mathcal{A}_1\mathcal{A}_2\mathcal{A}_3} \tag{7.62}$$

amelyekben $n = n_1^e + n_2^e + n_3^e + n_4^e$. Ezeket kombinálva a (7.57) egyenletekkel nyerjük a független fluxusokat mint a független affinitások függvényeit

$$J_1^* = n\,\frac{-J_4^0 - J_5^0 e^{\frac{A_3}{RT}} - J_1^0 e^{\frac{A_2+A_3}{RT}} + (J_1^0+J_4^0+J_5^0)e^{\frac{A_1+A_2+A_3}{RT}}}{n_4^e + n_3^e e^{\frac{A_3}{RT}} + n_2^e e^{\frac{A_2+A_3}{RT}} + n_1^e e^{\frac{A_1+A_2+A_3}{RT}}}$$

$$J_2^* = n\,\frac{-(J_4^0+J_6^0) - (J_2^0+J_5^0)e^{\frac{A_3}{RT}} + (J_2^0+J_6^0)e^{\frac{A_2+A_3}{RT}} + (J_4^0+J_5^0)e^{\frac{A_1+A_2+A_3}{RT}}}{n_4^e + n_3^e e^{\frac{A_3}{RT}} + n_2^e e^{\frac{A_2+A_3}{RT}} + n_1^e e^{\frac{A_1+A_2+A_3}{RT}}} \tag{7.63}$$

$$J_3^* = n\,\frac{-(J_3^0+J_4^0+J_6^0) + J_3^0 e^{\frac{A_3}{RT}} + J_6^0 e^{\frac{A_2+A_3}{RT}} + J_4^0 e^{\frac{A_1+A_2+A_3}{RT}}}{n_4^e + n_3^e e^{\frac{A_3}{RT}} + n_2^e e^{\frac{A_2+A_3}{RT}} + n_1^e e^{\frac{A_1+A_2+A_3}{RT}}}\,.$$

Ezek az egyenletek a (7.55) kinetikai rendszer független fluxusai és független affinitásai közötti nemlineáris fenomenológiai egyenletek. Az első parciális deriváltak egyensúlyi értékeit foglalja össze az

$$L_{rs} = \frac{1}{RT}\begin{pmatrix} J_1^0+J_4^0+J_5^0 & J_4^0+J_5^0 & J_4^0 \\ J_4^0+J_5^0 & J_2^0+J_4^0+J_5^0+J_6^0 & J_4^0+J_6^0 \\ J_4^0 & J_4^0+J_6^0 & J_3^0+J_4^0+J_6^0 \end{pmatrix} \tag{7.64}$$

szimmetrikus mátrix. Látjuk tehát, hogy az Onsager-féle reciprocitási relációk a sztöchiometriailag független egyenértékű egyenletrendszerre vonatkozóan reálisan teljesülnek, ami összhangban van II. általános tételünkkel.

A magasabb rendű közelítéseket nem közöljük, de megjegyezzük, hogy a Van Rysselberghe-féle általánosított reciprocitási relációk nem érvényesek a (7.55) kinetikai rendszer esetében sem.

## 8. Tények és remények

Támaszkodva a közölt eredményekre és felsorolva néhány tényt szeretnénk rámutatni ezek súlyos következményeire. Végül pedig, cikkünk befejezéseként rámutatunk a reakciókinetika egy nemlineáris termodinamikai elmélete kifejlesztésének új lehetőségeire.

Nézzük először a tényeket. Meglepő, hogy az ONSAGER úttörő cikkeinek [1] 1931. évi publikációját követő félévszázad irodalmát áttekintve csak három alapvető eredményt lehet feljegyezni a reakciókinetika és a termodinamika ellentmondásmentes összeegyeztethetőségéről. Ezek a következők:

*I. tétel: reverzibilis elemi kémiai reakciók sztöchiometriailag független reakcióhálója esetében a konstitutív egyenletek lineáris tartományában az Onsager-féle reciprocitási relációk triviálisan teljesülnek.*

*II. tétel: reverzibilis elemi kémiai reakciók sztöchiometriailag függő reakcióhálója esetében az egyenértékű sztöchiometriailag független lineáris konstitutív egyenleteknél az ORR-k reálisan teljesülnek.*

*III. tétel: a kémiai reakciók Van Rysselberghe típusú nemlineáris termodinamikai elmélete, amelynek konstitutív egyenleteiben a reakciósebességek az affinitások függvényeiként szerepelnek, nem egyeztethető össze a kémiai kinetika klaszikus elméletével.*

Az I. és II. tételt és levezetését a 6a) és 6b) pontban tárgyaltuk. Előzményei közül a [7], [44] és [47] irodalmi hivatkozásokat említjük, amelyek további irodalmat is tartalmaznak. Ezek a cikkek az I. és II. általános tételek bizonyos részleteit, speciális megfogalmazásait tartalmazzák. E tételek alapján kimondhatjuk, hogy a Guldberg—Waage-féle elmélet ellentmondásmentesen összeegyeztethető (konzisztens) a lineáris Onsager-féle elmélettel. Hangsúlyozzuk, hogy a lineáris elmélet kémiai kinetikai alkalmazásának nagyobb jelentősége van, mint amilyet általában tulajdonítani szoktak ennek az elméletnek és alkalmazásának.

A III. tétel érvényességét el kell fogadnunk, hiszen WEI és ZAHNER, továbbá OLÁH részleges tételei, BATAILLE, EDELEN és KESTIN általános elemzése s a mi talán még általánosabb vizsgálataink számos példával megvilágítva azt mutatják, hogy a nemlineáris termodinamika jelenlegi formájában nem konzisztens a reakciókinetika klasszikus elméletével.

A III. tétel érvényességét figyelembe véve a következő kérdések vetődhetnek fel.

(a) Elképzelhető-e, hogy a kémiai kinetika Guldberg—Waage-féle elméletét lényegesen módosítani kell?

(b) Lehetséges-e, hogy a termodinamika egyik főtétele a reakciókinetika esetében nem felel meg a valóságnak?

(c) Feltehető-e, hogy a Marcelin—De Donder egyenletben az $e^{\frac{A}{RT}} - 1$ függvényt nem lehet elsőnél magasabb fokú tagokra Taylor-féle sorba fejteni?

Természetesen mind a három kérdésre tagadó választ kell adni, hiszen mind a kémiai kinetika, mind a termodinamika kísérletek ezreivel alátámasztott elmélet. Nem is beszélve a Taylor-féle sorbafejtésről. Ebben az esetben arra kell gondolni, hogy a III. tétel nem igaz. Ezzel szemben a 7b) és 7d) példák azt mutatják, hogy a tétel mégis igaz. Azzal az ellentmondással állunk tehát szemben, hogy a kémiai kinetika, vagyis kinetikai rendszerekben a résztvevő anyagok koncentrációjának időbeli alakulása csak a lineáris tartományban történik a termodinamika törvényei szerint. Ezt az ellentmondást fel kell oldani.

Hangsúlyozni kell itt azt, hogy a III. tétel nem általában a nemlineáris termodinamika és a kémiai kinetika inkonzisztenciáját mondja ki, hanem csak a Van Rysselberghe típusú nemlineáris elméletét. Úgy érezzük, hogy az inkonzisztenciát úgy lehet feloldani, hogy az affinitások helyett alkalmasabb termodinamikai erőt választunk. A helyes választásnak mindig alapvető jelentősége van s nem lehet matematikai manipulációkkal helyettesíteni. Például MEIXNERT mások helytelen matematikai manipulációi [34] késztették arra, hogy transzformációs tételeit [6] harminc évvel az első publikáció [48] után újra publikálja [49].

A kémiai kinetika és a nemlineáris termodinamika konzisztenciáját illetőleg a helyzet a következő. A GYARMATI és LI által egymástól függetlenül felállított elméletet más szerzők későbbi publikációkban elhanyagolták és félremagyarázták. VAN RYSSELBERGHE és később más szerzők, bár ismerték az eredeti publikációkat [16—19], nem hivatkoztak rájuk és olyan elméletet dolgoztak ki, amelyben csak a hibák voltak újak. Az elmélet téves értelmezése a kémiai kinetikára való alkalmazásban az $X_i = A_i$ azonosítással a (9), illetve (10) egyenlet helyett a (15), illetve (16) egyenletre vezetett.

A kémiai kinetikára való alkalmazásban sem LI, sem GYARMATI nem javasolta a (9) általánosított reciprocitási relációt (15) alakban, illetve a (10) konstitutív egyenletet (16) alakban. Egyikük sem állította azt, hogy a kémiai kinetikában a nemlineáris tartományban az affinitások volnának az igazi termodinamikai erők.

Végül még ki akarjuk mondani, hogy a nemlineáris tartományban nem az affinitások a kémiai reakciók igazi hajtóerői és ezért azok a nemlineáris termodinamikai elméletek, amelyek a reakciósebességek és affinitások közötti konstitutív egyenleteket használják, nem konzisztensek a kémiai kinetikával. A Gyarmati—Li-féle elmélet lehetővé teszi, hogy olyan termodinamikai erőket válasszunk, amelyek konzisztenssé teszik a nemlineáris termodinamikát a reakciókinetikával. További vizsgálataink ezt célozzák.

*Köszönetnyilvánítás*

A szerzők köszönetüket fejezik ki SCHAY GÉZA akadémikusnak, aki értékes tanácsaival segítette munkájukat.

**Összefoglalás**

A szerzők hozzá kívánnak járulni a nemlineáris termodinamika és a reakciókinetika összeegyeztethetetlenségének a feloldásához. A nemlineáris termodinamika régi és új elméleteit alapos elemzésnek kellett alávetni az aránylag hosszú bevezetésben. Ezt követi a homogén zárt rendszerek termodinamikai alapegyenleteinek és kémiai reakciók sztöchiometriai egyenleteinek rövid összefoglalása, beleértve a sztöchiometriailag függő reakcióháló transzformációját sztöchiometriailag egyenértékű független rendszerre. A szerzők kiszámítják a tetszés szerinti sztöchiometriailag független zárt homogén rendszerben a reakciókinetika nemlineáris konstitutív egyenleteit és közlik a függő rendszer transzformációját független rendszerre. Egy egyszerű módszert javasolnak a reakciókoordináták és az exp(A/RT) függvények közötti algebrai egyenletek megoldására. Ez a módszer lehetővé teszi a reakciósebességeknek az affinitások nemlineáris függvényeként való konkrét előállítását. Visszatérve a lineáris elméletre a szerzők bebizonyítják, hogy sztöchiometriailag független rendszerekben az ORR-k mindig triviálisan teljesülnek, a reális teljesülés pedig olyan független fluxusok és affinitások esetében valósul meg, amelyek függő rendszereket egyenértékűen képviselnek. Végül általános elméletüket alkalmazzák a sztöchiometriailag szeparált, a konszekutív-, a háromszög- és a négyszögreakciók példájára. A reakciósebességek és affinitások közötti konstitutív egyenleteket harmadfokú tagokig sorbafejtik és az együtthatókat kiszámítják. A szimmetriarelációk csak első fokon teljesülnek, ellenben a RÁRR-k nem teljesülnek. Ez azt jelenti, hogy a Van Rysselberghe típusú nemlineáris elméletek nem konzisztensek a kémiai kinetikával. A szerzők elemzik az ellentmondás okát és kifejezik azt a nézetüket, hogy a kémiai kinetika nem lehet összeegyeztethetetlen a termodinamikával s ezért az affinitások helyett más termodinamikai erőket kell választani.

**Summary**

The authors intend to contribute to the solution of the problems posed by the inconsistency of nonlinear thermodynamics with the classical theory of chemical kinetics. It was necessary to subject old and new nonlinear thermodynamical theories to profound analysis. A relatively long introduction was devoted to this analysis. Then thermodynamical basic equations of homogeneous closed systems are presented and stoichiometric equations of chemical reactions in such systems are discussed. Direct transformation of stoichiometrically dependent reaction network onto a stoichiometrically equivalent independent system is also given. As a next step the authors calculated the nonlinear constitutive equations of reaction kinetics for any stoichiometrically independent systems. A simple method is proposed to solve the algebraic equations between reaction coordinates and the exp(A/RT) functions. This method allows calculation of the reaction rates as nonlinear functions of the affinities. Returning to the linear Onsager theory, the authors prove that in stoichiometrically independent systems the ORR-s are always trivially satisfied. A real satisfaction of the ORR-s occurs only in case of such independent rates and affinities that equivalently represent dependent systems. Finally, the general theory is applied to the examples of systems of stoichiometrically separated reactions, of consecutive reactions and to triangle and quadrangle reaction schemes. The constitutive equations between reaction rates and affinities are expanded in series to first, second and third degrees and the corresponding chemical drag coefficients are calculated. It turned out that the RGRR-s are not satisfied in higher than first degrees. This is equivalent to the fact that the Rysselberghe type nonlinear theories are inconsistent with chemical kinetics. The reason for this critical situation is analyzed and the authors express their view that the inconsistency of chemical kinetics with thermodynamics cannot be accepted, and, for the thermodynamical forces another choice should be made to replace the affinities, which are not real thermodynamical forces.

## IRODALOM

1. Onsager, L.: Phys. Rev. 37 (1931) 405; and 38 (1931) 2265
2. Casimir, H. B. G.: Rev. Mod. Phys. 17 (1945) 343
3. Prigogine, I.: Etude Thermodynamique des Phénomes Irreversibles (Thésis), Dunod: Paris, and Desoer: Liege, 1947
4. Denbigh, K. G.: Thermodynamics of the Steady State, London: Methuen 1951
5. De Groot, S. R.: Thermodynamics of Irreversible Processes, North-Holland Publ. Co.: Amsterdam, 1951

6. MEIXNER, J., H. G. REIK: Thermodynamik der Irreversibilen Prozesse, in: Handb. der Phys. 3. Bd.2. Tl.1., Springer: 1959
7. DE GROOT, S. R., P. MAZUR: Non-equilibrium Thermodynamics, North-Holland Publ. Co.: Amsterdam, 1962
8. GYARMATI, I.: Non-equilibrium Thermodynamics, Field Theory and Variational Principles: Springer, 1970
9. GLANSDORRF, P., PRIGOGINE, I.: Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations, Wiley-Interscience, 1971
10. KELLER, J. U.: Thermodynamik der Irreversiblen Prozesse, Teil 1. Walter de Gruyter: Berlin, New York, 1977
11. GYARMATI, I.: Z. phys. Chem., Leipzig, 239 (1968) 133
12. GYARMATI, I.: Ann. Phys. 7. 23. (1969) 353
13. FARKAS, H.: Int. J. Eng. Sci., 13 (1973) 1035
14. VERHÁS, J.: Z. phys. Chem., Leipzig, 24 (1972) 119
15. GYARMATI, I.: J. Non-Equilib. Thermodyn. 2.4. (1977) 233
16. GYARMATI, I.: On the Principles of Thermodynamics, manuscript (in English) (1957); and dissertation (in Hungarian) Budapest (1958)
17. GYARMATI, I.: Period. Politechn. 5,3 (1961) 219; ibid. 5,4 (1961) 321
18. LI, J. H. C.: J. Chem. Phys. 29 (1958) 747; ibid 37 (1962) 1592
19. LI, J. M. C.: J. Chem. Phys. 33 (1962) 616
20. EDELEN, G. B. D.: Z. phys. Chem. Neue Folge, 88 (1974) 37
21. EDELEN, G. B. D.: The Thermodynamics of Evolving Chemical Systems and the Approach to Equilibrium, in: Advances in Chemical Physics, 33 (1975), Wiley
22. KELLER, J. U.: Int. J. Eng. Sci. 17. 6 (1979) 715
23. MILLER, D. G.: Chem. Revs. 60 (1960) 15
24. MILLER, D. G.: The Onsager Relations; Experimental Evidence, in Foundation of Continuum Thermodynamics, ed. by J. J. D. Domingos, Macmillan: London, 1974
25. SORET, C.: Arch. Sci. (Genova) 29, (1893) 322; and 29 (1893) 355
26. SORET, C.: J. Phys. 2 (1893) 241
27. VOIGT, W.: Lehrbuch der Kristallphysik, Teubner, Leipzig, 1910
28. GULDBERG, C. M., WAAGE, P.: Etudes sur les affinities chimiques Christiania, Brøegger and Christie, 1867
29. BENSON, S. W.: The Foundations of Chemical Kinetics, McGraw-Hill, 1960
30. SZABÓ, Z. G.: Kinetic Characterisation of Complex Reaction Systems, in: Comprehensive Chemical Kinetics. Vol. II. Elsevier: Amsterdam, 1969
31. WEI, J., CH. D. PRATER: The Structure and Analysis of Complex Reaction Systems, in: Adv. Cat. 13 (1962)
32. OLÁH, K.: Some Questions of the Thermodynamic Theory of Chemical Processes, Dissertation (in Hungarian), 1967
33. SCHUBERT, A.: Kinetics of Homogeneous Reactions (in Hungarian) M. K. Publ. House, Budapest, 1976
34. COLEMAN, B. D., C. TRUESDELL: Journ. Chem. Phys. 33. 1. (1960) 28
35. EIGEN, M., L. DEMAYER, in: Technique of Organic Chemistry, Vol. VIII. 2. Wiley (1963)
36. BERNASCONI, C. F.: Relaxation Kinetics, Acad. Press. New-York, 1976
37. AMES, W. F.: Nonlinear Ordinary Differential Equations in Transport Processes, Acad. Press: New York (1968)
38. GIBERT, R.: Compt. Rend. 236 (1953) 2145
39. PÉNÉLOUX, A.: Compt. Rend. 239 (1954) 1379; ibid 244 (1957) 2238
40. DODÉ, M.: Compt. Rend. 243 (1956) 886
41. VAN RYSSELBERGHE: Journ. Chem. Phys. 36. 5. (1962) 1329
42. VAN RYSSELBERGHE: Ind. Eng. Chem. Found. 4. (1965) 142
43. WEI, J., J. C. ZAHNER: J. Chem. Phys. 43 (1965) 342 and Ind. Eng. Chem. Found. 36. 5. (1966) 151
44. BATAILLE, J., D. B. G. EDELEN, J. KESTIN: J. Non-Equilib. Thermodyn. 3 (1978) 153
45. GUGGENHEIM, E. A.: Thermodynamics, North-Holland Publ. Co.: Amsterdam, 1957
46. RASTOGI, R. P., R. C. SRIVASTAVA, KEHAR SINGH: Trans. Faraday Soc. 61. (1965) 854
47. PRIGOGINE, I.: Bull. Acad. Roy. Belg., Cl.Sc. 5. 32 (1946) 30
48. MEIXNER, J.: Ann. Phys. (Leipzig), 5. 43 (1943) 244
49. MEIXNER, J.: Adv. Mol. Relax. Process. Elsevier: Amsterdam 5 (1973) 319.

*Kémiai Közlemények 55. kötet 1981 p. 353—371*

# ÁTMENETIFÉMIONOK VÍZOLDHATÓ FOSZFINKOMPLEXEINEK KATALITIKUS TULAJDONSÁGAI HOMOGÉN VIZES OLDATOKBAN, KÉTFÁZISÚ RENDSZEREKBEN ÉS IONCSERÉLŐ HORDOZÓKON*

JOÓ FERENC

TÓTH ZOLTÁN

*(Kossuth Lajos Tudományegyetem Fizikai-Kémiai Tanszéke, Debrecen)*

Érkezett 1980. július 30-án

## Bevezetés

Különböző alkil- vagy aril-foszfinok felhasználásával célszerűen lehet befolyásolni a foszfinkomplexek tulajdonságait. Gyakran előnyös a komplexek oldékonyságának módosítása, és a közelmúltban sajátos érdeklődés nyilvánult meg az átmenetifémek vízoldható foszfinkomplexei iránt.

A tercier foszfinok vízoldhatóságát általában a molekulába bevitt nagy polaritású szubsztituensek ($-SO_3H$, $-COOH$, $-OH$, $-NH_2$) biztosítják. A szulfo-fenil-foszfinok széles pH-tartományban vízoldhatók, a karboxi- és amino-foszfinok viszont csak lúgos, illetve savas közegben oldódnak. A hidroxilcsoportot tartalmazó foszfinok vízben való oldhatósága a foszfin természetétől (alkil- vagy aril-foszfin) és a hidroxilcsoportok számától függ. Néhány esetben pedig a komplex anion (kation) ionos jellege okozza a komplex jó vízoldhatóságát.

## Vízoldható foszfinok mint komplexképzők

Korábban a foszfinkomplexek vízben való oldhatósága nem volt jelentős tényező. A komplexképződési reakciók termodinamikai vizsgálata, valamint az átmenetifémionok különböző donoratomot tartalmazó ligandumokhoz való affinitásának tanulmányozása azonban szükségessé tette olyan komplexegyensúlyok vizsgálatát is, amelyek vízoldható foszfinokat tartalmaztak. Ilyen vizsgálatokra az *m*-szulfo-fenil-difenil-foszfint (*dpm***) [1—15], a $\beta$-hidroxi-etil-

* Korábbi összefoglaló dolgozat [J. Molecular Catalysis, **8** 369—383 (1980), © Elsevier Sequoia S. A. Lausanne] bővített fordítása.

** Bár a difenil-foszfino- ($Ph_2P-$) csoportot gyakran tekintik önálló szerkezeti egységként, a szulfonált trifenil-foszfin, a $Ph_2P(C_6H_4SO_3Na)$ *dpm*-ként (nátrium difenil-foszfino-ben-

dietil-foszfint (*dop*) [16—19] és a difenil-foszfino-propionsavat [20] alkalmazták. Ezeknél a vegyületeknél a vízoldhatóságon volt a hangsúly, és a megfelelően szubsztituált foszfinok kelátképző sajátságait nem tanulmányozták.

Kelátképző ligandumokként legrészletesebben a karboxi- [21—34] és az aminoszubsztituált [35—45] alkil-, illetve aril-foszfinokat vizsgálták. Ezek koordinált $>C=O$, különösen pedig $-NH_2$ csoportjait erősebben kötődő ligandumok (pl. CO) könnyen helyettesíthetik.

Csak néhány közlemény foglalkozik a *dop*-tól eltérő hidroxi-foszfinok komplexképző tulajdonságaival [46—47].

A vízoldható foszfinokat a gyakorlati életben is felhasználják komplexképzőként. A fotográfiában fátyolképződést gátló adalékként [48], a polaroid-fényképezésben pedig a film egyes rétegei közötti ezüstátvitelt elősegítő szerekként [49] nyertek alkalmazást. Bonyolult összetételű mikroelem-műtrágyák egyik komponenséül [50—51], valamint szelektív extrahálószerekként [30] való felhasználásukat is ajánlják.

## Átmenetifém—szulfonált trifenil-foszfin komplexek katalitikus tulajdonságai

Az átmenetifém—szulfonált trifenil-foszfin komplexek katalitikus tulajdonságainak tanulmányozása mintegy nyolc évvel ezelőtt tanszékünkön kezdődött. Már a kezdeti vizsgálatok során kiderült, hogy a szulfonált trifenil-foszfin stabilizálja egyes átmenetifémek (Rh, Ru, Ir, Pt, Ni és Cu) alacsony oxidációs állapotú formáit vizes oldatokban [52]. Úgy találtuk továbbá, hogy a $RuCl_3$ sósavas oldatában $H_2$ és $mSP\emptyset_2$ hatására *in situ* képződő ruténium—szulfonált trifenil-foszfin komplex katalizálja a piroszőlősav hidrogénezését.

Az utóbbi években számos olyan közlemény és szabadalom jelent meg, amely a szulfonált trifenil-foszfin komplexek által katalizált hidrogénezési reakciókkal [53—58, 156—159, 164—166, 171], a komplexek szerkezetével [63] és katalitikus célra való gyakorlati alkalmazásával [59—66] foglalkozik.

zol-*m*-szulfonát) történő rövidítése nehézséget és zavart okoz a többi szulfonált foszfin és komplexeik jelölésében. Helyesebbnek és áttekinthetőbbnek látszanak a következő jelölések:

— fenilcsoport: Ø;
— *m*-, *p*-szulfo-fenilcsoport: mS, pS;
— *m*-szulfo-fenil-difenil-foszfin: $mSP\emptyset_2$;
— trisz-(*p*-szulfo-fenil)-foszfin nátriumsója: $(pS)_3P-Na$, vagy $(pS)_3P(Na)_3$.

A $PPh_3$ közvetlen szulfonálása *m*-szulfonált származékokhoz vezet, és azokat leginkább nátriumsó formájában használjuk. Ezért mS-sel jelöljük az *m*-szulfo-fenil-csoport nátriumsóját, és megkülönböztető jelzést csak akkor használunk, ha az feltétlenül szükséges. Így pl. a $Ni[(mS)_3P(Na)_3]_4$ jelölés $Ni(mS_3P)_4$-re egyszerűsödik.

### *A komplexek előállítása és szerkezete*

A szulfonált trifenil-foszfinok kémiai tulajdonságai hasonlítanak a trifenil-foszfinéhoz. Bár az elektronvonzó szulfonsav-csoport csökkenti a foszfor bázicitását [9], a „soft" fémionok (pl. Rh(I), Ru(II), Ni(O) stb.) komplexei eléggé stabilisak (és elegendően reakcióképesek) ahhoz, hogy katalizálják kis molekulák ($H_2$, CO, HCN) aktiválását. A szulfonált trifenil-foszfinok nátriumsói vízben jól oldódnak [8, 59]. Nagyobb koncentrációban azonban az $mSPØ_2$ önasszociátumokat képez [7, 9], és ez megnehezíti a komplexképződési egyensúlyok tanulmányozását. Ugyanakkor ennek a foszfinnak a komplexei vízben általában tiszta, homogén oldatokat adnak.

Katalitikus vizsgálatok céljára néhány komplexet (pl. $RhCl(mSPØ_2)_3$, $RuCl_2(mSPØ_2)_2$, $HRuCl(mSPØ_2)_3$, $Ni(mS_3P)_4$ stb.) *in situ* állítottak elő a megfelelő fémhalogenidből és foszfinból redukálószerrel vagy anélkül [55—56, 59—62, 157]. A kívánt vízoldható foszfinkomplexet a $PPh_3$-komplexekre megadott irodalmi leírás alapján is előállíthatjuk, ha $PPh_3$ helyett szulfonált trifenil-foszfint használunk [54, 157]. Néhány esetben azonban — elsősorban a komplexek eltérő oldhatósága miatt — módosítani kell az eredeti receptet. BOROWSKI, COLE-HAMILTON és WILKINSON a foszfin ligandum cseréjével állították elő a vízoldható származékot. A megfelelő trifenil-foszfin komplex olda-

**1. táblázat**

*A $PPh_3$ és az $mSPØ_2$ analóg komplexeinek jellemző IR-adatai**

| Komplex | P = $mSPØ_2$ | Irod. | P = $PPh_3$ | Irod. |
|---|---|---|---|---|
| $IrCl(CO)P_2$ | 1960[a] | [57] | 1961[a] | [67] |
| $Ir(O_2)Cl(CO)P_2$ | 2010[a]<br>850[d] | [57] | 2010[a]<br>850[d] | [67] |
| $RhClP_3$ | 285[c] | [63] | 298[c] | [68] |
| $RhCl(CO)P_2$ | 1980[a] | [57] | 1962[a] | [69] |
| $H_2RhClP_3$ | 2050[b]<br>2090[b] | [57] | 2065[b]<br>2099[b] | [68] |
| $HRh(CO)P_3$ | 2000[b]<br>1910[a] | [63] | 2041[b]<br>1923[a] | [70] |
| $HRuClP_3$ | 2025[b]<br>275[c] | [63] | 2020[b]<br>282[c] | [71] |
| $HRu(OAc)P_3$ | 1996[b]<br>1528[e]<br>1435[f] | [56] | 2016[b]<br>1526[e]<br>1435[f] | [72] |
| $RuCl_2(CO)_2P_2$ | 2060[a]<br>2000[a] | [54] | 2065[a]<br>2000[a] | [73] |
| $HPtClP_4$ | 2095[b] | [63] | 2102[b] | [74] |

* [a] = $\nu_{CO}$, [b] = $\nu_{MH}$, [c] = $\nu_{MCl}$, [d] = $\nu_{OO}$, [e] = $\nu_{OCO,asz.}$, [f] = $\nu_{OCO,sz.}$; $[\nu] = cm^{-1}$.

tából vizes szulfonált trifenil-foszfin oldattal extrahálták a fémiont, vagy pedig a $PPh_3$-komplexet és az $mSPØ_2$-t olyan szerves oldószerben reagáltatták egymással, amelyben a ligandumcsere terméke, a kívánt komplex rosszul oldódik [63].

Az $mSPØ_2$ komplexei nagyon hasonlóak a megfelelő $PPh_3$-komplexekhez. A szulfonátcsoport általában nem koordinálódik. A megfelelő komplexek hidrid- és karbonilligandumjainak IR-frekvenciái csak néhány $cm^{-1}$-gyel térnek el — általában a kisebb hullámszámok irányába — a $PPh_3$-komplexektéől (1. táblázat). Ez a központi fémion elektronállapotának csak igen kismértékű változására utal. Van azonban néhány érdekes különbség is. A jól ismert $RuCl_2(PPh_3)_n$ (ahol $n = 3$ vagy 4!) vízoldható analógja csak két $mSPØ_2$-t tartalmaz, ami a szulfonsav-csoport nagy térigényére hívja fel a figyelmet. A foszfin ligandumok számának ilyen csökkenése minden olyan esetben előfordulhat, amikor a foszfin nagyméretű szubsztituenst tartalmaz. Meglepő módon úgy találták, hogy a $[Rh(C_8H_{12})(Ph_2PC_6H_4SO_3)]_2$ komplexben a szulfonált trifenil-foszfin hidligandumként szerepel (3. ábra), és acetonitrilben való oldhatósága valószínűleg monomerré történő szétesésének következménye [63].

Az átmenetifém—szulfonált trifenil-foszfin komplexek szerkezeti sajátságainak részletesebb leírása a [63] irodalmi hivatkozásban található.

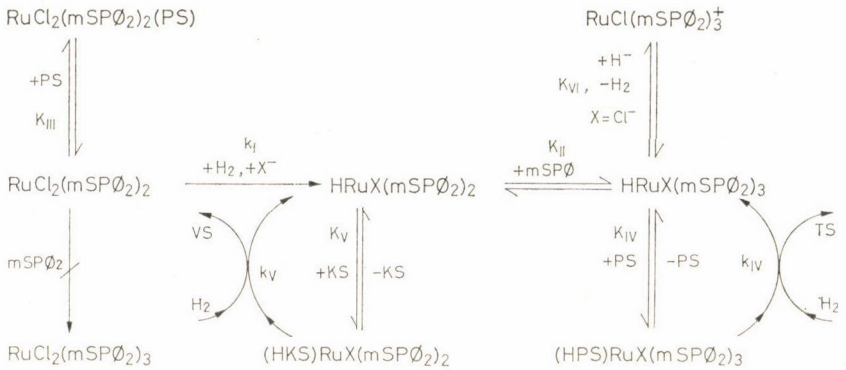
Vizes oldatokban feltétlenül számolni kell a komplexek hidrolitikus reakcióival. A hidrolízis befolyásolhatja a komplexek katalitikus tulajdonságait, ha a képződő hidroxo-komplex katalitikus aktivitása jelentősen különbözik a törzskomplexétől. Hidratálási reakciókban pedig a hidroxo-komplexek a katalitikus folyamat aktív köztitermékei [149].

A vízoldható foszfinkomplexek hidrolitikus reakcióit ezideig részletesen nem vizsgálták, bár beszámoltak már néhány olyan tapasztalatról, amely ilyen jellegű folyamatokra utal, ilyen pl. a komplexek vízben való oldásakor bekövetkező szín- és pH-változás. Borowski, Cole-Hamilton és Wilkinson a $HRuCl(mSPØ_2)_3$ vizes oldatának színváltozását hidrolitikus folyamatoknak tulajdonították, de ezt NMR-vizsgálataik nem támasztották alá [63]. A komplex vizes oldatának sósav hatására bekövetkező szín- és abszorpciós spektrumváltozása azonban mégis arra utal, hogy semleges oldatban a kloridionokat hidroxilionok helyettesítik [157]. Ez valójában nem is meglepő, hiszen Chaudret, Cole-Hamilton, Nohr és Wilkinson kísérletei szerint a $XRuCl(PPh_3)_3$ összetételű komplexek kloridionjainak hidroxilionokra való cseréjét a *transz*-helyzetű hidridion nagymértékben elősegíti. Sokkal nehezebben ment a hidrolízis a $RuCl_2(PPh_3)_3$ esetén [162]. Ezzel a tapasztalattal egyezően mi is úgy találtuk, hogy a $RuCl_2(mSPØ_2)_2$ vizes oldatban csak kismértékben hidrolizál. A pH-csökkenés alapján számolt hidrolizisfok kb. 5%-nak adódott.

Turkova, Berenbljum és Mojszejev $Pd(OH)_2(mSPØ_2)_2$ és $[Pd(OH)(OAc)(mSPØ_2)]_2$ komplexek képződését és $Pd(OH)_2$-dá történő hidrolízisének részletes egyensúlyi vizsgálatát írta le [164—165].

## *Ruténium-m-szulfonált trifenil-foszfin komplexek által katalizált hidrogénezési reakciók mechanizmusának vizsgálata**

Az elmult évek során számos ródium-, ruténium-, iridium-, palládium- és platina-szulfonált trifenil-foszfin komplexet állítottunk elő. Itt most a $RuCl_2(mSP\emptyset_2)_2$ (*I*), a $HRuCl(mSP\emptyset_2)_3$ (*II*) és a $HRu(OAc)$ $(mSPO_2)_3$ (*III*) komplexek katalitikus tulajdonságait foglaljuk össze; részletesen ezekről már más helyen beszámoltunk [57—58, 156—159, 171].




*1. ábra.* A piroszőlősav (PS) és a krotonsav (KS) Ru(II)—$mSP\emptyset_2$-komplexekkel katalizált hidrogénezésének mechanizmusa

*I*, *II* és *III* katalizálja különböző telítetlen karbonsavak (maleinsav, fumársav, krotonsav, fahéjsav, itakonsav) hidrogénezését, továbbá *II* és *III* katalizálja a 2-oxo-karbonsavak (piroszőlősav, fenil-piroszőlősav, 2-oxo-glutársav, 2-oxo-pentánsav, 2-oxo-oktánsav) redukcióját is. A fruktóz és a dihidroxiaceton szintén hidrogénezhető ezekkel a vegyületekkel. A hidrogénfelvétel sebessége (vizes közegben, 60 °C-on és 1 bar össznyomáson) 100—700 mol $H_2$/mol katalizátor/óra között változott $2 \times 10^{-2}$ M-os szubsztrátumkoncentráció esetén.

A részletes kinetikai vizsgálatok során kiderült, hogy a C,C-telítetlen kötést tartalmazó karbonsavak hidrogénezését a két foszfint tartalmazó komplexek sokkal hatékonyabban katalizálják, mint a három foszfin tartalmúak. Ezzel szemben a 2-oxo-karbonsavak redukcióját csak a három foszfint tartalmazó komplexek katalizálják. Az 1. ábrán látható mechanizmussal értelmezni lehet azt a tapasztalatot, hogy a krotonsav hidrogénezésének sebessége csökken a fölös $mSP\emptyset_2$ koncentrációjának növekedésével, valamint azt, hogy a piroszőlősav inhibiálja a krotonsav hidrogénezését.

* Ez a rész Tóth Z. egyetemi doktori értekezésének (Debrecen, 1978) eredményeire épül.

A piroszőlősav hidrogénezésének sebességi egyenlete a következőképpen adható meg:

$$r = \frac{-d[H_2]}{dt} = \frac{k_{IV}K_{IV}[Ru]_0[PS]_0[H_2]}{1 + K_{IV}[PS]_0 + \frac{1}{K_{II}}\frac{1}{[mSP\emptyset_2]_t - 2[Ru]_0} + \frac{[H^+]}{K_{VI}}},$$

ahol $[PS]_0$ és $[Ru]_0$ a piroszőlősav és a katalizátor kezdeti koncentrációját jelöli, $[H_2]$ az oldat dihidrogén-koncentrációja, $[mSP\emptyset_2]_t$ pedig a szulfonált trifenil-foszfin teljes mennyisége, amely magában foglalja a komplexben kötött foszfin mennyiségét is. A kinetikai mérésekből származtatott sebességi és egyensúlyi állandók értékei a 2. táblázatban találhatók.

Vizes oldatokban tág lehetőség nyílik a protonálódási egyensúlyok tanulmányozására. Úgy találtuk, hogy a piroszőlősav hidrogénezésének sebessége exponenciálisan csökken a protonkoncentráció növelésével (2. ábra). A következő eliminációs egyensúly figyelembevételével $K_{VI}$ értékét a megfelelő kinetikai egyenletből számítottuk, és azt találtuk, hogy az kisebb, mint $3{,}3 \times 10^{-3}$ (60 °C-on).

$$HRuCl/mSP\emptyset_2)_3 + H^+ \overset{K_{VI}}{\rightleftharpoons} RuCl(mSP\emptyset_2)_3^+ + H_2 .$$

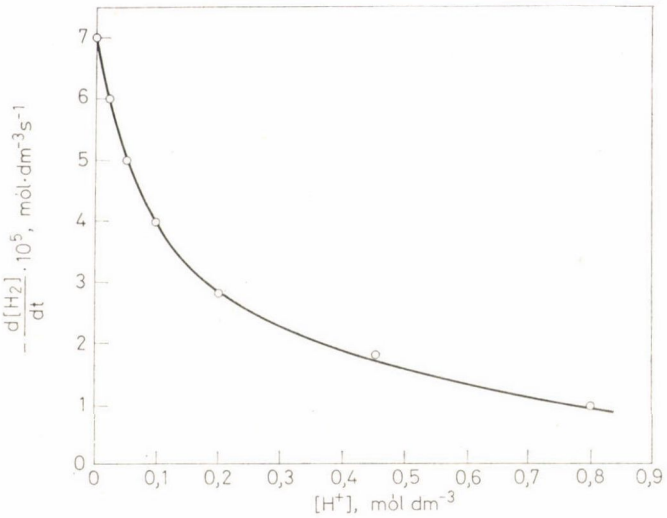
A protonhatással kapcsolatban meg kell jegyezni, hogy mind a szubsztrátum, mind a $mSP\emptyset_2$ hajlamos a protonálódásra, továbbá a közeg pH-jának változása a komplexek hidrolitikus egyensúlyait is befolyásolja. Mindezek a hatások bonyolult kinetikai jelenségekben nyilvánulhatnak meg. Például szolgálhat, hogy míg a maleinsav $RhCl(mSP\emptyset_2)_3$ által katalizált hidrogénezésének sebessége a HCl koncentrációjának növelésével monoton csökken, addig a fumársav hidrogénezésének sebessége éles maximumot mutat a sósavkoncent-

**2. táblázat**

*A piroszőlősav $HRuX(mSP\emptyset_2)_3$ által katalizált hidrogénezésének sebességi és egyensúlyi állandói**

| $k_I = 43$<br>$K_{III} = 850$ [b] | | |
|---|---|---|
| | $X = Cl^-$ | $X = OAc^-$ |
| $k_{IV}$ | 85 | 44 |
| $K_{II}$ | $2{,}6 \times 10^3$<br>$0{,}86 \times 10^3$ [b] | $9{,}1 \times 10^3$ |
| $K_{IV}$ | $>2 \times 10^3$ | $>2 \times 10^3$<br>$3 \times 10^3$ [a] |

* $[K] = mol^{-1}\ dm^3$; $[k] = mol^{-1}dm^3s^{-1}$ vizes oldatokban, T = 60 °C, $P_{össz.} = 1$ bar
[a] Spektrofotometriás módszerrel nyert érték
[b] Spektrofotometriás módszerrel nyert érték, T = 40 °C, 0,1 mol $dm^{-3}$-es sósavoldat




*2. ábra.* A protonkoncentráció hatása a piroszőlősav $HRuCl(mSPØ_2)_3$ által katalizált hidrogénezésének sebességére. $[Ru]_0 = 1{,}4 \times 10^{-3}$ mol dm$^{-3}$, $[PS]_0 = 2 \times 10^{-2}$ mol dm$^{-3}$, $P_{össz.} = 1$ bar, T = 60 °C, V = 10 cm$^3$

ráció függvényeként [58]. Ezért a reakciósebesség pH-függésének egyetlen egyensúllyal történő leírása némiképp formális.

A krotonsav-hidrogénezés mechanizmusa nagyon hasonló a ruténium—trifenil-foszfin komplexek által katalizált olefinhidrogénezés [148] mechanizmusához. Az ionos hatásoktól eltekintve, ez a hasonlóság — eddigi ismereteink szerint — jellemző a vízoldható foszfinkomplexek kémiájára. Megfelelő pufferek alkalmazása viszont nemcsak a kinetikai vizsgálatoknál, hanem preparatív szempontból is előnyös lehet [59—61].

### *Kétfázisú katalízis*

A drága homogén katalizátorok visszanyerésére és újra felhasználására már számos módszert dolgoztak ki [75]. Az egyik ilyen lehetőség, két egymással nem elegyedő folyadékfázis használata, már 1972-ben felvetődött [76]. Eszerint az egyik folyadékfázis tartalmazza a szubsztrátumot és/vagy a terméket (tisztán vagy inert oldószeres oldatban), a másik fázis pedig a katalizátor oldata. A reakció végén a katalizátort tartalmazó fázist el lehet választani a terméket tartalmazó fázistól, és újra fel lehet használni. Ennek a módszernek számos változata ismeretes [167].

Ezen az elven alapul az a három szabadalom is, melyet KUNTZ dolgozott ki [59—61]. Az alkalmazott katalizátorok szulfonált trifenil-foszfinokat tartalmaznak, és a trifenil-foszfin szulfonálásának kb. 60%-os tisztaságú nyers termékeiből is előállíthatók.

A $HRh(CO)(mSP\O_2)_3$ katalizálja a propilén, a hexén-1 és a butadién hidroformilezését [59]; a kiindulási olefinek gyakorlatilag nem hidrogéneződnek. A reakció szelektivitására jellemző, hogy a termék több mint 90%-a lineáris aldehid. Toluol hozzáadása megkönnyíti a katalizátoroldat és a termékek elválasztását. Vízzel elegyedő alkoholok hatására viszont megnő az olefinek oldhatósága a katalizátort tartalmazó vizes fázisban, s ez a reakció sebességének növekedéséhez vezet.

A Ni(O)komplexek katalizálják az olefinek hidrocianálását [60]. Megfelelő pH-tartományban igen nagy szelektivitás érhető el; például a pentén-3-nitril hidrocianálásakor 92%-ban adipinsav-dinitril, 8%-ban metil-glutársav-dinitril képződik. A reakcióelegy feldolgozása attól függ, hogy használtak-e segédoldószert vagy sem.

Pd-foszfin komplexek katalizálják diének (butadién, izoprén) telomerizálását olyan kismolekulákkal, mint metanol, fenol, dietil-amin, morfolin, ecetsav és víz [61]. Gyenge bázisok jelenlétében a vízaddíció elég gyors ahhoz, hogy preparatív szempontból is jelentős legyen; semleges oldatokban viszont olyan lassan megy végbe, hogy a vizet mint inert oldószert lehet használni.

Ez utóbbi szabadalom példa arra az esetre, amikor a vízoldható foszfinkomplexek, mint katalizátorok alkalmazása leginkább kézenfekvő: amikor a víz nemcsak oldószer, hanem reaktáns is. A hidratálási reakciók révén olefinekből alkoholok, acetilénekből aldehidek, ill. ketonok, nitrilekből pedig savamidok [149], ill. savak állíthatók elő. Egészen a legutóbbi időkig nem vizsgálták a foszfinkomplexek katalitikus aktivitását ezekben a reakciókban — feltehetően oldékonysági okok miatt. Nemrégen azonban BENNETT és YOSHIDA kimutatták, hogy Rh-, Ir- és Pt-—trifenil-foszfin-, ill. diphos-komplexek segítségével nitrilek (pl. acetonitril) szelektíven amidokká hidratálhatók [161]. Korábban HALPERN, JAMES és KEMP [150], ill. JAMES és REMPEL [151] pedig a Ru(III)- és Rh(III)-kloro-akva-komplexek által katalizált acetilén-hidratálást tanulmányozták. Vizsgálataink szerint [77] mind a $RhCl(mSP\O_2)_3$, mind a $RuCl_2(mSP\O_2)_2$ katalizálja az acetilén hidratálását vizes, sósavas és sósavas-vizes-n-propanolos oldatokban. A reakciók igen bonyolult termékelegy képződéséhez vezetnek, a termékek között vizes közegben elsősorban acetaldehidet, sósavas-propanolos közegben pedig vinil-kloridot lehetett azonosítani. Természetesen a reakciók kinetikája is bonyolult, jellemző azonban, hogy a tisztán vizes, vagy nagy víztartalmú oldatokban mind a Rh-, mind a Ru-katalizátor aktivitása az időben jelentősen csökken, míg végül teljesen elvesztik aktivitásukat — valószínűleg a katalitikusan inaktív karbonil-foszfin-komplexek képződése miatt.

A $Pd(OH)_2(mSP\O_2)_2$ és $[Pd(OH)(OAc)(mSP\O_2)]_2$ összetételű komplexek acetilének és diének olefinekké történő szelektív hidrogénezését katalizálják vizes oldatban, illetve emulzióban [164, 166].

DROR és MANASSEN a ciklo-hexén kétfázisú hidrogénezését tanulmányozta [62]. A katalizátor egy *in situ* előállított ródiumkomplex volt, minden bizonnyal $RhCl(mSPØ_2)_3$. Mérhető hidrogénfelvételt csak segédoldószerek (metanol, etanol, DMA, dimetoxi-etán) használatával kaptak. Megállapították, hogy a hidrogénezési reakció nem a fázishatáron, hanem a vizes fázis belsejében megy végbe.

BOROWSKI, COLE-HAMILTON és WILKINSON [63] kimutatták, hogy olefineket segédoldószer nélkül is lehet hidrogénezni kétfázisú rendszerekben. Mind a $RhCl(mSPØ_2)_3$, mind a $HRuCl(mSPØ_2)_3$ hatékonyan katalizálta a hexén-1, a *cisz-* és *transz*-hexén-2 és a ciklo-hexén hidrogénezését. Terminális alkének esetén a ródiumkomplex bizonyult hatékonyabbnak és szelektívebbnek. Ezzel összhangban mi is úgy találtuk, hogy a $RhCl(mSPØ_2)_3$ sokkal aktívabban hidrogénezi a sztirolt, mint a $RuCl_2(mSPØ_2)_2$ vagy a $HRuCl(mSPØ_2)_3$ [57].

A $HRh(CO)(mSPØ_2)_3$ komplexszel olefineket hidroformileztek [63]. A katalizátor magas hőmérsékleten instabilis, ezért fölös foszfint is adtak a rendszerhez, és így jelentős szelektivitást is elértek. Hasonló körülmények között (60 bar össznyomáson és 90 °C-on) a $HRuCl(mSPØ_2)_3$ csak meglehetősen kicsiny aldehidhozammal katalizálta a hexén-1 hidroformilezését. A normál-/izo-aldehid arány kb. 3 : 1 volt [63].

A kétfázisú katalitikus eljárások egyik nehézségét az jelenti, hogy a katalizátor oldatát gyakran csak hosszas ülepítés vagy segédoldószerek beadása révén lehet veszteség nélkül visszanyerni. A *m*-szulfo-fenil-difenil-foszfin ródium(I)komplexei használatakor [63] tapasztalt ilyen nehézségeket WILKINSON és munkatársai trisz(2-piridil)-foszfin használatával próbálták elkerülni, nem teljes sikerrel [160]. Acetofenonos oldatokban a $HRh(CO)(PPh_3)[P(py)_3]_2$ összetételű komplex aktívan és szelektíven katalizálta a hexén-1 hidroformilezését. A reakció végbemenetele után azonban sem vizes savoldatokkal, sem ioncserélők segítségével nem sikerült a katalizátort a termékek oldatából kinyerni. A komplexet — erősen poláris ligandumjainak sajátságai miatt — petróleummal lehetett az oldatból kicsapni, a maximálisan visszanyert ródium mennyisége a bevitt mennyiségnek mintegy 95%-a volt.

### *Szulfonált trifenil-foszfin-alapú homogén katalizátorok rögzítése ioncserélő hordozókon*

Mint említettük, a homogén katalizátorok visszanyerésének számos módja ismeretes [75]. Gyakori, hogy kovalens kötéssel foszfino- vagy foszfinitocsoportokat kötnek oldhatatlan szilárd hordozók (sztirol-divinil-benzol kopolimerek, cellulózszármazékok, kvarcüveg) felületére, vagy esetleg nagy móltömegű, oldható, de centrifugálással elválasztható polimerekhez. Bár az ioncserélők felületén ionos kötéssel történő rögzítés nem ismeretlen [168],a korábbiakban ezt a módszert alig alkalmazták, mert a katalitikusan aktív komple-

xeknek csak kis hányada ionos jellegű. Továbbmenve, ha a komplex kation vagy anion töltése a reakció során átmenetileg zérusra, vagy éppen ellenkező előjelűre változik, a katalizátor leoldódhat az ioncserélő felületéről. Azokban az esetekben, amikor az erősen ionos jelleget a foszfin ligandumok valamely szubsztituense (elsősorban a szulfonát és a dialkil-ammónium-csoportok jönnek számításba [169, 170] biztosítja, ezzel a veszéllyel nem kell számolni.

Ioncserélők felhasználása szulfonált trifenil-foszfin, ill. komplexei megkötésére már a vegyületek első előállítása óta ismert: AHRLAND és munkatársai ilyen módon határozták meg az $mSPØ_2$ móltömegét [2]. Az utóbbi időben BOROWSKI, COLE-HAMILTON és WILKINSON kísérelte meg, hogy sztirol-divinilbenzol gyantán rögzített $HRh(CO)(mSPØ_2)_3$ segítségével olefineket hidroformilezzenek — sikertelenül [63]. Felerészben kvaternerizált diphos-származékokat és azok Rh-komplexeit állította elő QUAYLE és PINNAVAIA; a hektoriton rögzített foszfónium-etil-foszfin-alapú Rh(I)vegyületek aktív hidrogénező katalizátornak bizonyultak [155].

Vizsgálataink szerint [77] a szulfonált trifenil-foszfint tartalmazó Rh- és Ru-komplexek, mindenekelőtt a $RhCl(mSPØ_2)_3$ és a $RuCl_2(mSPØ_2)_2$ szerves vizes, ill. nem túl tömény (1 mol $dm^{-3}$) HCl-oldatokból gyakorlatilag irreverzibilisen kötődnek cellulózalapú ioncserélőkön (pl. Molselect DEAE 25, Reanal). Az így nyert termékek hatékonyan katalizálják olefinek és 2-oxokarbonsavak hidrogénezését mind vizes, mind szerves, mind pedig vizes/szerves kevert oldószerrel készült oldatokban. Eddigi eredményeink szerint összehasonlítható körülmények között a rögzített katalizátorok hatásának kinetikai jellemzői nem térnek el lényegesen a homogén oldatban alkalmazott komplexek jellemzőitől.

### *Biomembránok fluiditásának módosítása a Wilkinson-komplexszel és vízoldható analógjával*

A biomembránok fluiditását, ami az élő sejtek egyik fontos jellemzője, számos módon lehet befolyásolni. Az egyik módszer elve az, hogy a sejtmembránok foszfolipidjeinek telítetlen zsírsavjait hidrogénezik [64—65]. CHAPMAN és QUINN e célra a Wilkinson-komplexet $[RhCl/PPh_3)_3]$ használta. Szója- és tojás-lecitint, valamint szója-foszfatidil-kolint hidrogéneztek különböző összetételű tetrahidro-furán—víz elegyekben, egészen 100% víztartalomig. Az utóbbi esetben a katalizátort úgy juttatták be a foszfolipid kettős rétegbe, hogy először a ródiumkomplexet és a foszfolipidet THF-ban oldották, majd az oldatot vákuumban szárazra párolták. A közeg víztartalmának növekedésével a hidrogénezés sebessége erőteljesen csökkent (pl. az 1 : 1 összetételű elegyben mért sebesség csak 40%-a, a tiszta vízben mért pedig mindössze 8%-a volt a tiszta THF-ban mért értéknek). A membránba bejutott katalizátort azonban csak a kettős réteg jelentős károsodása árán tudták eltávolítani. Tanulmá-

nyozták számos paraméter változtatásának hatását a reakció sebességére és szelektivitására [65].

Ez esetben is előnyös vízoldható foszfin-komplexeket használni katalizátorként. Összehasonlítható körülmények között a katalizátorok aktivitása nem különbözik lényegesen, a $RhCl(mSPØ_2)_3$ használatának $RhCl(PPh_3)_3$ helyett azonban legalább egy határozott előnye van: a katalizátor eltávolítása sokkal egyszerűbb. A szulfonált trifenil-foszfint tartalmazó katalizátor anioncserélő gyanta segítségével vagy a vizes közeg sókoncentrációjának változtatásával a vezikulák kettős rétegének sérülése nélkül eltávolítható [66].

A sejtmembránok ilyen módon történő merevítése megakadályozhatja a daganatok növekedését [66]. A módszer felhasználható növények fagytűrőképessége és a sejtmembránok fluiditása közötti összefüggés tanulmányozására is [152—153].

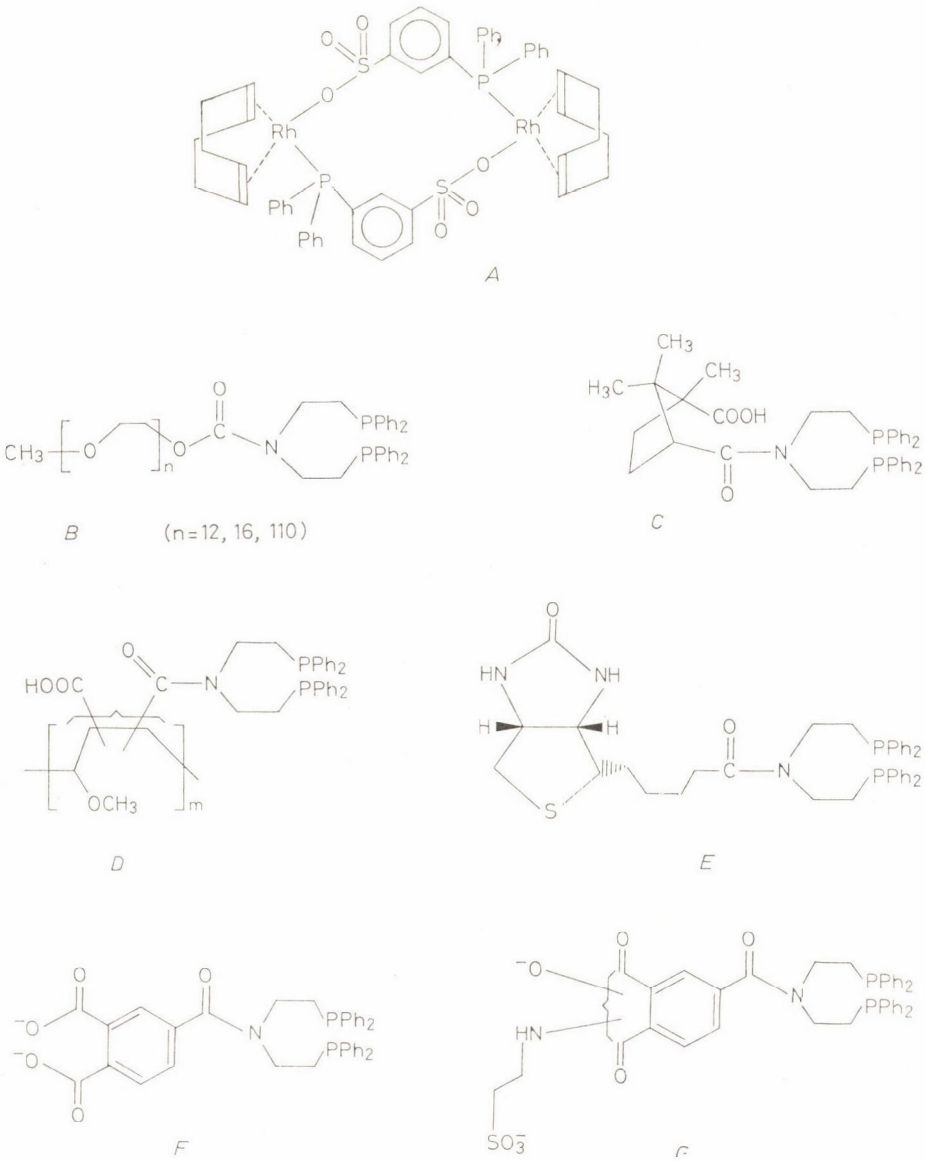
## Egyéb vízoldható foszfinkomplexek katalitikus tulajdonságai

Csupán történeti szempontból érdekes, hogy a legelső olyan tudatos vizsgálatok, amelyek a vízoldható platinafém—foszfin-komplexek katalitikus tulajdonságainak felderítésére irányultak, sikertelenül végződtek. CHATT és munkatársai úgy találták, hogy a ródium(I) trisz-(hidroxi-metil)-foszfinkomplexe vízben nem katalizálja a maleinsav hidrogénezését, bár etanolban az oktén-1 gyorsan hidrogéneződött és izomerizálódott ugyanezzel a katalizátorral [46]. A trisz(hidroxi-metil)-foszfin $PH_3$-ból és formaldehidből történő előállítása során alkalmazott Pt-só katalizátorok [47] valószínűleg Pt-hidroxi-metil-foszfin-komplexek formájában fejtik ki hatásukat.

WHITESIDES és munkatársai a bisz-(2-difenil-foszfino-etil)-amint [154] számos különböző szerkezetű foszfin szintézisének kiindulási anyagául használták [78]. Mint reaktív amin, ez könnyen beépíthető olyan vegyületekbe, melyek izocianát, savklorid, anhidrid vagy aktív észter csoportokat tartalmaznak. Ily módon szintetizálták például a *B*, *C*, *D* és *E* vegyületeket (3. ábra).

Mind *B*, mind Rh(I)komplexe vízoldható; utóbbi aktív hidrogénező katalizátor. *C* egy aszimmetrikus molekula; ródiumkomplexe 30%-os optikai szelektivitással katalizálja az α-acetamido-akrilsav hidrogénezését. *D* (pontos szerkezete nem ismert) felületaktív tulajdonságokat mutat vizes oldatokban; hasonló felületaktív foszfinok komplexeit használták kétfázisú hidrogénezések katalizátoraként [79]. Az N,N-bisz-(2-difenil-foszfino-etil)-biotin-amid (*E*) stabilis komplexet képez a ródium(I)mal, s ez a biotinrész és a protein közötti igen erős kölcsönhatás következtében gyakorlatilag irreverzibilisen kötődik egy globuláris proteinhez (avidinhoz) [80]. Az így képződő makromolekula, amely egy merev proteinvázat tartalmaz megfelelő helyen kötött Rh(I)ionok-

kal, 35—40%-os optikai szelektivitással hidrogénezte az α-acetamido-akrilsavat [81]. (Ezekben a kísérletekben oldószerként tiszta vizet használtak, és az oldatok homogének voltak.) Bár a katalizátor drága, és az optikai hozam csak mérsékelt, a merev szerkezetű, kötött foszfinmolekula természetes pro-




*3. ábra.* A $\{Rh(C_8H_{12})[Ph_2P(C_6H_4SO_3)]\}_2$ komplex szerkezete (*A*) (a szulfonált trifenil-foszfin, mint hidligandum szerepel) [63], és néhány példa (*B—G*) a bisz-(2-difenil-foszfino-etil)-aminból előállított foszfinokra [78, 163]

teinváz segítségével történő előállításának gondolata feltétlenül figyelemre méltó.

Legújabb közleményükben WHITESIDES és munkatársai a bisz-(2-difenil-foszfino-etil)-aminból előállított vízoldható foszfinok ródiumkomplexeinek különböző szubsztrátumok (Z-acetamido-fahéjsav, akrilsav-amid, piroszőlősav, flavin mononukleotid stb.) hidrogénezése esetén tapasztalt katalitikus aktivitásáról számolnak be. Az α-acetamido-akrilsav esetén 20 órai reakció után a katalitikus ciklusszám 4070 volt. Különösen jelentősek azok az eredmények, amelyek szerint ezek a komplexek katalizálják olyan tipikusan vizes közegű reakciók végbemenetelét, mint a vízgáz-reakció és a víz proton-deutérium-cseréje. Az *F* vegyület ródiumkomplexe 85 °C-on és kb. 4 bar CO nyomáson a vízgáz-reakciót; G komplexe pedig 25 °C-on 5 mol $H_2$/mol katalizátor/óra sebességgel az izotópcsere-reakciót katalizálta [163].

Az optikailag aktív amino-alkil- és amino-aril-foszfinok és ródiumkomplexeik intenzív kutatás tárgyai [82—97]. Néhány esetben részben vizes rendszereket használtak olefinek, ketonok és iminek hidrogénezésére. KUMADA azt találta [89—91], hogy szubsztituált acetamido-akrilsavak hidrogénezésekor az optikai hozam általában nő víz hozzáadására. (Egy kiugró esetben például az optikai szelektivitás 8%-ról 87%-ra nőtt, ha tiszta metanol helyett víz—metanol 1 : 3 arányú elegyét használták oldószerként.) Az enantioszelektivitás növekedését annak tulajdonították, hogy víz hatására nő a — részben ionos kötésekkel összetartott — katalizátor—szubsztrátum komplex merevsége, az amino-alkil-ferrocenil-foszfin ligandum ammóniumionja és a szubsztrátum karboxilcsoportja közötti kölcsönhatás eredményeként. Természetesen a kelátképzés is fontos lehet a hidrogénezési reakciók sztereokémiai kimenetele szempontjából [94]; ezért a donoratomok valamelyikének protonálódása hátrányos lehet. ACHIWA észlelte [95], hogy víz hatására nagymértékben csökken a királis pirrolidin-foszfinokat tartalmazó ródiumkomplexekkel katalizált hidrogénezési reakciók optikai szelektivitása.

GREGORIO és ANDREETTA olefinek hidrogénezési, hidroformilezési és izomerizációs, valamint aldehidek hidrogénezési reakcióiban amino-alkil- és 2-piridil-alkil-foszfinok Co-, Rh-, Ir- és Ru-komplexeit használták [98—99]. A reakció végén a katalizátort vizes kénsavas, hangyasavas vagy szénsavas extrakcióval vonták ki a szerves fázisból. Semlegesítés után a vizes oldatból a szubsztrátummal vagy egy inert szerves oldószerrel extrahálva tudták újra felhasználni a katalizátort, annak csak kismértékű aktivitáscsökkenésével. Szénsavas extrakció esetén semlegesítés helyett elegendő volt a nyomás csökkentésével eltávolítani az oldatból a szén-dioxidot, melyet később ismét fel tudtak használni. Így megvalósították a katalizátor és az extrahálószer teljes recirkulációját, s az elv alapján egy 1 liter olefin/óra kapacitású kísérleti berendezést is megépítettek, melyet 100—200 órás folyamatos üzemeltetések során vizsgáltak.

Szabadalmak sora [100—104] foglalkozik az etilén oligomerizációjával és polimerizációjával karboxi-foszfinok nikkelkomplexei jelenlétében. Valószínűleg itt is fontos szerepe van a kelátképzésnek, mivel a Ni(0)-*m*-karboxi-fenil-difenil-foszfin komplexek kevésbé aktív katalizátorok, mint azok, amelyek *o*-szubsztituált származékokat tartalmaznak.

A karboxi-foszfinoknak több katalitikus célú felhasználása nem ismeretes. A karboxi-etil-difenil-foszfint ruténium(II)-szulfonált trifenil-foszfin komplexekkel kombinálva a piroszőlősav és a krotonsav katalitikus hidrogénezésének sebessége gyakorlatilag nullára csökkent [77].

## Következtetések

Vízoldható foszfinok alkalmazásával vizes közegre is ki lehet terjeszteni a foszfinkomplexek katalitikus reakcióinak vizsgálatát, és új lehetőség adódik a katalizátor regenerálására. A vízoldható foszfinkomplexek széles pH-tartományban használhatók, a fémhidridek protonálódása csak 1 mol $dm^{-3}$ hidrogénion-koncentráció körül válik jelentőssé. Az alábbiakban néhány olyan lehetőségre hívjuk fel a figyelmet, melyet szisztematikusan még nem aknáztak ki:

1. Eddig főleg a szulfonált trifenil-foszfin komplexeinek katalitikus sajátságait tanulmányozták. Feltétlenül figyelmet érdemel a többi vízoldható foszfin is, különösen a vízoldható difoszfinok (pl. szulfonált diphos).

2. Kézenfekvőnek látszik az anionos ($SO_3^-$, $COO^-$) és a kationos ($R_2NH^+$) foszfinokat és komplexeiket ioncserélőkhöz kötni. Az e téren elért kezdeti eredmények [77] ellenére további részletes vizsgálatok lennének szükségesek.

3. A pH változtatásával befolyásolható egy adott reakció szelektivitása [61].

4. Reaktív szubsztituensek jelenléte a molekulában lehetőséget teremt a foszfin további módosítására [78].

Itt mi csak az átmenetifémek vízoldható foszfinkomplexeivel kapcsolatos eredményeket, lehetőségeket foglaltuk össze, de természetesen az egyéb vízoldható vegyületek [105—107] is alkalmasak lehetnek hasonló célokra.

## Függelék

### *Vízoldható foszfinok előállítása*

Az *m*-szulfo-fenil-foszfinokat trifenil-foszfin óleumos szulfonálásával lehet előállítani [1, 48, 59—61]. A *p*-szulfo-fenil-difenil-foszfin pedig kálium difenil-foszfid és kálium *p*-klór-benzol-szulfonát reakciójában képződik [108]. Ez az utóbbi reakció kivételt képez egy, a foszfinok előállítására szolgáló általános eljárás szabályszerűségei alól [109].

Tercier vagy szekunder alkálifém-foszfidok reakciója halogénezett karbonsav-észterekkel [110—111], vagy halogénezett karbonsavak vízmentes sóival [112] a megfelelő foszfino-észtert, ill. foszfino-karbonsav sóját adja. A szekunder alifás vagy ciklo-alifás foszfinok közvetlenül reagálnak a brómecetsav etilészterrel, etil-dialkil-foszfino-acetát képződése közben [113]. A klórdifenil-foszfin a megfelelő foszfino-karbonsav észterét adja ha stabilizált Reformatszkij-reagenssel (pl. $BrZnCH_2COOEt$) reagál [114]. A lúgos hidrolízis révén karboxi-etil-foszfinokat eredményező ciano-etil-foszfinokat acetonitrilnek foszfinra, primer vagy szekunder foszfinokra történő gyökös addíciójával lehet előállítani [115—119].

Telítetlen aminok reakciója foszfinnal, primer vagy szekunder foszfinokkal amino-alkil-foszfinokat eredményez [38, 115—117]. Néhány amino-alkil- és amino-aril-foszfint állítottak elő bróm-szubsztituált aromás aminokból származó Grignard-reagensekkel vagy fémmel szubsztituált aromás aminokkal [36, 89—94, 120], vagy pedig közvetlenül szekunder aminokkal $Et_3N$ jelenlétében [86—87]. Kálium fenil-foszfid és a kloro-dimetil-amino-etán reakciója dimetil-amino-etil-fenil-foszfint ad [38, 121—122]. Difenil-foszfin és bisz-(2-kloro-etil)-amin hidroklorid reakciójával pedig kálium tercier butoxid jelenlétében bisz-(2-difenil-foszfino-etil)-amin állítható elő [78].

A *β*-hidroxi-etil-dietil-foszfint *(dop)* dimetil-etil-foszfin és etilén-oxid reakciójával állították elő [123]. Hasonlóképpen reagálnak egyéb ciklikus éterek is, hidroxi-alkil-foszfinokat adva [124—125]. Aldehidek, elsősorban formaldehid, reakciója a P—H kötéssel, változatos hidroxi-foszfinokat ad [126—133]. Telítetlen alkoholok vagy acetátjaik szabad gyökös addíciója a P—H kötésre, szintén a hidroxi-szubsztituált foszfinok egy lehetséges előállítása [115—117, 134].

Ez a felsorolás természetesen nem meríti ki a preparatív módszerek körét. Számos egyéb eljárás is ismeretes az irodalomban (általában korlátozottabb alkalmazással) a karboxi- [135—142], és az amino-foszfinok [50, 111, 143—147] előállítására.

*Köszönetnyilvánítás*

A szerzők köszönetüket fejezik ki Beck Mihály akadémikusnak a dolgozat iránti folytonos érdeklődéséért és az összeállításban nyújtott segítségéért.

**Összefoglalás**

A vízoldható foszfinkomplexek kémiája nagyon hasonló a nem vízoldható származékokéhoz. Sem a protikus közeg alkalmazása, sem a víz — mint nagy fölöslegben jelenlevő potenciális ligandum — jelenléte nem okoz jelentős változást a kismolekulák ($H_2$, CO, HCN) aktiválásában. Ha azonban az elektrosztatikus kölcsönhatásoknak jelentős szerepük van, a víz, mint erősen poláris oldószer, befolyásolhatja a reakció kimenetelét. Ha a reakciókat kétfázisú vizes/

/szerves oldószer-rendszerben valósítjuk meg, a vízoldható katalizátor visszanyerhető és ismételten felhasználható. A vízoldhatóságot biztosító erősen ionos csoportok pedig lehetővé teszik, hogy a foszfinkomplexeket ioncserélő hordozókon rögzítsük.

**Summary**

The chemistry of water-soluble tertiary phosphine complexes is reviewed. These compounds are effective catalysts for the activation of small molecules in aqueous solutions. Water-solubility permits the use of two phase aqueous/organic solvents systems, while the ionic substituents bind strongly to ion-exchanging materials. By such techniques the catalyst can be relatively easily heterogenized and recirculated.

## IRODALOM

1. AHRLAND, S., CHATT, J., DAVIES, N. R.: Quart. Revs. **12,** 265 (1958)
2. AHRLAND, S., CHATT, J., DAVIES, N. R., WILLIAMS, A. A.: J. Chem. Soc. 1403 (1958)
3. AHRLAND, S., CHATT, J., DAVIES, N. R., WILLIAMS, A. A.: J. Chem. Soc. 264, 276 (1958)
4. CHATT, J.: 10. Conseil de Chimie Solvay: Quelques Problémes de Chimie Minérale, R. Stoops, Brussels, 1956. p. 344. (az 5 hivatkozásban idézett mű)
5. JÖRGENSEN, C. K.: Inorganic Complexes, Academic Press, London, 1963. p. 155
6. BOOTH, G.: Adv. Inorg. Chem. Radiochem., Academic Press, New York, 1964. Vol. 6. p. 2
7. BJERRUM, J., SALVESEN, B., WRIGHT, G. A.: Advances in the Chemistry of Coordination Compounds, ed. Kirschner, McMillan, New York, 1961. p. 126
8. SALVESEN, B., BJERRUM, J.: Acta Chem. Scand. **16,** 735 (1962)
9. WRIGHT, G., BJERRUM, J.: Acta Chem. Scand. **16,** 1262 (1962)
10. BJERRUM, J., GEORGE, R. S., HAWKINS, C. J., OLSON, D. C.: Proc. Symp. Coord. Chem., Tihany, 1964., ed. Beck, M. T., Akadémiai Kiadó, Budapest, 1965. p. 187
11. GEORGE, R., BJERRUM, J.: Acta Chem. Scand. **22,** 497 (1968)
12. HAWKINS, C. J., MONSTED, O., BJERRUM, J.: Acta Chem. Scand. **24,** 1059 (1970)
13. CHANG, J. C., BJERRUM, J.: Acta Chem. Scand. **26,** 815 (1972)
14. BJERRUM, J., CHANG, J. C.: Proc. XII. ICCC, Cracow—Zakopane, 1970. p. 229
15. BJERRUM, J.: Kémiai Közlemények **41,** 67 (1974)
16. MEIER, M.: Phosphinkomplexe von Metallen, Dissertation No. 3988, E. T. H. Zürich, 1967
17. SCHWARZENBACH, G., SCHELLENBERG, M.: Helv. Chim. Acta **48,** 28 (1965)
18. SCHELLENBERG, M., SCHWARZENBACH, G.: Proc. VII. ICCC, Stockholm, 1962. p. 158
19. GEIER, G., ERNI, I. W.: Chimia **27,** 635 (1973)
20. PETTIT, L. D., IRVING, H. M. N. H.: J. Chem. Soc. 5336 (1964)
21. PODLAHA, J., PODLAHOVÁ, J.: Collection **38,** 1730 (1973)
22. JAROŠ, T., PODLAHOVÁ, J.: J. Inorg. Nucl. Chem. **38,** 125 (1976)
23. PODLAHOVÁ, J.: Collection **43,** 57 (1978)
24. PODLAHOVÁ, J.: Collection **43,** 64 (1978)
25. RUZICKOVÁ, J., PODLAHOVÁ, J.: Collection **43,** 2853 (1978)
26. PODLAHOVÁ, J.: Collection **43,** 3007 (1978)
27. PODLAHOVÁ, J., LOUB, J.: Proc. XIX. ICCC, Prague, 1978. Vol. II. p. 100A
28. PODLAHOVÁ, J., PODLAHA, J.: Collection **44,** 321 (1979)
29. PODLAHOVÁ, J., PODLAHA, J.: Collection **44,** 1343 (1979)
30. KABACHNIK, M. I., MEDVED', T. YA., DYATLOVA, N. M., RUDOMINO, M. V., ARKHIPOVA, O. G.: Uspehi Khimii **43,** 1554 (1974)
31. KABACHNIK, M. I., DYATLOVA, N. M., MEDVED', T. YA.: Pure and Applied Chem. **44,** 269 (1975)
32. ISSLEIB, K., ZIMMERMANN, H.: Z. Anorg. Allg. Chem. **353,** 197 (1967)
33. BECHER, H. J., BENSMANN, W., FENSKE, D.: Chem. Ber. **110,** 315 (1977)
34. EMPSALL, H. D., HYDE, E. M., PAWSON, D., SHAW, B. L.: J. C. S. Dalton 1292 (1977)
35. MANN, F. G., WATSON, H. R.: J. Chem. Soc. 3950 (1957)
36. RAUCHFUSS, T. B., PATINO, F. T., ROUNDHILL, D. M.: Inorg. Chem. **14,** 652 (1975)
37. FRITZ, H. P., GORDON, I. R., SCHWARZHANS, K. E., VENANZI, L. M.: J. Chem. Soc. 5210 (1965)
38. ISSLEIB, K., KIPKE, A., HAHNFELD, V.: Z. Anorg. Allg. Chem. **444,** 5 (1978)

39. BEHRENS, H., JUNGBAUER, A., MOLL, M.: Z. Naturforsch. **32b,** 1222 (1977)
40. PIACENTI, F., BIANCHI, M., BENEDETTI, E.: Chim. Ind. (Milano) **49,** 245 (1967)
41. PREGAGLIA, G. F., ANDREETTA, A., FERRARI, G. F., UGO, R.: J. Organometal. Chem. **30,** 387 (1971)
42. GREGORIO, G., PREGAGLIA, G. F., UGO, R.: Inorg. Chim. Acta **3,** 89 (1969)
43. COLLMAN, J. P., ROPER, W. R.: J. Amer. Chem. Soc. **87,** 4008 (1965)
44. ISSLEIB, K.: Pure and Applied Chem. **44,** 237 (1975)
45. UHLIG, E.: Coord. Chem. Revs. **10,** 227 (1973)
46. CHATT, J., LEICH, G. J., SLADE, R. M.: J. C. S. Dalton 2021 (1973)
47. REUTER, M., ORTHNER, L.: Ger. Offen. 1035135 (1958); Chem. Abstr. **54,** 14125 (1960)
48. CHATT, J., COLLINS, R. B.: Brit. Pat. 1066261 (1967); Chem. Abstr. **67,** 27588 (1967)
49. BLOOM, S. M.: U. S. Pat. 3578449 (1971)
50. CARLSON, R. H.: Ger. Offen. 1806886 (1970); Chem. Abstr. **72,** 121696 (1970)
51. CARLSON, R. H.: Ger. Offen. 1817812 (1972)
52. Joó F., BECK M.: Magy. Kém. Foly. **79,** 189 (1973)
53. Joó, F.: Proc. XV. ICCC, Moscow, 1973. Vol. 2. p. 557
54. BECK, M. T., Joó, F., TÓTH, Z., VÉGVÁRI, I.: Proc. 5th Conf. on Coord. Chem., Smolenice, 1974. p. 11
55. Joó, F., BECK, M. T.: React. Kin. Catal. Lett. **2,** 257 (1975)
56. Joó, F., TÓTH, Z., BECK, M. T.: Inorg. Chim. Acta **25,** L61 (1977)
57. Joó, F., TÓTH, Z., BECK, M. T.: Proc. XIX. ICCC, Prague, 1978. Vol. II. p. 62D
58. Joó, F., SOMSÁK, L., BECK, M. T.: Proc. Symp. Rhodium in Hom. Catal., Veszprém, 1978. p. 59
59. KUNTZ, E.: Ger. Offen. 2627354 (1976)
60. KUNTZ, E.: Ger. Offen. 2700904 (1977)
61. KUNTZ, E.: Ger. Offen. 2733516 (1978)
62. DROR, Y., MANASSEN, J.: J. Mol. Catal. **2,** 219 (1976/77)
63. BOROWSKI, A. F., COLE-HAMILTON, D. J., WILKINSON, G.: Nouv. J. Chim. **2,** 137 (1978)
64. CHAPMAN, D., QUINN, P. J.: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **73,** 3971 (1976)
65. VIGO, C., GONI, F. M., QUINN, P. J., CHAPMAN, D.: Biochim. Biophys. Acta **508,** 1 (1978)
66. MADDEN, T. D., QUINN, P. J.: Biochem. Soc. Trans. **6,** 1345 (1978); és QUINN, P. J. személyes közlése
67. VASKA, L., DI LUZIO, J. W.: J. Amer. Chem. Soc. **83,** 2784 (1961)
68. OSBORN, J. A., JARDINE, F. H., YOUNG, J. F., WILKINSON, G.: J. Chem. Soc. (A) 1711 (1966)
69. EVANS, D., OSBORN, J. A., WILKINSON, C.: Inorg. Synth. **11,** 99 (1968)
70. VASKA, L.: J. Amer. Chem. Soc. **88,** 4100 (1966)
71. HALLMAN, P. S., MCGARVEY, B. R., WILKINSON, G.: J. Chem. Soc. (A) 3143 (1968)
72. ROBINSON, S. D., UTTLEY, M. F.: J. C. S. Dalton 1912 (1973)
73. COLTON, R., FARTHING, R. H.: Aust. J. Chem. **20,** 1283 (1967)
74. CARIATI, F., UGO, R., BONATI, F.: Inorg. Chem. **5,** 1128 (1966)
75. Például: MICHALSKA, Z. M., WEBSTER, D. E.: Platinum Metals Rev. **18,** 65 (1974)
76. MANASSEN, J.: Catalysis, Progress in Research, eds. Basolo and Burwell, Jr., Plenum Press, London, 1973. p. 183
77. Joó F., TÓTH Z., BECK M.: közlés alatt
78. WILSON, M. E., WHITESIDES, G. M.: J. Amer. Chem. Soc. **100,** 306 (1978)
79. FEITLER, D., WHITESIDES, G. M.: Spring Symp. of Catal. Soc., Yale, 1977; HUGHES, D. ismertette: CHEMTECH **8,** 43 (1978)
80. LIU, F.-T., LEONARD, N. J.: J. Amer. Chem. Soc. **101,** 996 (1979); és az ottani hivatkozások
81. WILSON, M. E., NUZZO, R. G., WHITESIDES, G. M.: J. Amer. Chem. Soc. **100,** 2269 (1978)
82. FIORINI, M., GIONGO, G. M., MARCATI, F., MARCONI, W.: J. Mol. Catal. **1,** 451 (1975/76)
83. FIORINI, M., MARCATI, F., GIONGO, G. M.; J. Mol. Catal. **3,** 385 (1977/78)
84. FIORINI, M., MARCATI, F., GIONGO, G. M.: J. Mol. Catal. **4,** 125 (1978)
85. FIORINI, M., GIONGO, G. M.: J. Mol. Catal. **5,** 303 (1979)
86. FIORINI, M., GIONGO, G. M., MARCATI, F., MARCONI, W.: Ger. Offen. 2718533 (1977); Chem. Abstr. **88,** 136978 (1978)
87. PRACEJUS, G., PRACEJUS, H.: Tetrahedron Lett. 3497 (1977)
88. HANAKI, K., KASHIWABARA, K., FUJITA, J.: Chem. Lett. 489 (1978)
89. HAYASHI, T., YAMAMOTO, K., KUMADA, M.: Tetrahedron Lett. 4405 (1974)
90. HAYASHI, T., MISE, T., MITACHI, S., YAMAMOTO, K., KUMADA, M.: Tetrahedron Lett. 1133 (1976)
91. KUMADA, M., HAYASHI, T.: Proc. Symp. Rhodium in Hom. Catal., Veszprém, 1978. p. 157

92. CULLEN, W. R., YEH, E.-S.: J. Organometal. Chem. **139,** C13 (1977)
93. CULLEN, W. R., SUGI, Y., YEH, E.-S.: Proc. Symp. Rhodium in Hom. Catal., Veszprém, 1978. p. 149
94. YAMAMOTO, K., TOMITA, A., TSUJI, J.: Chem. Lett. 3 (1978)
95. ACHIWA, K.: J. Amer. Chem. Soc. **98,** 8265 (1976)
96. OJIMA, I., KOGURE, T., ACHIWA, K.: Chem. Lett. 657 (1978)
97. ACHIWA, K., OHGA, Y., ITAKA, Y., SAITO, H.: Tetrahedron Lett. 4683 (1978)
98. GREGORIO, G., ANDRETTA, A.: Ger. Offen. 2313102 (1973)
99. ANDREETTA, A., BARBERIS, G., GREGORIO, G.: Chim. Ind. (Milano) **60,** 887 (1978)
100. BAUER, R. S., CHUNG, H., GLOCKNER, P. W., KEIM, W., VAN ZWET, H.: U.S. Pat. 3644563 (1972)
101. FARLEY, F. F.: U.S. Pat. 3647906 (1972)
102. MASON, R. F.: U.S. Pat. 3676523 (1972)
103. SINGLETON, D. M., GLOCKNER, P. W., KEIM, W.: Ger. Offen. 2159370 (1972); Chem. Abstr. **77,** 89124 (1972)
104. MASON, R. F., WESTWELL, A.: U.S. Pat. 3737475 (1973)
105. MAITLIS, P. M.: Proc. Symp. Rhodium in Hom. Catal., Veszprém, 1978. p. 53
106. MAITLIS, P. M.: Accounts Chem. Res. **11,** 301 (1978)
107. CHEPAIKIN, E. G., KHIDEKEL', M. L.: J. Mol. Catal. **4,** 103 (1978)
108. SCHINDLBAUER, H.: Monatsh. **96,** 2051 (1965)
109. ZORN, H., SCHINDLBAUER, H., HAGEN, H.: Chem. Ber. **98,** 2431 (1965)
110. ISSLEIB, K., THOMAS, G.: Chem. Ber. **93,** 803 (1960)
111. SCHINDLBAUER, H.: Monatsh. **96,** 1021 (1965)
112. ISSLEIB, K., KÜMMEL, R., ZIMMERMANN, H.: Angew. Chem. **77,** 172 (1965)
113. ISSLEIB, K., THOMAS, G.: Chem. Ber. **94,** 2244 (1961)
114. KIRTZ, R. D.: Thesis, Case Western Reserve Univ., Cleveland, Oh. (1969); Chem. Abstr. **74,** 18890 (1971)
115. RAUCHUT, M. M., HECHENBLEIKNER, I., CURRIER, H. A., SCHAEFER, F. C., WYSTRACH, V. P.: J. Amer. Chem. Soc. **81,** 1103 (1959)
116. RAUCHUT, M. M., CURRIER, H. A., SEMSEL, A. M., WYSTRACH, V. P.: J. Org. Chem. **26,** 5138 (1961)
117. ARBUZOV, B. A., VINOKUROVA, G. M., ALEKSANDROV, I. A.: Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 290 (1962)
118. MANN, F. G., MILLAR, I. T.: J. Chem. Soc. 4453 (1952)
119. SCHIEMENZ, G. P.: Ber. **99,** 514 (1966)
120. MANN, F. G., WATSON, H. R.: J. Chem. Soc. 3945 (1957)
121. ISSLEIB, K., RIESCHEL, R.: Chem. Ber. **98,** 2086 (1965)
122. ISSLEIB, K., KÜMMEL, R., OEHME, H., MEISSNER, I.: Chem. Ber. **101,** 3612 (1968)
123. ISSLEIB, K., MÖBIUS, H.-M.: Chem. Ber. **94,** 102 (1961)
124. ISSLEIB, K., ROLOFF, H. R.: Chem. Ber. **98,** 2091 (1965)
125. ISSLEIB, K., ROCKSTROH, K.: Chem. Ber. **96,** 407 (1963)
126. PETROV, K. A., PARSHINA, V. A.: Zhur. Obsch. Khim. **31,** 2729 (1961)
127. PETROV, K. A., PARSHINA, V. A., GAYDAMAK, V. A.: Zhur. Obsch. Khim. **31,** 3411 (1961)
128. PETROV, K. A., PARSHINA, V. A.: Zhur. Obsch. Khim. **31,** 3417 (1961)
129. PETROV, K. A., PARSHINA, V. A.: Zhur. Obsch. Khim. **31,** 3421 (1961)
130. PETROV, K. A., PARSHINA, V. A., LUZANOVA, M. B.: Zhur. Obsch. Khim. **32,** 553 (1962)
131. PETROV, K. A., PARSHINA, V. A., MANUILOV, A. F.: Zhur. Obsch. Khim. **35,** 2062 (1965)
132. MIRONOVA, Z. N., TSVETKOV, E. N., NIKOLAEV, A. G., KABACHNIK, M. I.: Zhur. Obsch. Khim. **37,** 2747 (1967)
133. TRIPETT, S.: J. Chem. Soc. 2813 (1961)
134. STILES, A. R., RUST, F. F., VAUGHAN, W. E.: U. S. Pat. 2803597 (1957); Chem. Abstr. **52,** 2049 (1958)
135. BRAUNSTEIN, P., MATT, D., MATHEY, F., THAVARD, D.: J. Chem. Res. (S) 232, ill. (M) 3041 (1978)
136. DAHL, O., JENSEN, F. K.: Acta Chem. Scand. **B29,** 863 (1975)
137. GILMAN, H., BROWN, G. E.: J. Amer. Chem. Soc. **67,** 824 (1945)
138. SCHIEMENZ, G. P.: Chem. Ber. **99,** 504 (1966)
139. FENSKE, D., BECHER, H. J.: Chem. Ber. **107,** 117 (1974)
140. FENSKE, D., BECHER, H. J.: Chem. Ber. **108,** 2115 (1975)
141. BECHER, H. J., BENSMANN, W., FENSKE, D., PFENNIG, B.: Monatsh. **109,** 1023 (1978)
142. SCHIEMENZ, G. P., SIBENICK, H.-U.: Chem. Ber. **102,** 1883 (1969)
143. COATES, H., HOYE, P. A. T.: Brit. Pat. 842593 (1960); Chem. Abstr. **55,** 4363 (1961)
144. COATES, H., HOYE, P. A. T.: Brit. Pat. 845182 (1960); Chem. Abstr. **56,** 1482 (1962)

145. PEPPERMAN, A. B. JR., DAIGLE, D. J., VAIL, S. L.: J. Org. Chem. **41,** 675 (1976)
146. PETROV, K. A., PARSHINA, V. A., ORLOV, B. A., TSYPINA, G. M.: Zhur. Obsch. Khim. **32,** 4017 (1962)
147. SCHIEMENZ, G. P., RÖHLK, K.: Chem. Ber. **104,** 1219 (1971)
148. JAMES, B. R.: Homogeneous Hydrogenation, Wiley, New York, 1973. pp. 83—85
149. VILLAIN, G., CONSTANT, G., GASET, A., KALCK, PH.: J. Mol. Catal. **7,** 355 (1980)
150. HALPERN, J., JAMES, B. R., KEMP, A. L. W.: J. Amer. Chem. Soc. **83,** 4097 (1961)
151. JAMES, B. R., REMPEL, G. L.: J. Amer. Chem. Soc. **91,** 863 (1969)
152. VIGH, L., HORVÁTH, I., FARKAS, T., HORVÁTH, L. I., BELEA, A.: Phytochemistry **18,** 787 (1979)
153. VIGH, L., HORVÁTH, I., HORVÁTH, L. I., DUDITS, D., FARKAS, T.: FEBS Letters **107,** 291 (1979); és VIGH L. személyes közlése
154. SACCONI, L., MORASSI, R.: J. Chem. Soc. (A) 2997 (1968)
155. QUAYLE, W. H., PINNAVAIA, T. J.: Inorg. Chem. **18,** 2840 (1979)
156. TÓTH, Z., JOÓ, F., BECK, M. T.: 1st International Summer School on Metal Complex Catal., Wroclaw—Karpacz Bierutowice, Abstr., 1979. p. 93
157. TÓTH Z., JOÓ F., BECK M.: Magy. Kém. Foly. **85,** 571 (1979)
158. TÓTH Z., JOÓ F., BECK M.: Magy. Kém. Foly. **86,** 20 (1980)
159. TÓTH Z., JOÓ F., BECK M.: Magy. Kém. Foly. **86,** 173 (1980)
160. KURTEV, K., RIBOLA, D., JONES, R. A., COLE-HAMILTON, D. J., WILKINSON, G.: J. C. S. Dalton 55 (1980)
161. BENNETT, M. A., YOSHIDA, T.: J. Amer. Chem. Soc., **95,** 3030 (1973)
162. CHAUDRET, B. N., COLE-HAMILTON, D. J., NOHR, R. S., WILKINSON, G.: J. C. S. Dalton 1546 (1977)
163. NUZZO, R. G., FEITLER, D., WHITESIDES, C. M.: J. Amer. Chem. Soc. **101,** 3683 (1979)
164. BERENBLJUM, A. SZ., TURKOVA, T. V., MOJSZEJEV, I. I.: Koordinacionnaja Khimija **5,** 773 (1979)
165. TURKOVA, T. V., BERENBLJUM, A. SZ., MOJSZEJEV, I. I.: Izv. AN SZSZSZR Szer. Khim. 1654 (1980)
166. BERENBLJUM, A. SZ., TURKOVA, T. V., MOJSZEJEV, I. I.: Izv. AN SZSZSZR Szer. Khim. 2153 (1980)
167. DUROCHER, A., KEIM, W., VONCKEN, P.: COMPENDIUM 75/76 (Ergänzungsband „Erdöl und Kohle") 347 (1976)
168. BERENBLJUM, A. SZ., LAHMAN, L. I., MOJSZEJEV, I. I., RADCSENKO, E. D., KALECSIC, I. V., KHIDEKEL', M. E.: Izv. AN SZSZSZR Szer. Khim. 1283, 1287 (1975)
169. TANG, S. C., PAXSON, T. E., KIM, L.: J. Mol. Catal. **9,** 313 (1980)
170. MAZZEI, M., MARCONI, W., RIOCCI, M.: J. Mol. Catal. **9,** 381 (1980)
171. TÓTH, Z., JOÓ, F., BECK, M. T.: Inorg. Chim. Acta **42,** 153 (1980)

*Kémiai Közlemények 55. kötet 1981 p. 373—395*

# TETRAGONÁLIS-PLANÁRIS SZERKEZET A SZERVETLEN ÉS KOORDINÁCIÓS KÉMIÁBAN I.

## A KOORDINÁCIÓS TÉR KIALAKULÁSÁNAK LEHETŐSÉGEI ÉS TÍPUSAI. A KOORDINATÍV KÖTÉS LIGANDUMTÉR ELMÉLETE

MINK JÁNOS
a kémiai tudományok doktora

P. L. GOGGIN
egyetemi tanár

*(Magyar Tudományos Akadémia Izotóp Intézete, Budapest; Bristoli Egyetem Szervetlen Kémiai Tanszéke, Bristol, Anglia)*

Érkezett 1980. augusztus 15-én

### Bevezetés

Az átmenetifémek koordinációs kémiájának az utóbbi tizenöt-húsz évben észlelt látványos fejlődése késztetett bennünket arra, hogy megpróbálkozzunk egy szűkebb terület, a tetragonális-planáris szerkezetű vegyületek, főként szerkezeti kémiai szempontból fontos kutatási eredményeit összefoglalni. Ezekről szeretnénk beszámolni ebben és az ezt követő közleményekben.

A planáris komplexek igen nagy szerepet játszottak a koordinációs kémia fejlődésében. A négyes koordinációs számú planáris szerkezetek vizsgálatai vezettek a *cisz-* és *transz*-geometriai izomerizáció elvének felismeréséhez. ALFRED WERNER [1] 1893-ban közölte a $[PtCl_2(NH_3)_2]$*cisz-* és *transz*-izomerizációját, mely vegyület $\alpha$- ill. $\beta$-formával nevezett izomerjeit már közel 150 éve szintetizálta PEYRONE [2], ill. REISET [3].

A $[PtCl_2L_2]$ (L = $NH_3$, py) különböző reakciómechanizmusának és a termékek szerkezetének vizsgálati eredményei alapján CSERNYAJEV [4] vezette be 1926-ban a *transz*-effektus terminológiáját, mely később a tetragonális-planáris, illetve az oktaéderes ligandumtér reakcióképességének és a reakciómechanizmus befolyásolhatóságának alaptételévé vált. A *transz*-effektus tételszerű megfogalmazásával számos neves szerző foglalkozott, mint pl. QUAGLIANO és SCHUBERT [5], vagy CHATT, DUNCANSON és VANANZI [6], de a legsikerültebb és legáltalánosabb megszövegezése a platina és más nemesfémek kémiájával foglalkozó konferencia szervező bizottságának közleményében született meg a Szovjetunióban, 1954-ben [7, 8]. Jelentős tevékenységet fejtett ki e területen BASOLO és PEARSON [9, 10], valamint a kinetikai *transz*-effektus (*transz*-labilizáló hatás) és az izolált molekulákban észlelhető szerkezeti *transz*-hatás elvi megkülönböztetésében PIDCOCK, RICHARDS és VENANZI [11, 12].

Fundamentális felfedezésnek tekinthetjük CSUGAJEV [13] munkáját is, aki 1905-ben állapította meg, hogy a mélyvörös színű *bisz*-(dimetilglikoximato)-nikkel(II) ligandumtere szintén planáris szerkezetű. Ma már ismeretes, hogy a fémek igen széles köre tud komplexet képezni, igen nagy számú kétfogú (pl. 1,2-ditiolátok), vagy négyfogú (pl. porfirinek) ligandumokkal.

Több tetragonális-planáris komplex sajátos elnevezést kapott a kémiai szakirodalomban. Ilyenek pl.:

*a)* $[PtCl_3(C_2H_4)] \cdot H_2O$ Zeise-só [14]

*b)* $[RhCl(PPh_3)_3]$ Wilkinson-féle katalizátor [15]

*c)* $Ph_3P-\overset{\overset{\displaystyle O}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle Cl}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle C}{|}}{Ir}}}-PPh_3$ Vaska-féle vegyület [16]

*d)* $[PtCl_4][Pt(NH_3)_4]$ Magnus-féle zöld só

A magyar szakirodalomban több összefoglaló, ill. monográfia jelent meg az utóbbi években, mely munkák a szervetlen és koordinációs vegyületek számos kémiai, kötéselméleti és molekulaszerkezeti sajátosságáról adnak a legújabb szakirodalom alapján átfogó képet. Lásd pl. [17a—17q].

Az összefoglaló közleményben a tetragonális-planáris szerkezetű (átmenetifém, halogén és nemesgáz) vegyületek molekulaszerkezeti és kötéselméleti sajátosságaival foglalkozunk, különös figyelmet szentelve a korszerű fizikai-kémiai szerkezetvizsgálati módszereknek. E területen az utóbbi években megjelent rendkívül nagyszámú közlemény arra késztetett bennünket, hogy az egyes vizsgálati módszerek illusztrálására a legtipikusabb példákat emeljük ki az oda tartozó szakirodalom teljességének ismertetésére irányuló törekvés nélkül.

Az összefoglaló közlemények elkészítéséhez a folyóirat-szakirodalmon túl számos monográfiát használtunk fel [18—34], melyek közül különös figyelemmel követtük WELLS [20], ADAMS [22], FERRARO [25], COTTON és WILKINSON [27], PURCELL és KOTZ [33], valamint NAKAMOTO [34] jól ismert monográfiáit a fémkomplexek szerkezetvizsgálata területéről.

A tetragonális-planáris komplexek kémiai sajátosságainak vizsgálatakor főként BASOLO és PEARSON [10], MAITLIS [24], HARTLEY [29], BELLUCO [30], valamint MALATESTA és CENINI [31] monográfiáira támaszkodtunk.

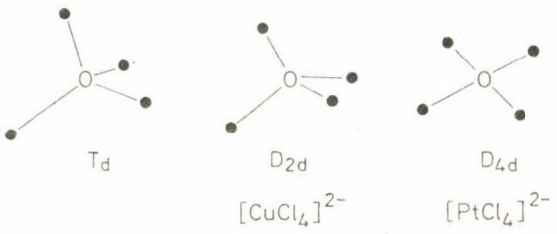
A fenti átfogó jellegű monográfiák főként a tetragonális-planáris komplexek kémiai tulajdonságaival foglalkoznak, és mindössze néhány oldalban fog-

lalják össze a molekulaszerkezeti sajátosságokat. Reméljük, hogy ezekben a közleményekben sikerül a koordinációs és szervetlen vegyületek e sajátos csoportjáról a korábbi összefoglalóknál bővebben, egy valóban jellemző, átfogó összképet kialakítanunk a molekulaszerkezeti kutatások jelenlegi eredményeiről.

## A tetragonális-planáris koordináció kialakulásának lehetőségei

A négy ligandumot tartalmazó komplexek között a tetragonális-planáris szerkezet gyakoriságát nem lehet összehasonlítani a tetraéderes koordinációval. A koordinációs szféra geometriájának kialakulását elsősorban a központi atom (ion) le nem zárt elektronhéjának a ligandumtérrel való kölcsönhatása határozza meg. Elektrosztatikus és sztérikus effektusok mindenképpen a tetraéderes geometriának kedveznek, így a tetragonális-planáris koordináció egy kevésbé stabil szerkezetnek tűnik.

A tetragonális-planáris szerkezetet úgy is tekinthetjük, mint egy sajátos oktaédert, ahol az axiális ligandumokat a nem kötő d-pálya végtelen távolságba taszította, vagypedig a tetraéder négy vegyértékpárjának torzulása útján egy $D_{2d}$ átmeneti szerkezeten keresztül egy planáris ligandumtér kialakulását:




Ha ez a torzulás kicsi, úgy egy torzított tetraéder áll elő ($D_{2d}$). Ilyen átmeneti szerkezetet képvisel a $[CuCl_4]^{2-}$, ahol a vegyértékszögek $120 \pm 3°$, ill. $104 \pm 3°$, a röntgendiffrakciós vizsgálatok alapján [35].

Sajátos szerkezeti izomeriát mutatnak a Ni(II) vegyületek, amelyek körülményektől függően tetraéderes vagy tetragonális-planáris szerkezetet vehetnek fel.

Az $\alpha$-$PdCl_2$ például tetragonális-planáris polimer láncot képez kristályos állapotban [36], míg a $PdF_2$ rutil szerkezetben kristályosodik nyújtott oktaéderes koordinációt alakítva ki [37].

Ugyanakkor a Pt(II)vegyületek szinte kivétel nélkül tetragonális-planáris szerkezetűek, azaz megállapíthatjuk, hogy a d-mező fémeinél a $3d < 4d < < 5d$ sorrendjében a $D_{4h}$ szerkezet kedvezményezettsége növekszik.

Az 1. ábra foglalja össze azokat a fémeket (M) és elemeket (E), amelyek a tetragonális-planáris komplexek központi atomjai lehetnek.

[MX4]

| VIII B | | I B |
|---|---|---|
| | Ni (II) | Cu (II)<br>Cu (III) |
| Rh (I) | Pd (II) | Ag (II)<br>Ag (III) |
| Ir (I) | Pt (II) | Au (III) |

[EX4]

| VII A | VIII A |
|---|---|
| Cl (III) | |
| Br (III) | |
| I (III) | Xe (IV) |

*1. ábra.* $[MX_4]$ és $[EX]_4$ ($D_{4h}$) tetragonális-planáris kötésszerkezetre hajlamos központi elemek

Az átmenetifémek között a +1, +2, ill. +3 oxidációs számú, $d^8$ (esetleg $d^9$) konfigurációjú ionok alkothatják a komplexek magját.

A Pd(II), Pt(II) és Au(III) számos vegyülete ismert $D_{4h}$ szimmetriájú koordinációs térrel, kevesebb hasonló vegyület fordul elő Ni(II), Rh(I) és Ir(I) magokkal, és mindössze néhány Cu(II), ill. Ag(III) komplex ismeretes. Ezt a csoportosítást igyekeztünk szemléltetni az 1. ábrán az átmenetifémek periódusos rendszerben betöltött helyének megkülönböztetett vonalú keretezésével.

A +3 oxidációs számú halogének, ill. a +4 oxidációs számú Xe ionok valamennyien $s^2p^2$ elektronkonfigurációhoz tartoznak, és főként a p-pályák, mint kötőpályák hozzák létre a tetragonális-planáris koordinációs teret.

Az $[EX_4]$ típusú vegyületek közül főként a fluoridok fordulnak elő, valamint a $[ICl_4]^-$ ismeretes.

Természetesen speciális geometriájú többfogú ligandumokkal az 1. ábrán látható fémek sora jelentősen kibővülhet, így az ismert sík-négyzetes szerkezetű vegyületek száma ma már igen jelentős.

## Tetragonális-planáris szerkezetek típusai és csoportosítása

Az előző fejezetben e vegyülettípusok egyfajta csoportosításával már találkoztunk, megállapítva, hogy a központi atom minősége szerint általában $d^8$ elektronszerkezetű átmenetifémek, és az egyes fő csoportok elemei (Cl, Br, I, Xe) képezhetnek tetragonális-planáris szerkezetet (lásd 1. ábrát). A központi atomok számát tekintve három nagy csoportba, a monomerek, dimerek és polimerek csoportjába sorolhatjuk e vegyületeket.

A központi atomok (M, E), a halogének (X) és a ligandumok (L) sokfélesége igen nagy számú vegyület előfordulását teszi lehetővé.

Az egyes vegyülettípusoknál leggyakrabban előforduló, M, X és L atomokat, ill. csoportokat foglaljuk össze, ami nem jelenti azt, hogy ezek tetszőleges kombinációi ténylegesen előállítható vegyületek.

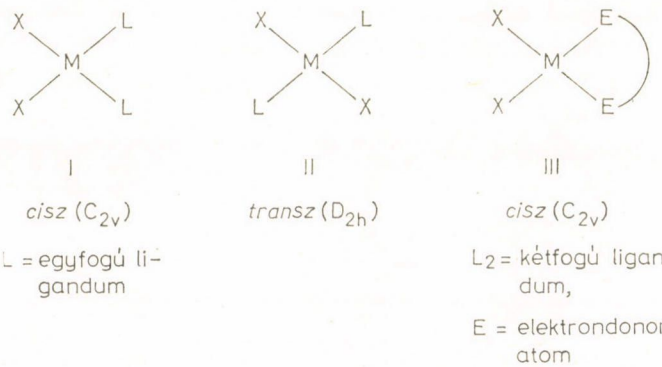
*Monomerek* (egymagvú komplexek)

Az egy központi atomból álló, négy „terminális" kötést tartalmazó monomereket az $[MX_{4-m}L_m]^{n-}$ (m = 1, , 3 és 4) általános képlettel lehet jellemezni. Az X és az L sokfélesége és azok kombinációja nagyszámú vegyület kialakulásához vezethet.

Az $[MX_4]^{n-}$ és $[EX_4]^{n-}$ típusú vegyületeket a koordinációs tér legmagasabb $D_{4h}$ szimmetriája jellemzi. Ide sorolhatók az M = Ni(II), Pd(II), Au(III) fémek különböző tetrahalogenidjei (X = Cl, Br, I) és -cianidjai, valamint a nemfémek E = Xe(IV), Cl(III), Br(III) és I(III) tetrafluoridjai és a $ICl_4^-$.

Pontszerűnek tekintve az L csoportot az egy ligandumot tartalmazó $[MX_3L]^{n-}$ típusú vegyületek ligandumtere $C_{2v}$ szimmetriával jellemezhető. Ide tartoznak a Pd(II), Pt(II), különböző halogenidjei, (X = Cl, Br vagy I) a leggyakrabban előforduló elektrondonor ligandumokkal, mint pl. $PR_3$, $AsR_3$, $PX_3$ (X = F, Cl, Br), CO, py, vagy telítetlen kötéseket tartalmazó vegyületek, $C_2H_4$, $C_3H_6$, $NCCH_3$, acetilén, szubsztituált acetilének, és mások.

A leggyakrabban semleges töltésű $[MX_2L_2]$ vegyületek szerkezeti sajátossága a *cisz-transz* izomeria:




A *cisz*-vegyületek esetében a leggyakrabban előforduló központi fématom az Rh(I), Ir(I), Pd(II) és Pt(II), valamint az X a három halogén (Cl, Br, I), vagy SCN lehet, ugyanakkor jodidok kevésbé gyakoriak. A *cisz*-szerkezet sztereokémiailag lehetővé teszi, hogy egyfogú ligandumok mellett (L = $NH_3$, $PR_3$, $AsR_3$, $SbR_3$, $SR_2$, $SeR_2$, $TeR_2$, py, CO) megfelelő távolságban két donoratomot tartalmazó kétfogú ligandumok is (bipy, diének, COD, en és egyéb, pl. N, S, Se atomokat tartalmazó etilén-diamin típusú vegyületek) képezhessenek stabilis komplexeket.

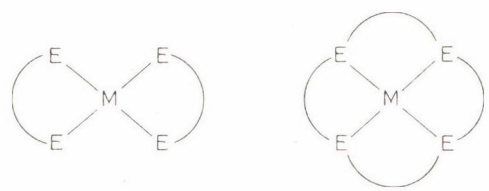
A *transz*-szerkezetű ($MX_2L_2$] összetételű vegyületek Ni(II), Pd(II), Pt(II) és Au(III) leggyakrabban előforduló központi atom mellett az X = Cl, Br, I és CN kombinációk találhatók. Csak egyfogú ligandumok ($NH_3$, $PR_3$, $AsR_3$, $SR_2$, $SeR_2$, py, tiokarbamid) kapcsolódhatnak *transz*-pozícióban.

A Pt(II)-nek nagyszámú *transz*-komplexe ismert, melynek összetétele [PtLL'$X_2$], ahol L' primer amin és L a szokásos donoratomot tartalmazó egyfogú ligandum ($PR_3$, $AsR_3$, $SbR_3$, $SR_2$) [38].

Viszonylag ritkább a három neutrális ligandumot tartalmazó $[MXL_3]^{n+}$ típusú komplexek előfordulása. Főként Pd(II) és Pt(II) vegyületekben találkozunk különböző halogén ligandumok kombinációjával. A ligandumok közül a $PR_3$, $AsR_3$ (R = Me, Et) és $NH_3$ a leggyakoribb. A ligandumok variációja $[MXL_2L']^{n+}$ típusú komplexeknél sokféle lehet, és ide sorolhatók a nagyszámú $[MXL_2H]$ összetételű Pt(II) és Pd(II) hidridek is.

Az egyfogú ligandumot tartalmazó $[ML_4]^{n+}$ típusú komplexek között a leggyakoribbak a tetramin származékok. Ismeretesek a Ni(O), Pd(O) és Pt(O) $PX_3$ ligandumokkal alkotott vegyületei is, melyek azonban tetraéderes szerkezetűek. Sajátos szerkezetek a Magnus-sónak nevezett vegyületek, melyek $[PtL_4][PtCl_4]$ általános összetételűek és a $[PtCl_4]^{2-}$ és L reakciójával állíthatók elő.

A kétfogú és négyfogú ligandumok igen nagy számú tetragonális-planáris szerkezetű komplexet képesek létrehozni, melyek szerkezetét sematikusan az alábbi ábrán szemléltetjük:




IV kétfogú ligandum ($D_{2h}$)

V négyfogú ligandum ($D_{4h}$)

A ligandumok donoratomjai között leggyakoribbak a N, O, S, P és As. A négyfogú ligandumokat tartalmazó dimetil-glioxim, porfirin, ftalocianid stb. típusú komplexek esetében a központi fématomok választéka jelentősen kibővül.

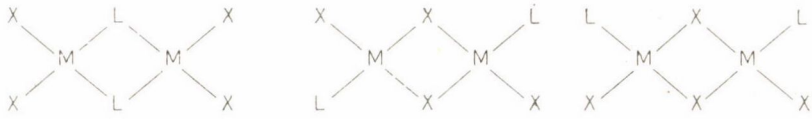
*Dimerek* (kétmagvú komplexek)

Elsősorban az átmenetifémek, mint központi atomok képesek híd-kötésekkel planáris szerkezetű dimereket létrehozni, de ismeretes pl. a $I_2Cl_6$ molekula is. Az $[M_2X_{6-m}L_m]^{n-}$ általános képlettel jellemezhetők, ahol X általában

halogén, L pedig elektrondonor atomot tartalmazó egyfogú ligandum, és m = 0, 2, 4, esetleg 6 értékeket vehet fel.

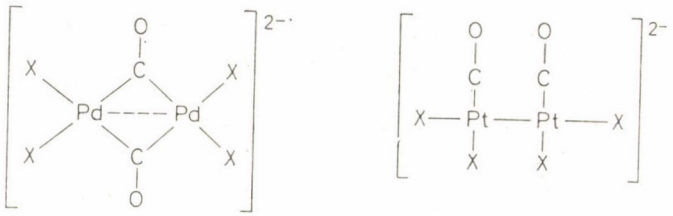
Az $[M_2X_6]^{n-}$ összetételű komplexeket a Pd(II), Pt(II) és Au(III) képez, ahol X = Cl, Br és ritkábban I lehet.

Az $[M_2X_4L_2]^{n-}$ típusú komplexek esetében elméletileg 6 különböző pozícióban lehet a két ligandum, de a gyakorlatban legvalószínűbben előforduló három szerkezet az alábbi:



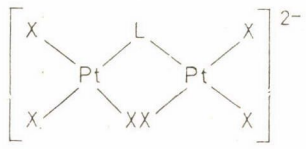

VI ($D_{2h}$) VII ($C_{2h}$) *transz* VIII ($C_{2v}$) *cisz*

ahol az első esetben a híd kötéseket a ligandumok képezik, míg a második és harmadik típusnál a két ligandum terminális kötésben *transz-* ill. *cisz*-pozícióban van. Általában a Pd(II) és Pt(II) képez $[M_2X_4L_2]$ összetételű komplexeket. A halogének híd-kötés kialakítására való affinitása általában erősebb, mint a szokásos neutrális elektrondonor ligandumoké, így a VII-szerkezet sokkal gyakrabban fordul elő, mint a VI-os. Számos komplex esetében mindhárom, X = Cl, Br és I származék ismeretes. A leggyakoribb ligandumok a következők: $SEt_2$, $PR_3$, $AsR_3$, CO, $C_2H_4$ és sztirol. A ritkábban előforduló ligandum híd kötéssel (VI) az alábbi komplexek ismertek: $[Pt_2Br_4(SMe_2)_2]$ [39], $[Pt_2X_4(TeMe_2)_2]$ [40], Pd(I) sajátos karbonil vegyülete $[Pd_2X_4(CO)_2]^{2-}$, (X = Cl, Br), ahol gyenge fém-fém kölcsönhatás is feltételezhető [41]. A tio-vegyület hajlított a híd mentén [53]. Hasonló tulajdonságú a IX anion, mely szilárd halmazállapotban sík, oldatban vagy nagy térkitöltésű kation, pl. $[NP^n_{n+}]$ jelenlétében olajszerű és hajlított szerkezetű a híd CO csoportok mentén. Egyértelmű fém-fém kötés alakul ki az analóg Pt(I) komplex esetében (X) és a Pt-atomok koordinációs síkja 30°-kal elfordított a Pt—Pt kötés mentén [54, 55].




IX ($D_{2h}$) X ($C_2$)

A VI típushoz állnak legközelebb az egyszeri ligandum híd kötéssel összekapcsolt dimerek (XI):

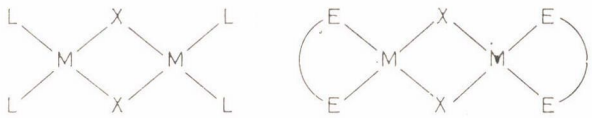


XI

ahol X = Cl, Br és L = $SMe_2$ [56].

A *transz*-planáris szerkezet mellett (VII) lehetséges a *cisz*-planáris komplex is (VIII). Ez a szerkezet akkor alakulhat ki, amikor a $[Pt_2X_4L_2]$ összetételű rendszer tio-, foszfido- vagy arzenido-csoportokat tartalmaz [42].

Az $[M_2X_2L_4]^{n+}$ típusú komplexek az alábbi általános szerkezetekkel jellemezhetők:



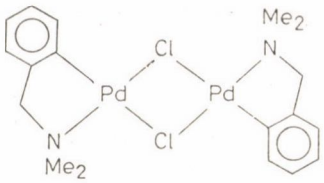
XII ($D_{2h}$) XIII ($D_{2h}$)

A négy egyforma ligandumot tartalmazó komplexet a $[Pt_2X_2(PR_3)_4]^{2+}$ [43, 44] típusú kationok képviselik. Ide sorolhatók a halogén hidas $[Au_2X_2Me_4]$ vegyületek is [21], bár a neutrális ligandumok szerepét itt a Me-csoportok töltik be. Az 1,5-COD Rh(I)-gyel alkotott planáris dimerje megfelel a XIII szerkezetnek [45—46]; ahol az E donoratomok a C=C kötéseket jelentik. A híd atomok mentén hajlított $[RhX_2(CO)_4]$ összetételű Rh(I) karbonil (X = Cl, Br) a XII típushoz tartozik [57—59].

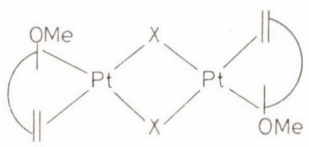
A Pd(O) 1,10-fenantrolin dimer komplexét is CO hidak kötik össze [47], a IX típusú vegyületekhez hasonlóan [41], de ez a vegyület tetraéderes szerkezetű.

A XIII-as szerkezetű komplexekhez sorolhatók az aszimmetrikus „kétfogú" ligandumokat tartalmazó halogén-hidas dimerek, melyek elektrofil aromás szubsztitúció útján keletkeznek a megfelelő $K_2[MX_4^-]$ vegyületből. Az ún. „kétfogú" ligandum fém-szén kötése mellett a geometriailag megfelelő helyen levő ligandum donor atom vagy C=C kötés és a fém között alakul ki. A fématomok ilyen kötésszerkezetét szemléltetik a XIV és XV-ös komplexek, melyek a VII-es típushoz hasonlóak

A XIV-es számú komplex ligandumai a ábrán látható $PhCH_2NMe_2$ [48] mellett például PhN=NPh [12], $RC{=}CH{-}CR'_2NMe_2$ [50] és $[(PPh_2H)Fe(CO)_4]$ [61] is előfordulnak. A Pt(II) komplexek (XV) dién-oxi-

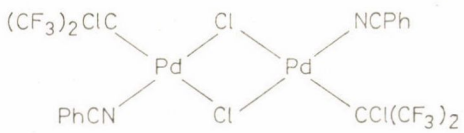



XIV

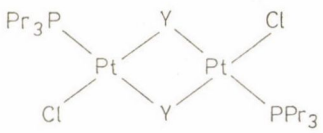



XV

metil származékokkal alakulnak ki, mint pl. COD-oximetil [51], vagy a diciklopentadién-oximetil [52] ligandumokkal.



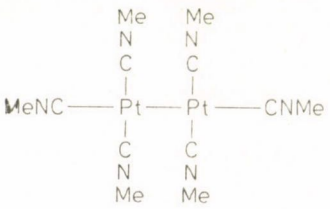

XVI [60]



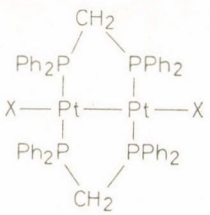

XVII

A XVI-os Pd(II) komplex a VII-es, illetve a XIV-es típusú ligandumtér szerkezettel analóg. A XVII-es komplex esetében Y = SCN [62, 63], de híd kötésben előfordulhatnak egymástól különböző csoportok is $Y_1 = NH_2$, $Y_2 = -N=NH$ [65]. Ez utóbbi sajátossága, hogy a halogének terminális kötésben vannak. Az SCN ligandum mindkét végével kapcsolódhat a szomszédos fématomokhoz —SCN— hidat képezve, így két izomerje lehet.

Fém-fém kötés kialakulásához vezettek az alábbi Pt(I) komplexek:




XVIII/a [65]

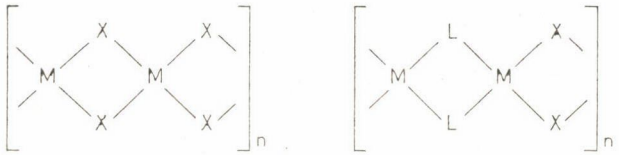



XVIII/b [66, 67]

A XVIII/b típusú komplexeket „A"-vázas molekuláknak hívjuk.

*Polimerek* (többmagvú komplexek)

Az $(MX_2)_n$ általános összetételű polimerek röntgendiffrakciós vizsgálata alapján a fématomok körüli kötésszögek közel 90°-nak adódnak (XIX).

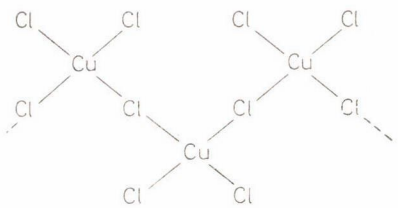


XIX XX

A XIX-es szerkezettel analóg az $\alpha$-$PdCl_2$, $PdBr_2$, $PdO_2$, $PtO_2$ (lásd pl. [29]-et), vagy a $CuCl_2$ és $CuBr_2$ [68] kristályszerkezetének váza.

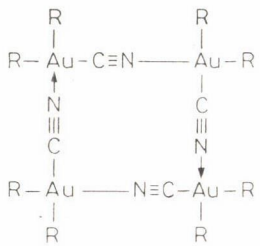
A XX-as típusú szerkezet a Pd(I) $[PdX(CO)]_n$ összetételű polimerjére jellemző, ahol X = Cl és Br [41]. Az előállítás körülményeitől függően $[Pd_4Cl_6(CO)_4]^{2-}$ tetramer-anion és $[PdCl(CO)]_6(PhCN)_2$ hexamer neutrális komplexek azonosíthatók az infravörös színképek alapján [41].

Planáris $CuCl_4$ csoportok alakulnak ki a $KCuCl_3$ és a $CsCuCl_3$ kristályszerkezetében, ahol két-két szomszédos Cl-atomon osztozik a két szomszédos fématom (XXI) [68].

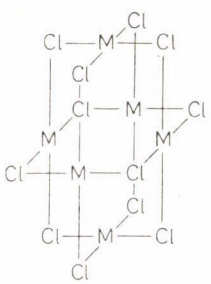


XXI

Sajátos szerkezetű $[Au(CN)R_2]_4$ (R = Et és Pr) összetételű planáris tetramer szerkezete az alábbi [69]:



XXII



XXIII

Az $\alpha$-$PdCl_2$ polimernél (XIX) termodinamikailag stabilisabb a XXIII hexamer $\beta$-forma, amelynél a sík-négyszögek a csúcsaikkal érintkeznek [36, 70, 71].

## A koordinatív kötés ligandumtér elmélete

A komplexekben uralkodó kötésviszonyok értelmezésének ma elfogadott elmélete hosszú történelmi fejlődés eredményeként született meg. A századforduló Werner-féle koordinációs elméletéből kiindulva, az oktettelméleten és az elektrosztatikus-modellen keresztül jutott el egy olyan kvantitatív kép kialakításáig, mely összhangban van az elektronenergiákkal és az elektrongerjesztési színkép kísérleti adataival.

Alapvetően három elémleti módszer áll ma rendelkezésünkre: a vegyértékkötés-elmélet, a kristálytérelmélet vagy ligandumtér-elmélet és a molekulapálya módszerek [93].

A vegyértékkötés-elmélet meglehetősen nehézkes és csak speciális esetekben ad kielégítő eredményeket.

A kristálytérelmélet a ligandumokat pontszerű töltéseknek tekinti, melyeket a központi fémionnal elektrosztatikus erők kapcsolják össze [94]. Ebből következik, hogy a kristálytérelmélet csupán tisztán ionos kötésű komplexek tárgyalására alkalmas.

A koordinatív kötés, ill. általában a kémiai kötés természete ennél bonyolultabb. A ligandumtér-elmélet már figyelembe veszi azt, hogy minden kötés ionos és kovalens jellegű összetevők eredője, és az MO—LCAO-módszer alkalmazásával igyekszik leírni a koordinációs tér elektronhéj szerkezetét (pl. [95]). Ez tulajdonképpen a molekulapálya módszer félkvantitatív alkalmazása komplexekre.

Az alábbiakban az átmenetifémek és nemfémek tetragonális-planáris komplexei molekulapályáinak kialakulását egyszerű kvalitatív tárgyalásmódban mutatjuk be.

### *Átmenetifémkomplexek molekulapályái*

A kristálytérelmélet értelmében a központi ion elektronszerkezete a szabad, izolált ion elektronszerkezete alapján értelmezhető. A ligandumok elektromos terének hatására a központi izolált ion atomi szimmetriája megváltozik. A tetragonális-planárisan negatív töltésekkel az x és y tengelyek síkjában körülvett $M^{2+}$ ion szimmetriája az eredeti forgáscsoport helyett már az alacsonyabb osztályú $D_{4h}$ csoport. A $D_{4h}$ csoport karaktereit az 1. táblázat tartalmazza. Itt egyben megadtuk azt is, hogy a d-pályák x, y, z koordinátái (másodfokig bezárólag) mely reprezentációk szerint transzformálódnak.

Az atomi d-pályák, mint alapvetően vegyérték-pályák, a komplex esetében az $a_{1g}$, $b_{1g}$, $b_{2g}$, ill. a kétszeresen elfajult $e_g$ reprezentációkba transzformálódnak. A d-pályák által alkotott ötdimenziós reprezentáció az atomi pályák elfajultságának jelentős megszűnését jelenti és az alacsonyabb szimmetriájú $D_{4h}$ csoportban már nem irreducibilis reprezentáció.

**1. táblázat**

*A $D_{4h}$ csoport karakter táblája*

| $D_{4h}$ | E | $2C_4$ (z) | $C_4^2$ $C_2'$ | $2C_2$ | $2C_2'$ | i | $2S_4$ | $\sigma_h$ | $2\sigma_v$ | $2\sigma_d$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $a_{1g}$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $z^2$ |
| $a_{2g}$ | 1 | 1 | 1 | −1 | −1 | 1 | 1 | 1 | −1 | −1 | |
| $b_{1g}$ | 1 | −1 | 1 | 1 | −1 | 1 | −1 | 1 | 1 | −1 | $x^2-y^2$ |
| $b_{2g}$ | 1 | −1 | 1 | −1 | 1 | 1 | −1 | 1 | −1 | 1 | xy |
| $e_g$ | 2 | 0 | −2 | 0 | 0 | 2 | 0 | −2 | 0 | 0 | xz, yz |
| $a_{1u}$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | −1 | −1 | −1 | −1 | −1 | |
| $a_{2u}$ | 1 | 1 | 1 | −1 | −1 | −1 | −1 | −1 | 1 | 1 | |
| $b_{1u}$ | 1 | −1 | 1 | 1 | −1 | −1 | 1 | −1 | −1 | 1 | |
| $b_{2u}$ | 1 | −1 | 1 | −1 | 1 | −1 | 1 | −1 | 1 | −1 | |
| $e_u$ | 2 | 0 | −1 | 0 | 0 | −2 | 0 | 2 | 0 | 0 | |
| d* | 5 | −1 | 1 | 1 | 1 | 5 | −1 | 1 | 1 | 1 | $a_{1g}+b_{1g}+b_{2g}+e_g$ |

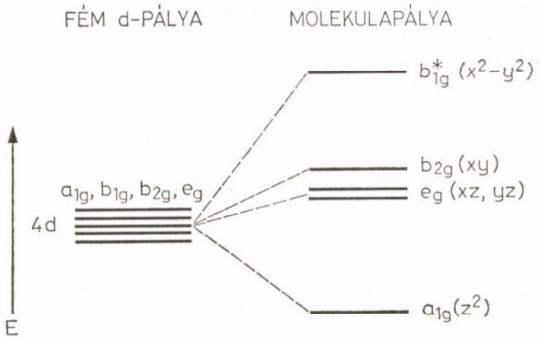
* d-pálya karakterei az egyes csoportműveletekre.

Ennek következtében az öt d-pálya már nem lesz azonos energiájú, hanem négy különböző $d_{x^2-y^2}$ ($b_{1g}$), $d_{z^2}$ ($a_{1g}$), $d_{xy}$ ($b_{2g}$) és két $d_{xz}$ és $d_{yz}$ ($e_g$) szintre hasad fel. A kristálytér által felhasadt energiaszintek relatív elhelyezkedését a $[PtCl_4]^{2-}$ komplex esetében [73—74] a 2. ábra szemlélteti.

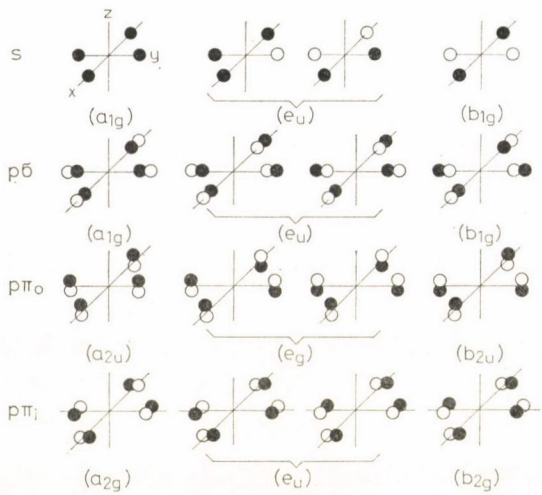
A pályaenergiák sorrendje az egyes fémek és ligandumok esetében egymástól eltérő lehet. Például a Pd(II), Pt(II) és Au(III) tetrahalogenidek esetében a kristálytér[ [76] és az egyszerű molekulapálya-modell [77] számításokat $d_{xz}$, $d_{yz} < d_{z_2} < d_{xy} < d_{x^2-y^2}$ pályaenergia sorrend alapján végezték. A kristályos, vagy oldott állapotú $K_2[PtCl_4]$ elektrongerjesztési színképe a 2. ábrán látható pályaenergia sorrend alapján értelmezhető, melyet a különböző típusú molekulapálya számítások is alátámasztottak [78—80]. Speciális (pl. orientált kristályok) spektroszkópiai vizsgálatai is a 2. ábrán feltüntetett besorolást igazolták [74, 81, 82].

Meg kell jegyezni, hogy a kristálytér modell kevésbé alkalmazható tetragonális-planáris komplexekre, mint a nagyobb szimmetriájú oktaéderes komplexekre. Ennek oka az, hogy figyelembe kell vennünk az (n—1)d pályákhoz közel eső energiájú np, valamint az ns pályákat is, melyek közül az ns pályák az (n—1)d pályákkal azonos $a_{1g}$ reprezentációhoz is tartoznak.

A kristálytérelmélet továbbfejlesztése a ligandumtér-elmélet, amely a központi atom és a ligandum között kialakult kovalens kötést is figyelembe veszi. A fém-ligandum kötés értelmezésekor a ligandumtér elmélet is az atomi pályák lineáris kombinációjának (LCAO) általános közelítéséből indul ki. A molekulapályák kialakulásakor figyelembe vesszük a központi ion d és a külső s és p pályáit; egyszerű esetekben elegendő a terminális atomok (ligandumok) egy-egy kötőpályájának a figyelembevétele.




*2. ábra.* A $Pd^{2+}$ központi ion d-pályáinak felhasadása a ligandumtér hatására a $[PdCl_4]^{2-}$ komplexben



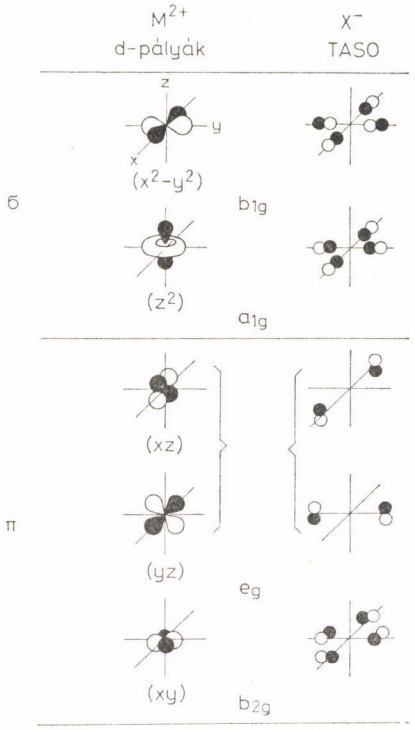

*3. ábra.* Tetragonális-planáris helyzetű terminális atomok szimmetriapályái (TASO). $\pi_0$ xy síkra merőleges orientációjú p-pálya komponens. A s és $p\pi_i$ nem-kötő pályák. A $p\pi_i$ az xy síkban fekvő pálya komponens

A négy terminális atom szimmetriapályái (TASO) tetragonális-planáris szerkezet esetében egyszerűsített formában a 3. ábrán látható módon ábrázolhatók.

Az s-pályák első közelítésben nem-kötő pályák a $p\pi_0$ a TASO-k xy-síkra merőleges kombinációi, a $p\pi_i$ pedig az xy-síkban levő kombinációk.

A központi atom és a terminális atomok azonos reprezentációhoz tartozó kötő-pályái tudnak csak kölcsönhatásba lépni egymással. Az átmenetifém öt d-pályájával, mint alapvetően vegyérték pályákkal kombinálódó TASO-k láthatók a 4. ábrán.

Világosan látható, hogy a $d_{x^2-y^2}$ és a $b_{1g}$ TASO kölcsönhatás erősebb, mint a $d_{z^2}$ és az $a_{1g}$ kölcsönhatás. A komplex molekulapálya energiaszintjeinek




*4. ábra.* $[MX_4](D_{4h})$ komplexek központi (átmenetifém) és terminális (halogén) atomjainak $\sigma$ és $\pi$ kötő-pályái

ezt a feltételezést tükrözniük kell. Hasonlóan a $\pi_i(b_{2g})$ és $d_{xy}$ kölcsönhatásnak erősebbnek kell lenni, mint a $\pi_0(e_g)$ TASO-nak a megfelelő elfajult atomi pályákkal való kölcsönhatásnál. Nem egyértelmű a gyenge szigma $a_{1g}$ kölcsönhatásnak a helyzete, az energiadiagramban a két ($b_{2g}$ és $e_g$) kölcsönhatáshoz képest. Ezek viszonylagos helyzete függ a fém-ligandum kombinációktól. A Pd(II) tetragonális-planáris halogenid komplexének molekulapálya energiáit szemlélteti sematikusan az 5. ábra.

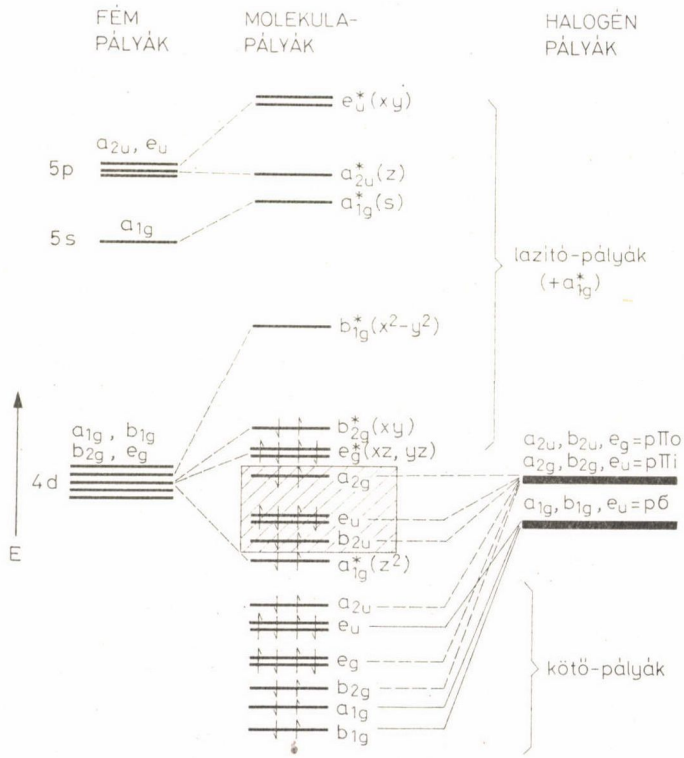
Az átmenetifémeknél, így pl. Pd(II)-nél, a 4d-pályák csak részlegesen, viszont az 5s és 5p pályák pedig teljesen betöltöttek. A 4d-pályán 8 elektron helyezkedik el. A négy planáris kötés kialakításában a 4d-pályákon kívül az 5s és 5p pályákon levő elektronok is részt vesznek, azaz kilenc atomi pálya áll rendelkezésre. Ezek közül a szimmetria követelményeknek megfelelően a $4d_{x^2-y^2}$, az $5p_x$ ill. $5p_y$ (kétszeresen elfajult) és a $4d_{z^2}$ az 5s pályával kombinálódva képeznek *szigma-kötéseket.* A 4. ábrán láthattuk, hogy a $4d_{z^2}$ pálya merőleges a ligandum-pályák síkjára, így a síkban való átfedés a $[PdX_4]^{2-}$ komplexek esetében viszonylag gyenge. A megfelelő szimmetriával rendelkező

fém pályák egy *pi-molekulapálya rendszert* hoznak létre a megfelelő szimmetriájú TASO-val való kölcsönhatás következtében. Ezek pedig a $4d_{xz}$, a $4d_{yz}$, ill. $4d_{xy}$ és az $5p_z$ pályák.

Az 5. ábrán látható, hogy a ligandumtér hatására a fématom mindegyik 4d, valamint az 5s és 5p pályája összeg és különbség kombinációt képez a terminális atomok nyolc kötő pályájával, kialakítva nyolc kötő ($b_{1g}$, $a_{1g}$, $b_{2g}$,$e_g$, $e_u$, $a_{2u}$) és nyolc lazító molekulapályát ($a^*_{1g}$, $e^*_g$, $b^*_{2g}$, $b^*_{1g}$, $a^*_{2u}$, $e^*_u$). A ligandum eredetű négy nem-kötő pálya pedig a következő: $b_{2u}$, $e_u$ és $a_{2g}$. A szigma kötés négy molekulapályája, melyek a $4d_{x^2-y^2}$, $4d_{z^2}$—5s, $5p_x$ ill. $5p_y$ fém-pályák és a pσ TASO-k kombinációjából származnak, a $b_{1g}$, $a_{1g}$ és $e_u$ reprezentációhoz tartozó molekulapályák, melyek általában a legkisebb energiaszinteket foglalják el.

A koordinációs síkban orientált pi-kötés molekulapályája, amely a $4d_{xy}$ fém-pálya és a ligandumok $p\pi_i$ pályáinak a $b_{2g}$ TASO-val való kölcsönhatásából alakult ki, a legkisebb energiájú pi-molekulapálya.

Az $e_g$ és $a_{2u}$ reprezentációval jelölt molekulapályák a koordinációs síkra merőleges irányban orientált pi-kötés molekulapályái, melyek a $4d_{xz}$ és $4d_{yz}$ valamint az $5p_z$ fém-pályák és a $p\pi_0$ TASO-k kombinációjából származnak.

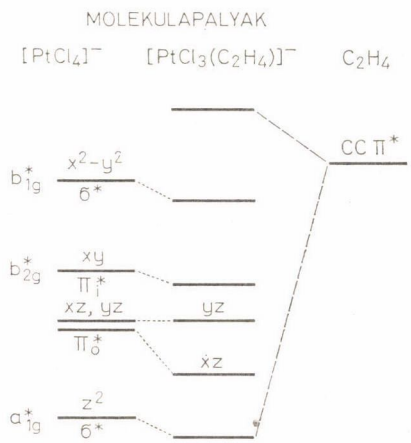



*5. ábra.* A molekulapályák energiája a $[PdX_4]^{2-}$ tetragonális-planáris komplexben [75[. (A bekeretezett rész a nemkötő pályákat tartalmazza.)

A fématom nyolc d, kettő s és hat p elektronja, valamint a négy ligandum egy-egy elektronja, mint alapvetően vegyérték elektronok alapállapotban a molekulapályák alsó 16 energiaszintjét töltik be. Így a $[PdX_4]^{2-}$, de a többi Pt(II) és Au(III) tetragonális-planáris anionok elektrongerjesztési színképében a d—d sávok alapvetően az $a_{1g} \rightarrow b_{1g}$, $b_{2g} \rightarrow b_{1g}$ és $e_g \rightarrow b_{1g}$ átmenetekből származnak [76, 77, 83—85].

A $4d_{z^2}$ pályának viszonylag kis energiája feltehetően abból ered, hogy az 5s pálya jelentős mértékben résztvesz a szigma-kötés kialakításában [78]. Nem szükségszerűen a $d_{z^2}$ pálya a legalacsonyabb energiaszint a tetragonális-planáris komplexek esetében. A halogén ligandumok, mint jó $\pi$-donorok és gyenge $\sigma \rightarrow$ d donorok okozzák azt, hogy a tetrahalogenidek esetében a $d_{z^2}$ pálya a legkisebb energiájú [78]. Erősebb $\pi$-akceptor vagy $\sigma \rightarrow$ d donor sajátosságú ligandumok előidézhetik, hogy a $d_{z^2}$ pálya a $d_{xz}$, $d_{yz}$ elfajult molekulapálya felett helyezkedjen el. Ezen megfontolások alapján értelmezték az $[MX_4]^{n-}$ komplexek (ahol M = Pd(II), Pt(II), Au(III) és X = Cl, Br, CN, $NH_3$) elektrongerjesztési színképét [76]. A halogenidek esetében intenzív ligandum $\rightarrow$ fém töltésátviteli sávot észleltek, a cianidok színképében fém $\rightarrow$ ligandum sáv dominál, az amin-komplexekben pedig megjelenik a megengedett d $\rightarrow$ p átmenet [80].

Különösen sajátos fém-ligandum kötés alakul ki etilén ligandum esetében. A legjobban ismert képviselője az ún. Zeise-só $[PtCl_3(C_2H_4)]^-$ anionja. A sajátos szerkezetben a C=C tengely merőleges a tetragonális-planáris síkra. Vizsgáljuk meg, hogy az etilén melyik molekulapályája alkalmas arra, hogy kölcsönhatásba lépjen a fém d-pályáival. A CC és a CH szigma-pályák vagy túlságosan kicsi, vagy túlságosan nagy energiájúak. Így csupán a CC $\pi$ és $\pi^*$ pályáinak energiája közelíti meg a fém d-pályáinak kötésre alkalmas energiaszintjét. A molekulapályákat vázlatosan a 6. ábra szemlélteti. A CC$\pi$-



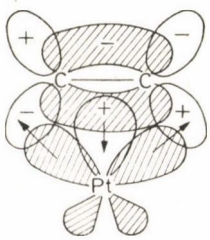

*6. ábra.* $[PtCl_3(C_2H_4)]^-$ molekulapályáinak energiaszintje




(a)
CCΠ σ-donor
$d_{x^2-y^2}$ fém σ pálya

(b)
CCΠ* Π-akceptor
$d_{xz}$ fém Π pálya
viszontkoordináció

*7. ábra.* Fontosabb átfedések ábrázolása az etilén molekulapályák és a fém d-pályák között




*8. ábra.* A fém-olefin kötés szokásos ábrázolása CHATT és DUNCANSON szerint [86]

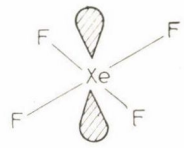
pálya, melyen két elektron helyezkedik el, a szokásos ligandumok $\sigma$-pályáinak szerepét tölti be a fém-ligandum kölcsönhatásban. Ennek értelmében az etilén molekula egyrészt szigma-donorként lép kölcsönhatásba a fémmel, másrészt a CC$\pi$*-pályán keresztül $\pi$-kötést hoz létre, mint $\pi$-akceptor. Ezeket a pálya-kölcsönhatásokat szemlélteti a 7. ábra. A CC$\pi$* és a $d_{xz}$ pályák kombinációja stabilizálja az $e_g^*$ kétszeresen elfajult d-pálya xz komponensét, valamint feloldja a $d_{xz}$ és $d_{yz}$ pár elfajultságát. Ez a kötéstípus az ún. viszontkoordináció, ugyanis a központi fématom betöltött pályáinak az olefin üres pályáira való töltés-átvitel történik, a $d_{xz}$ és CC$\pi$* kölcsönhatás folyamán. Ennek következtében stabilizálódik a Zeise-só sajátos szerkezete, mivel a $d_{xz}$ pályák síkja merőleges a tetragonális-planáris koordinációs tér síkjára.

A 8. ábra szemlélteti a fém-olefin kötés kialakulásával járó pályaátfedések szemléletesebb képét. A Zeise-só kvantumkémiai számításait lásd MINGOS [64] összefoglalójában.

### *Nemfém komplexek molekulapályái*

A korábbiakban láttuk, hogy az átmenetifémeken kívül a halogének és a Xe mint központi atomok is képesek tetragonális-planáris szerkezetet kialakítani. A központi atomok körül 6 vegyérték elektronpár helyezkedik el, ami kialakíthat oktaéderes vagy tetragonális-planáris koordinációs teret. Ebből

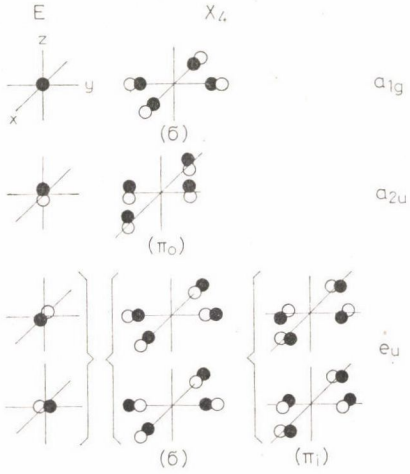
az következik, hogy a $[ICl_4]^-$ vagy a $XeF_4$ kettő ún. nem-kötő elektronpárral rendelkezik a torzult oktaéder axiális tengelye irányában, azaz az elképzelt oktaéder főtengelye mentén:



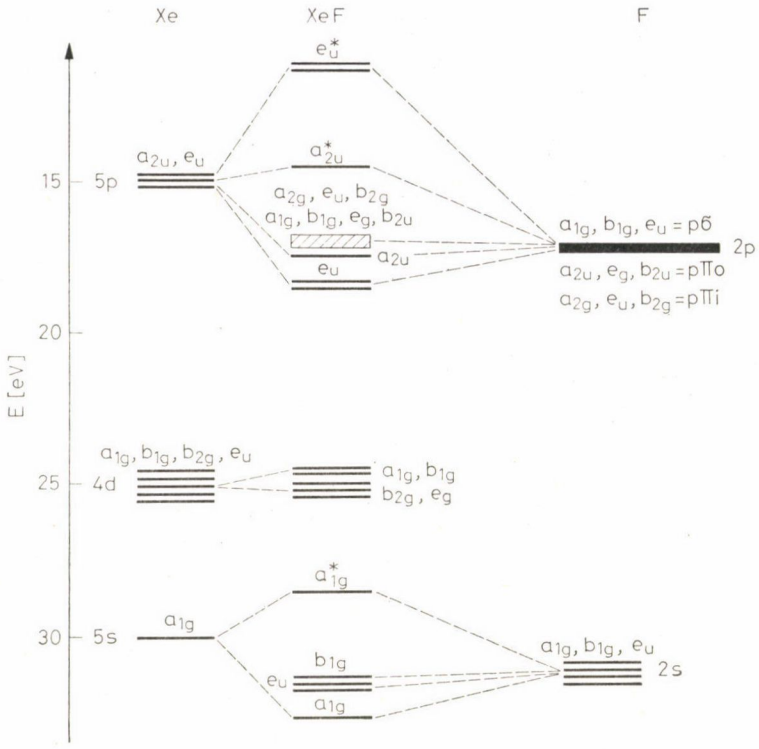

Az átmenetifémek esetében a központi atom vegyértékpárjai elsősorban d-pályák voltak, a nem-fémeknél ezt a szerepet az s- és p-pályák töltik be. A 3. ábrán látható a tetragonális-planáris szerkezetet kialakító valamennyi TASO, ezek közül a központi atom s- és p-pályáival kombinálódó azonos szimmetriájú TASO-k a 9. ábrán láthatók. A 4 terminális atom ezek szerint három $p\sigma$-jellegű és egy $p\pi_0$-jellegű kötést alakít ki, ebben a közelítésben eltekintve a $p\pi_1$-jellegű gyenge kölcsönhatástól.

A központi atom négy pályája összeg és különbség kombinációt képez a terminális atomok négy kötő-pályájával, kialakítva négy kötő- és négy lazító-pályát. Ezeket szemlélteti a 9. ábra.

Az $XeF_4$ és a vele izoelektronos $[ICl_4]^-$ és a többi halogén-halogenid 18 vegyértékelektronnal rendelkeznek, így a 10. ábrán látható valamennyi molekulapálya betöltött, a legmagasabb $e_u^*$ kivételével. Ennek következtében csak az $a_{1g}$, $e_u$ és $a_{2u}$ molekulapályákon levő két elektronpár képez kötést a négy terminális atom és a központi atom között. A molekulapályák vizsgálatából kitűnik, hogy a kétszeresen elfajult $e_u$ az egyetlen kötő-pálya, melynek lazító $e_u^*$ pályáját nem töltik be elektronok, ami arra enged következtetni, hogy az




*9. ábra.* $EX_4(D_{4h})$ molekulák centrális E (nemfém) atomjának s és p pályái és a hasonló szimmetriájú terminális X (halogén) atomok pályái




*10. ábra.* Az $XeF_4$ pályaenergiái [87, 92]

E—X kötés úgy tekinthető, mint egy kölcsönösen merőleges háromcentrumú molekulapálya [90].

A 10. ábra alapján láthatjuk, hogy a 4d Xe-pályák, a 2s és 2p F-pályák közül az $e_u$, $b_{1g}$ illetve az $a_{2g}$, $e_u$, $b_{2g}(p\pi_i)$, $a_{1g}$, $b_{1g}(p\sigma)$, és $e_g$, $b_{2u}(p\pi_o)$ pályák nem-kötő pályák.

Az egyszerű vegyértékelektronpár-taszítási elmélet alapján Allen és Horrocks [88] kvalitatíve megjósolták az $XeF_4$ geometriáját. A külső héj p-pályáinak figyelembevételével végzett molekulapálya számítások sikeresebbnek adódtak, mint a külső s- és d-elektronok bázisára készült számítások [89—91]. Lohr és Lipscomb [92] az $XeF_4$ LCAO molekulapálya eljárásában a d-pályát is a bázis-készlethez csatolta, az így kapott pályaenergiákat tartalmazza a 10. ábra, mely eltér Rundle [90] molekulapályáitól.

A hibrid atomi-pálya modell a szigma-kötéseket úgy tekinti, mint a központi atom $dsp^2$ hibridjét. A központi atom d-pályáinak bevonása útján a $d_{x^2-y^2}$ erősíteni fogja az E—X szigma-kötését, stabilizálva ezzel a $b_{1g}$, $p\sigma$ nem-kötő TASO-t. Hasonlóan a $d_{z^2}$ bevonása az $a_{1g}$ molekulapályán keresztül szintén stabilizálja a szigma-kötést. A $d_{xy}$ és a $d_{xz}$, $d_{yz}$ pályák a $b_{1g}(\pi_i)$, illetve az $e_g(\pi_o)$ TASO-kkal való kölcsönhatás útján az E—X $\pi$-kötést erősítik.

## *Használt jelölések és rövidítések*

| | |
|---|---|
| Ph | — fenilcsoport |
| M | — fématom |
| E | — donoratom |
| X | — halogén (általában Cl, Br, J) |
| R | — alkilcsoport |
| py | — piridin |
| bipy | — bipiridin |
| COD | — 1,5-ciklooktadién, $C_8H_{12}$ |
| Me | — metilcsoport |
| Et | — etilcsoport |
| en | — etiléndiamin |
| MO—LCAO | — Molecular Orbital-Linear Combination of Atom Orbitals |
| TASO | — Terminal Atom Simmetry Orbital |


### Összefoglalás

Mintegy nyolc cikkből álló sorozat első része a közlemény. Az átmenetifémek koordinációs kémiájának az utóbbi 15—20 évben tapasztalt látványos fejlődése késztetett bennünket arra, hogy megpróbálkozzunk egy szűkebb terület — a négyes koordinációs számú tetragonális-planáris szerkezetű vegyületek — főként szerkezeti kémiai szempontból fontos kutatási eredményeit összefoglalni. Ebben az első közleményben a koordinációs tér kialakulásának lehetőségeivel, az egymagvú, kétmagvú és többmagvú komplexek tipikus képviselőinek bemutatásával, valamint a koordinatív kötés ligandumtér elméletének alkalmazhatóságával foglalkozunk. A $d^8$ vegyértékelektronhéj szerkezetű átmenetifémeken kívül a nemfémes elemek pl. Xe, Cl, Br és I tetragonális-planáris vegyületeit is bemutatjuk.

### Summary

This paper is the first representative of a series on this subject incorporating eight papers. The impressive development of coordination chemistry achieved in the last 15—20 years led us to make an attempt in summarising the most important structural results of a specific field on four coordinated square planar complexes. This first paper is dealing with the possibility of forming a square planar coordination field, the intraduction of typical representatives such as the monomeric, dimeric and polymeric complexes and the applicability of ligand field theory. Among the transition metals having $d^8$ valence electrons the square planar complexes of non metals as Xe, Cl, Br and I has been introduced.


## IRODALOM


1. Werner, A.: Z. anorg. Chem., **3**, 267 (1893)
2. Peyrone, M.: Ann., **51**, 15 (1845)
3. Reiset, J.: Compt. Rend., **18**, 1103 (1844)
4. Csernyajev, I. I.: Izv. Inst. platinü AN SzSzSzR, **4**, 261 (1926)
5. Quagliano, J. V., Schubert, L.: Chem. Rev., **50**, 201 (1952)
6. Chatt, J., Duncanson, L. A., Venanzi, L. M.: J. Chem. Soc., 4456 (1955)
7. Szoobscsenija Organizacionnovo Komiteta Konferencii, Izv. szektora platinü i drugih blogorodnüh metallov Instituta Obscs. i nerog. himii AN SzSzSzR, **28**, 12 (1954)
8. Csernyajev, I. I.: Zs. Neorg. Him., **2**, 475 (1957)
9. Basolo, F., Pearson, R. G.: Progr. Inorg. Chem., **4**, 318 (1962)

10. BASOLO, F., PEARSON, R. G.: Mechanisms of Inorganic Reactions, 2nd Edition, John Wiley, 1967
11. PIDCOCK, A., RICHARDS, R. E., VENANZI, L. M.: J. Chem. Soc., A, 1707 (1966)
12. VENANZI, L. M.: Chem. Brit., 162 (1968)
13. TSCHUGAEFF, L.: Ber., **38**, 2520 (1905)
14. ZEISE, W. C.: Pogg. Ann., **9**, 632 (1827)
15. EVANS, D., YAGUPSKY, G., WILKINSON, G.: J. Chem. Soc., A, 2660, (1968)
O'CONNOR, C., WILKINSON, G.: J. Chem. Soc., A, 2665 (1968)
16. VASKA, L.: Acc. Chem. Res., **1**, 335 (1968)
17. *a)* BECK, M.: Komplex egyensúlyok kémiája. Akadémiai Kiadó, Budapest. 1965
*b)* LAKATOS, B.: Bevezetés a komplex vegyületek kristálytér- és ligandtér elméletébe. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1965
*c)* NÁRAY-SZABÓ, I.: Kristálykémia. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1965
*d)* BOR, GY.: A fém-karbonilok és származékaik kémiája. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1966
*e)* BURGER, K.: Modern koordinációs kémiai vizsgáló módszerek. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1967
*f)* LENGYEL, B., PROSZT, J., SZARVAS, P.: Általános és szervetlen kémia. Tankönyvkiadó, Budapest, 1967
*g)* BODOR, E.: Szervetlen kémia. Tankönyvkiadó, Budapest, 1968
*h)* SZABÓ, Z.: A modern szervetlen kémia eredményei. A kémia újabb eredményei (szerk.: CSÁKVÁRI, B.) 1. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1970
*i)* SZABÓ, Z., BURGER, K., KŐRÖS, E.: A Lewis-féle sav-bázis reakciók Pearson-féle értelmezéséről. A kémia újabb eredményei (szerk.: CSÁKVÁRI, B.) 1. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1970
*j)* SZARVAS, P.: Újabb eredmények a szervetlen polisavak kémiájában. A kémia újabb eredményei (szerk.: CSÁKVÁRI, B.) 1. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1970
*k)* BECK, M.: Újabb eredmények a komplex egyensúlyok vizsgálatában. A kémia újabb eredményei (szerk.: CSÁKVÁRI, B.) 9. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1972
*l)* BURGER, K.: A Mössbauer-spektroszkópia alkalmazása a komplex kémiában. A kémia újabb eredményei (szerk.: CSÁKVÁRI, B.) 9. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1972
*m)* CSÁSZÁR, J., BÁN, M.: Optikai színkép, ligandumtérelmélet, komplex szerkezet. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1972
*n)* HARGITTAI, I.: Az elektrondiffrakciós atomtávolság. A kémia újabb eredményei (szerk.: CSÁKVÁRI, B.) 21. Akadémiai Kiadó, 1974
*o)* HARGITTAI, M., HARGITTAI, I.: Koordinációs vegyületek gázfázisú molekulageometriája. A kémia újabb eredményei (szerk.: CSÁKVÁRI, B.) 23. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1973
*p)* CSÁKVÁRI, B.: Szervetlen vegyületek molekulageometriája. A kémia újabb eredményei (szerk.: CSÁKVÁRI, B.) 30. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1976
*r)* HARGITTAI, I., PAUL, I. C.: Cianátok, izocianátok és tioszármazékaik molekulaszerkezete. A kémia újabb eredményei (szerk.: CSÁKVÁRI, B.) 43. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1978
18. PAULING, L.: The Nature of the Chemical Bond. Cornell Univ. Press, 3rd ed. (1960)
19. LEWIS, J., WILKINS, R. G.: Modern Coordination Chemistry. Intersci, New York, 1960
20. WELLS, A. F.: Structural Inorganic Chemistry. 3rd Edn. Oxford Univ. Press, 1962
21. COATES, G. E., GREEN, M. L. H., WADE, K.: Organometallic Compounds. The Transition Elements (GREEN, M. L. H.) 3rd Edition, Methuen, London, 1968
22. ADAMS, D. M.: Metal-Ligand and Related Vibrations. E. Arnold Ltd., London, 1967
23. TSUTSUI, M.: Characterisation of Organometallic Compounds. (Chemical Analysis, Editors ELVING, P. J., KOLTHOFF, I. M., Vol. 26) Intersci. New York, 1969
24. MAITLIS, P. M.: The Organic Chemistry of Palladium. (Organometallic Chemistry, A Series of Monographs, Editors: MAITLIS, P. M., STONE, F. G. A., WEST, R.) Academic Press, New York, 1971
25. FERRARO, J. R.: Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds. Plenum Press, New York, 1971
26. GILLESPIE, R. J.: Molecular Geometry. Van Nostrand Reinhold Co., London, 1972
27. COTTON, F. A., WILKINSON, G.: Advanced Inorganic Chemistry. 3rd Edition, Interscience Publishers, New York, 1972
28. ROSS, S. D.: Inorganic Infrared and Raman Spectra. McGraw Hill, 1972
29. HARTLEY, F. R.: The Chemistry of Platinum and Palladium. Applied Science, London, 1973
30. BELLUCO, U.: Organometallic and Coordination Chemistry of Platinum. (Organometallic Chemistry, A Series of Monographs, Editors: MAITLIS, P. M., STONE, F. G. A., WEST R.) Academic Press, 1974

31. MALATESTA, L., CENINI, S.: Zerovalent Compounds of Metals. (Organometallic Chemistry, A Series of Monographs, Editors: MAITLIS, P. M., STONE, F. G. A., WEST, R.) Academic Press, 1974
32. MÜLLER, A.: Vibrational Spectra of Transition Metal Coordination Compounds and their Analysis. (Ed.: BARNES, A. J., ORVILLE-THOMAS, W. J.: Vibrational Spectroscopy-Modern Trends Elsevier, 1977. Chapter 21
33. PURCELL, K. F., KOTZ, J. C.: Inorganic Chemistry, W. B. Sunders Comp., Phyladelphia, London, Toronto, 1977
34. NAKAMOTO, K.: Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. 3rd Edition, John Wiley, 1978
35. HELMHOLZ, L., KRUH, R. F.: J. Amer. Chem. Soc., **74,** 1176 (1952)
36. WEISE, U., SCHÄFER, H., SCHNERING, H. G., BRENDEL, C., RINKE, Ä.: Angew. Chem. Internat Edn., **9,** 158 (1970)
37. BARTLET, N., MAITLAND, R.: Acta Cryst., **11,** 747 (1958)
38. CHATT, J., DUNCANSON, L. A., VENANZI, M.: J. Chem. Soc., 2712 (1956)
39. SALES, D. L., STOKES, J., WOODWARD, P.: J. Chem. Soc., (A), 1852 (1968)
40. HADDOCK, S. R.: „Spectroscopic Studies of Dimethylselenide and Dimethyltelluride Complexes of Platinum". Ph. D. Thesis, Bristol University (1975)
41. GOGGIN, P. L., MINK, J.: J. Chem. Soc. (Dalton) 534 (1974)
42. CHATT, J., DAVIDSON, J. M.: J. Chem. Soc., 2433 (1964)
43. DUDDELL, D. A., GOGGIN, P. L., GOODFELLOW, R. J., NORTON, M. G., SMITH, J. G.: J. Chem. Soc. (A), 545 (1970)
44. DUDDELL, D. A., GOGGIN, P. L., GOODFELLOW, R. J., NORTON, M. G.: Chem. Comm., 879 (1968)
45. ADAMS, D. M., CHANDLER, P. J.: J. Chem. Soc. (A), 588 (1969)
46. IBERS, J. A., SNYDER, R. G.: Acta Crystallogr., **15,** 923 (1962)
47. BURIANEC, Z., BURIANOVA, J.: Collect. Czech. Chem. Commun., **28,** 2138 (1963)
48. GOLODOV, V. A., KUTYUKOV, G. C., FASMAN, A. B., SOKOLSKII, D. V.: Russ. J. Inorg. Chem., **9,** 1257 (1964)
49. HARTWELL, G. E., LAWRENCE, R. V., SMAS, M. J.: Chem. Commun., 912 (1970)
50. YUKAWA, T., TSUTSUMI, S.: Inorg. Chem., **7,** 1458 (1968)
51. UGUAGLIATI, P., CROCIANI, B., BELLUCO, U.: J. Chem. Soc. (A), 363 (1970)
52. WHITLA, W. A., POWELL, H. M., VENANZI, L. M.: Chem. Commun., 310 (1966)
53. HALL, M. C., JARVIS, J. A. J., KILBOURN, B. T., OWSTON, P. G.: J. Chem. Soc. (Dalton) 1544 ( 1972)
54. GOGGIN, P. L., GOODFELLOW, R· J.: J. Chem. Soc. (Dalton) 2355 (1973)
55. MODINOS, A., WOODWARD, P.: J. Chem. Soc. (Dalton) 1516 (1975)
56. REED, F. J. S.: „Spectroscopy and Bonding in Platinum and Palladium Chemistry", Ph. D. Thesis, Bristol University (1972)
57. DAHL, L. F., MARTELL, C., WAMPLER, D. L.: J. Amer. Chem. Soc., **83,** 1761 (1961)
58. GARLAND, C. W., WILT, J. R.: J. Chem. Phys., **36,** 1094 (1962)
59. CHATT, J., VENANZI, L. M.: J. Chem. Soc., 4735 (1957)
60. ASHLEY-SMITH, J., CLEMENS, J., GREEN, M., STONE, F. G. A.: J. Organometal Chem., **17,** P23 (1969)
61. KILBOURN, B. T., MAIS, R. H. B.: Chem. Comm., 1507 (1968)
62. GREGORY, U. A., JARVIS, J. A. J., KILBOURN, B. T., OWSTON, P. G.: J. Chem. Soc. (A), 2770 (1970)
63. OWSTON, P. G., ROWE, J. M.: Acta Cryst., **13,** 253 (1960)
64. MINGOS, D. M. P.: Advances in Organometallic Chemistry (F.G.A. STONE and R. WEST Editors) Vol. 15, p. I, Academic Press, 1977.
65. DOBINSON, G. C., MASON, R., ROBERTSON, G. B., UGO, F., CONTI, F., MORELLI, D., CENINI, S., BONATI, F.: Chem. Comm. 379 (1967)
66. GLOCKLING, F., POLLOCK, R. J. I.: J. Chem. Soc. (Dalton), 2259 (1974)
67. BROWN, M. P., PUDDERHATT, R. J., RASHIDI, M., MANOJLOVIC-MUIR, Lj., MUIR, K. W., SOLOMUN, T., SEDDON, K. R.: Inorg. Chem. Acta., **23,** L33 (1977)
68. WELLS, A. F.: Z. Krist., **100,** 189 (1938)
69. PHILLIPS, R. F., POWELL, H. M.: Proc. Roy. Soc. A., **173,** 147 (1939)
70. BRODERSEN, K., THIELE, G., SCHNERING, H. G.: Z. anorg. allgem. Chem., **337,** 120 (1965)
71. MATTES, R.: Z. anorg. allgem. Chem., **364,** 290 (1969)
72. WEISE, U. et al.: Angew. Chem. Internat. Edn., **9,** 158 (1970)
73. MESSMER, R. P., INTERRANTE, L. V., JOHNSON, K. H.: J. Amer. Chem. Soc., **96,** 3847 (1974)
74. MARTIN, JR. D. S., TUCKER, M. A., KASSMAN, A. J.: Inorg. Chem., **5,** 1298 (1966)

75. Rush, R. M., Martin, Jr. D. S., LeGrand, G.: Inorg. Chem., **14,** 2543 (1975)
76. Fenske, R. F., Martin, D. S., Reudenberg, K.: Inorg. Chem., **1,** 441 (1962)
77. Gray, H. B., Ballhausen, C. J.: J. Amer. Chem. Soc., **85,** 260 (1963)
78. Basch, H., Gray, H. B.: Inorg. Chem., **6,** 365 (1967)
79. Cotton, F. A., Harris, C. B.: Inorg. Chem., **6,** 369 (1967)
80. Mason, W. R., Gray, H. B.: J. Amer. Chem. Soc., **90,** 5721 (1968)
81. Martin, D. S., Foss, J. G., McGarville, M. E., Tucker, M. A., Kassman, A. J.: Inorg. Chem., **5,** 491 (1966)
82. Bosnich, B.: J. Amer. Chem. Soc., **88,** 2606 (1966)
83. Martin, Jr. D. S., Lenhardt, C. A.: Inorg. Chem., **3,** 1368 (1964)
84. Chatt, J., Gamlen, G. A., Orgel, L. E.: J. Chem. Soc., 486 (1958)
85. Day, P., Smith, M. J., Williams, R. J. P.: J. Chem. Soc. (A), 668 (1968)
86. Chatt, J., Duncanson, L. A.: J. Chem. Soc., 2939 (1953)
87. Holloway, J. H.: Progr. Inorg. Chem., **6,** 247 (1964)
88. Allen, L. C., Horrocks, Jr. W., De, W.: J. Amer. Chem. Soc., **84,** 4344 (1962)
89. Pimentel, G. C., Spratley, R. D., Miller, A. R.: Science, **143,** 674 (1964)
90. Rundle, R. E.: J. Amer. Chem. Soc., **85,** 112 (1963)
91. Pitzer, K. S.: Science, **139,** 414 (1963)
92. Lohr, Jr. L. L., Lipscomb, W. N.: J. Amer. Chem. Soc., **85,** 240 (1963)
93. Orgel, L. E.: J. Chem. Phys., *23,* 1818 (1955)
94. Bethe, M.: Ann. Phys., (5) *3,* 133 (1929)
95. Jörgensen, C. K.: Modern Aspects of Ligand Field Theory, North-Holland, Amsterdam-London, 1971

*Kémiai Közlemények 55. kötet 1981 p. 397—451*

# A FIZIKAI-KÉMIAI DEFINÍCIÓK ÉS JELÖLÉSEK II. FÜGGELÉK A KOLLOID- ÉS FELÜLETKÉMIAI DEFINÍCIÓK ÉS JELÖLÉSEK

## ELŐSZÓ

A kolloid- és felületkémiai definíciók és jelölések magyar szabályzata az International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) 1972. évi ajánlása* alapján készült, és a Magyar Tudományos Akadémia Kolloidkémiai Munkabizottsága hagyta jóvá.

A szabályzat összhangban van a „Fizikai mennyiségek neve és jele. Fizikai kémia és molekuláris fizika" (MSZ 4900/8—79) szabvánnyal és „A magyar kémiai elnevezés és helyesírás szabályai"-val (Akadémiai Kiadó, Budapest 1972). Egyes fogalmak, pl. a polidiszperzitás, a liofilitás és a flokkulálás értelmezésében, valamint a kolloid rendszerek osztályozásában eltér a megfelelő IUPAC-ajánlástól*. A IUPAC-ajánlás egyes részei ugyanis elévültek, más részei következetlenek voltak, ezenkívül ezt a munkát az említett magyar kiadványokhoz kellett igazítani.

A szabályzat FÓTI GYÖRGY, SZEKRÉNYESY TAMÁS és WOLFRAM ERVIN munkája.

Egyes kérdések szóbeli és írásbeli megvitatásában igen nagy segítségünkre volt SCHAY GÉZA akadémikus, valamint CZUPPON ALFRÉD, CSER FERENC, NAGY LAJOS GYÖRGY, NAGY MIKLÓS, PÁSZLI ISTVÁN, SZÁNTÓ FERENC, SZÉKELY GYÖRGY, TAR ILDIKÓ és VARSÁNYI GYÖRGY.

Magyar nyelvi lektor: FÁBIÁN PÁL.

* Definition, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. Part I. Pure and Applied Chemistry **31.** 577—638. (1972). Ez az ajánlás része (II. függelékének I. része) a fizikai-kémiai ajánlásnak: Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units. Pure and Applied Chemistry, **51.** 1—41. (1979).

# TARTALOMJEGYZÉK


1. Definíciók és elnevezések ..... 401

1.1. Az adszorpció ..... 401

1.1.1. A felület és a határfelület ..... 401
1.1.2. A felület vagy a határfelület helyzete ..... 401
1.1.3. A felületi réteg vagy határfelületi réteg ..... 401
1.1.4. Az adszorpció és a vele rokon jelenségek: általános fogalmak és elnevezések ..... 402
1.1.5. Adszorbens-fluid határfelületek ..... 403
1.1.6. A kemiszorpció és a fiziszorpció ..... 404
1.1.7. Az egymolekulás adszorpció, a többmolekulás adszorpció és a kapilláriskondenzáció ..... 405
1.1.8. Az adszorpció: kvantitatív definíciók ..... 406
1.1.9. Adszorpció fluid-fluid határfelületen ..... 407
1.1.10. Adszorpció szilárd-folyadék határfelületen ..... 409
1.1.11. Adszorpció szilárd-gáz határfelületen ..... 412

1.2. A felületek és határfelületek mechanikai és termodinamikai sajátságai ... 414

1.2.1. A felületi feszültség vagy határfelületi feszültség ..... 414
1.2.2. A nedvesedés ..... 415
1.2.3. A felületi reológia ..... 416
1.2.4. A termodinamikai tulajdonságok ..... 416
1.2.5. A felületi kémiai potenciálok ..... 420
1.2.6. A felületi feszültség, a felületi szabadenergia, szabadentalpia és entrópia ..... 420
1.2.7. A szilárd adszorbens és a gáz határfelülete: az adszorpció jellemző termodinamikai mennyiségei ..... 421
1.2.8. Az immerziós (bemerítési) nedvesedés entalpiája ..... 424

1.3. A kolloidok definíciója és osztályozása ..... 424

1.3.1. A kolloidok definíciója ..... 424
1.3.2. A kolloid rendszerek osztályozása ..... 424
1.3.3. A részecskeméretttel és a részecsketömeggel kapcsolatos elnevezések 428

1.4. A kolloid rendszerek előállítása ..... 428

1.5. A kolloid rendszerek stabilitása, az aggregálás, a koagulálás és a flokkulálás 429

1.6. A tenzidek (felületaktív anyagok) ..... 432

1.7. A folyadékhártyák ..... 433

1.8. A duzzadás és az ozmózis ..... 435
1.9. A vonzás és a taszítás ..... 435
1.10. Az ülepedés, a krémesedés, a centrifugálás és a diffúzió ..... 436
2. A jelölések és a rövidítések jegyzéke ..... 439
2.1. Az adszorpció ..... 439
2.2. A felületek és határfelületek mechanikai és termodinamikai sajátságai ... 440
2.3. A kolloidok definíciója és osztályozása ..... 441
2.4. A kolloid rendszerek előállítása ..... 441
2.5. A kolloid rendszerek stabilitása, az aggregálás, a koagulálás és a flokkulálás 441
2.6. A tenzidek ..... 441
2.7. A folyadékhártyák ..... 442
2.8. A duzzadás és az ozmózis ..... 442
2.9. A vonzás és a taszítás ..... 442
2.10. Az ülepedés, a krémesedés, a centrifugálás és a diffúzió ..... 442
3. A mennyiségek és a fogalmak betűrendes tartalomjegyzéke ..... 443

# 1. DEFINÍCIÓK ÉS ELNEVEZÉSEK

## 1.1. AZ ADSZORPCIÓ

### 1.1.1. A FELÜLET ÉS A HATÁRFELÜLET

Két fázis közötti határréteget határfelületnek vagy felületnek nevezünk. A két szót gyakran szinonimaként használjuk, bár a határfelület kifejezést elsősorban két kondenzált fázis közötti határrétegre, és olyan esetekben használjuk, amikor a két fázist megnevezzük, például szilárd-gáz* **határfelület**, de szilárd **felület.** Egyes esetekben a felület szó használatát geometriai jelentésére korlátozzuk, míg a határfelület szót az érintkező fázisok közötti vékony háromdimenziós réteg (**felületi réteg** vagy **határfelületi réteg,** l. alább) leírására használjuk. A felület vagy határfelület nagyságának (kiterjedésének, felületének, mértékének) jele $A_s$ (nem $A^s$). Görbült felületeknél a felület nagysága a fázishatárt definiáló felület megválasztásától függ. Ha két fázis közötti határfelület nagysága arányos a fázisok egyikének tömegével (pl. egy szilárd adszorbens, egy emulzió vagy egy aeroszol esetében), **a fajlagos felületet** $a_s$ a felület (nagyság) és a szóban forgó fázis tömegének hányadosaként definiáljuk.

### 1.1.2. A FELÜLET VAGY A HATÁRFELÜLET HELYZETE

A két fázis közötti felület helyét kétféleképpen definiálhatjuk: vagy az egyik (illetve az egyetlen) kondenzált fázis molekuláinak — rendezetlen termikus mozgásuk statisztikus átlagaként a fázishatáron elfoglalt — átlagos helyzeteként, vagy azon legkisebb távolságként, amelyre egy fázis molekulái a másik (kondenzált) fázis molekuláit megközelíthetik.** Az utóbbi analóg az atomok vagy molekulák — ütközésükkel vagy kölcsönhatásukkal kapcsolatos — keresztmetszetének definíciójával.

A felület kifejezést az 1.1.8. fejezetben definiált Gibbs-féle megosztó felületnek megfelelő geometriai értelemben is használjuk.

### 1.1.3. A FELÜLETI RÉTEG VAGY HATÁRFELÜLETI RÉTEG

A fázishatárt magában foglaló és a vele szomszédos térnek azt a tartományát, amelyen belül az anyag tulajdonságai észrevehetően különböznek az érintkező tömbfázisbeli értékektől, **felületi rétegnek** vagy **határfelületi rétegnek** nevezzük,

* A fázishatárok rövidítése a nemzetközi megállapodás szerint, ferde törtvonallal történik, pl.: S/L; S/G; L/G; S/L/G.

** A molekula kifejezést általános értelemben használjuk, bármely molekuláris anyagfajta: atom, ion, semleges molekula vagy gyök jelölésére.

amint ezt vázlatosan az 1. ábra mutatja. Hasznos lehet definiálni **egy véges ($\tau$) vastagságú felületi** vagy **határfelületi réteget,** amelyet két megfelelően megválasztott, a szomszédos homogén tömbfázisokban a fázishatárral párhuzamosan elhelyezkedő felület határol. Az ilyen fajta réteget Guggenheim-rétegnek is nevezzük. Nagyon erősen görbült felületekre (ahol a görbületi sugár $\tau$-val azonos nagyságrendű) a felületi réteg fogalma elveszítheti használhatóságát.

A felületi rétegre vonatkoztatott mennyiségeket s felső indexszel jelöljük (pl. a határfelületi réteg térfogata $V^s = \tau A_s$).

### 1.1.4. AZ ADSZORPCIÓ ÉS A VELE ROKON JELENSÉGEK: ÁLTALÁNOS FOGALMAK ÉS ELNEVEZÉSEK

Az adszorpció egy vagy több komponens feldúsulása (**pozitív adszorpció** vagy röviden adszorpció) vagy elszegényedése (**negatív adszorpció**) egy határfelületi rétegben. Bizonyos esetekben annak eldöntése, hogy a határfelületi réteg és a tömbfázisok között egy komponens tényleges megoszlását feldúsulásnak vagy elszegényedésnek kell-e tekintenünk, a vonatkoztatási rendszer megválasztásától függhet (l. az 1.1.8. fejezetet). Az adszorbeált állapotban levő anyagot **adszorbátumnak** nevezzük, azt pedig, amelyik egyik vagy másik (vagy mindkét) tömbfázisban jelen van és adszorbeálódni képes, **adszorptívumként** különböztetjük meg. A kemiszorpció (l. az 1.1.6. fejezetet) bizonyos eseteiben az adszorptívum és az adszorbátum kémiailag különböző anyagfajta lehet.

Amikor egy fluid és egy szilárd fázis közötti határfelületen megy (vagy mehet) végbe az adszorpció, a szilárd fázist nevezzük **adszorbensnek.** A gáz-folyadék határfelületeken egyes esetekben hasznos lehet, ha a folyadékfázist tekintjük adszorbensnek.

Az adszorbátum vagy termodinamikai egyensúlyban van az adszorptívummal, vagy nincs, bár statikus rendszerben végül is rendszerint elérhető egy bizonyos egyensúly, kivéve az aktivált kemiszorpció egyes eseteit (l. az 1.1.6. fejezet f) pontját). Az adszorpció kvantitatív definícióit l. az 1.1.8. fejezetben.

Amikor két fázis érintkezésbe kerül egymással, az egyik vagy mindkét fázis összetétele megváltozhat egy vagy több komponensnek a fázisok közötti megoszlása következtében. Egy komponensnek az egyik fázisból a másikba való átmenetét gyakran **abszorpciónak** nevezzük. Az abszorpció során az **abszorbens** szerkezete és/vagy az **abszorptívum** kémiai természete megváltozhat. Néha nehéz vagy lehetetlen kísérletileg különbséget tenni adszorpció és abszorpció között: ilyen esetekben szokás a kérdést nyitva hagyó **szorpció** kifejezést használni (a **szorbens, szorbátum, szorptívum** származtatott kifejezésekkel együtt). A szorpció szót összefoglaló kifejezésként is használjuk mind az adszorpció mind az abszorpció megnevezésére, ha mindkettő egyidejűleg fellép.

Ha az adszorbátum az érintkező fázisok belsejéből hiányzik, akkor **szétterült rétegről** vagy **oldhatatlan rétegről** beszélünk.

Az adszorpció kifejezés használható annak a folyamatnak a megnevezésére is, amelyben molekulák halmozódnak fel a határfelületi rétegben. Amikor ebben az értelemben használjuk, párja a deszorpció, amely az ellentett folyamatot jelöli, azaz az adszorbeált anyag mennyiségének csökkenését. Az adszorpció szó az adszorpciós folyamat eredményét is jelölheti.

**Adszorpció folyadékelegyekből.** Folyadékelegyből történő adszorpció bekövetkeztéről csak akkor beszélünk, ha különbség van a folyadék relatív összetételében a határfelületi fázis és a szomszédos tömbfázis(ok) között. Általában

(bár nem szükségképpen) a relatív összetétel hasonló eltolódása következik be gázelegyek adszorpciójakor is, azon felül, hogy természetesen az összes koncentráció* is növekszik a határfelületi rétegben. Folyadékok esetében egy vagy több komponens felhalmozódása (pozitív adszorpciója) általában együtt jár azzal, hogy a másik (a többi) a határfelületi rétegben megfogyatkozik. Az ilyen elszegényedést, vagyis azt, hogy egy komponens egyensúlyi koncentrációja a határfelületi rétegben kisebb, mint a szomszédos tömbfolyadékban, **negatív adszorpciónak** és nem deszorpciónak nevezzük. Negatív adszorpció nagynyomású gázelegyek adszorpciójakor is előfordulhat.

Egy korábban adszorbeált komponensnek a felületi rétegből való eltávolítását előidézheti egy másik komponensnek későbbi, erősebb adszorpciója. Az ilyen folyamatot **kiszorításos deszorpciónak** nevezzük.

**Az adszorpciós izoterma** az (1.1.8. fejezetben definiált) adszorbeált mennyiség és a tömbfázis összetétele (vagy a gázfázis parciális nyomása) közötti kapcsolat, egyensúlyi körülmények között és állandó hőmérsékleten. **Adszorpciós hiszterézisről** akkor beszélünk, ha az adszorpciós és a deszorpciós görbe eltér egymástól. Fluid tömbfázis és határfelületi réteg közötti egyensúly kialakulhat akár semleges részecskék, akár ionok részvételével. Ha egy vagy több ionfajta adszorpciója egy vagy több másik ionfajta egyidejű deszorpciójával (helyettesítésével) jár együtt, a folyamatot ioncserének nevezzük.

### 1.1.5. ADSZORBENS-FLUID HATÁRFELÜLETEK

Gyakran hasznos az adszorbens-fluid határfelületet két tartományra osztani. A fluid (azaz folyadék- vagy gáz-) fázisnak azt a tartományát, amely az adszorbens-fluid határfelületbe esik, **adszorpciós térnek**, az adszorbensnek a határfelületben foglalt részét pedig az **adszorbens felületi rétegének** nevezhetjük (l. a 2. ábrát).

Pórusos szilárd anyagok esetében a külső térrel közlekedő pórusok felületét **belső felületnek** nevezhetjük. Mivel a pórusok hozzáférhetősége függhet a fluid fázis molekuláinak méretétől, a belső felület nagysága a fluid fázist alkotó molekulák méretétől függhet, és a fluid elegyek különböző komponenseire eltérő lehet (**molekuláris szűrőhatás**).

Ha a pórusos szilárd anyag diszkrét részecskékből áll, a részecskék felszínét **külső felületnek** szokás nevezni.

A pórusokat méretük szerint célszerű osztályozni:

- a mintegy 50 nm méretet meghaladó szélességű pórusok a **makropórusok,**
- a mintegy 2,0 nm méretet nem meghaladó szélességű pórusok a **mikropórusok,**
- a közbülső méretű pórusok a **mezopórusok.**

A fenti határok bizonyos mértékig önkényesek. Bizonyos körülmények között némileg eltérő értékeket is lehet választani.

A múltban használt **közbülső** vagy **átmeneti pórus** elnevezések nem ajánlottak.

* Itt és a továbbiakban a rövidség kedvéért a koncentráció szót nemcsak az anyagmennyiség-koncentráció, hanem mindennemű, az összetétel mértékét kifejező mennyiség közös neveként is használjuk. A szövegkörnyezetből egyértelműen kiderül, hogy az adott esetben anyagmennyiség-koncentrációt vagy általában valamiféle összetételt jelöl-e a szó.

A mikropórusoknak teljes hozzáférhető térfogata adszorpciós térnek tekinthető.

Egy nem pórusos szilárd anyag felülete (l. az 1.1.2. fejezetet) a makroszkopikus méreteiből számítható felületnél rendszerint nagyobb; arányuk az **érdességi tényező.**

### 1.1.6. A KEMISZORPCIÓ ÉS A FIZISZORPCIÓ

**A kemiszorpció** (vagy **kémiai adszorpció**) olyan adszorpció, amelyben a ható-erők a kémiai vegyületek képződésénél működőkhöz hasonló vegyértékerők. A kemiszorpció és a fiziszorpció (l. alább) megkülönböztetésének problémája alapjában véve azonos a kémiai és a fizikai kölcsönhatások megkülönböztetésének általános problémájával. A kettőt nem választhatjuk szét élesen, léteznek átmeneti esetek is, például az erős hidrogénkötésekkel vagy a gyenge töltésátadással járó adszorpció.

A kemiszorpció felismerésében segítségünkre lehet az alábbi néhány sajátság:

*a*) A jelenség kémiailag specifikus.

*b*) Az elektronállapotban bekövetkező változások kimutathatók alkalmas fizikai módszerrel (pl. elektromos vezetés vagy mágneses szuszceptilitás mérésével, ultraibolya-, infravörös vagy mikrohullámú spektroszkópiával).

*c*) Az adszorptívum(ok) kémiai természete megváltozhat felületi disszociáció vagy reakció révén oly módon, hogy az eredeti részecskék deszorpcióval nem nyerhetők vissza. Ebben az értelemben a kemiszorpció nem lehet reverzibilis.

*d*) A kemiszorpciós energia egy szilárd és egy fluid fázis közötti kémiai reakció energiaváltozásával azonos nagyságrendű. Így a kemiszorpció, mint a kémiai reakciók általában, lehet exoterm vagy endoterm, és az energiaváltozás több nagyságrendnyi intervallumban változhat.

*e*) A kemiszorpció elemi lépése gyakran aktiválási energiát igényel.

*f*) Ha az adszorpció aktiválási energiája nagy (**aktivált adszorpció**), valódi egyensúly lassan vagy gyakorlatilag egyáltalán nem érhető el. Például gázoknak szilárd anyagokon történő adszorpciójában az adszorpciónak állandó gáznyomáson és adott idő után észlelt mértéke bizonyos hőmérséklet-tartományokban a hőmérséklet növelésével növekedhet. Továbbá: ha a deszorpció aktiválási energiája nagy, a kemiszorbeált részecskéknek a felületről való eltávolítása csak extrém hőmérsékleti körülmények között, nagy vákuumban vagy alkalmas kémiai felületkezelésekkel lehetséges.

*g*) Mivel az adszorbeált molekulákat vegyértékkötések kapcsolják a felülethez, rendszerint bizonyos **adszorpciós helyeket** foglalnak el a felületen, és csak egy kemiszorbeált molekularéteg képződik (egymolekulás adszorpció, l. az 1.1.7. fejezetet).

**A fiziszorpció** (vagy **fizikai adszorpció**) során ugyanolyan fajta intermolekuláris erők (van der Waals-erők) hatnak, mint amelyek a reális gázoknak a tökéletesektől való eltérését, valamint a gőzök kondenzációját okozzák, és amelyek jelentősen nem változtatják meg a szóban forgó részecskefajták elektronpályáit.

A van der Waals-adszorpció elnevezés a fizikai adszorpcióval szinonim fogalom, de használata nem javasolt.

A fiziszorpció felismerésében segítségünkre lehet az alábbi néhány sajátság:

*a*) A jelenség általános, és bármely szilárd-fluid rendszerben végbemegy, bár az adszorbens és/vagy az adszorptívum sajátos geometriai vagy elektronszerkezeti tulajdonságaiból eredően felléphetnek bizonyos specifikus molekuláris kölcsönhatások.

*b*) Mind az adszorbens, mind az adszorbátum elektronállapotában fellépő perturbáció jelentéktelen.

*c*) Az adszorbeált részecskék kémiailag azonosak a fluid fázisbeliekkel, azaz a fluid fázis kémiai természete az adszorpció és az azt követő deszorpció során nem változik meg.

*d*) Az adszorbátum molekulái és az adszorbens közötti kölcsönhatás energiája azonos nagyságrendű, de rendszerint nagyobb, mint az adszorptívum kondenzációs energiája.

*e*) A fizikai adszorpció elemi lépésének nincs aktiválási energiaigénye. A fizikai adszorpció mégis lehet lassú és a hőmérséklettől függő, mert az egyensúlybeállás sebessége a transzportfolyamatoktól függhet.

*f*)A fizikai adszorpcióban egyensúly van az adszorbátum és a fluid fázis között. Szilárd-gáz rendszerekben, nem túl nagy nyomásokon a fizikai adszorpció mértéke növekszik a gáz nyomásának növekedtével, és rendszerint csökken a növekvő hőmérséklettel. Hiszterézist mutató rendszerek esetében az egyensúly metastabilis lehet.

*g*) Megfelelő nyomás- és hőmérsékletviszonyok között a gázfázisból több molekula adszorbeálódhat, mint amennyi közvetlenül érintkezésbe jut a felülettel (többmolekulás adszorpció vagy mikropóruskitöltés, l. az 1.1.7. fejezetet).

## 1.1.7. AZ EGYMOLEKULÁS ADSZORPCIÓ, A TÖBBMOLEKULÁS ADSZORPCIÓ ÉS A KAPILLÁRISKONDENZÁCIÓ

**Az egymolekulás adszorpcióban** valamennyi adszorbeált molekula kapcsolatban van az adszorbens felületi rétegével.

A **többmolekulás adszorpcióban** az adszorpciós tér több mint egy molekularéteget foglal magában, és nincs valamennyi adszorbeált molekula kapcsolatban az adszorbens felületi rétegével.

**Az egymolekulás kapacitást** — kemiszorpció esetében — az adszorbátum azon mennyiségeként definiáljuk, amely az adszorbens szerkezete és az adszorptivum kémiai természete által meghatározott összes adszorpciós hely betöltéséhez szükséges; fiziszorpció esetében pedig azon adszorbátummennyiségként, amely a felületnek szoros illeszkedésű, egymolekulás réteggel történő teljes borításához szükséges, ha kell, feltüntetve a szoros illeszkedés feltételezett módját. Az egymolekulás kapacitásra vonatkozó mennyiségeket az m alsó indexszel jelölhetjük.

**A felületi borítottságot** ($\Theta$) mind egymolekulás, mind többmolekulás adszorpció esetében az adszorbeált anyagmennyiség (l. az 1.1.8.—1.1.11. fejezetet) és az egymolekulás kapacitás hányadosaként definiáljuk.

A teljesen kiépült **egymolekulás rétegben az egy molekula által elfoglalt felületet** $a_M$-mel jelöljük: például nitrogénmolekulákra $a_M(N_2)$.

A **mikropórus-térfogat** — megegyezés szerint — az adszorbeált anyagnak az a térfogata, amely a mikropórusokat teljesen megtölti, tömbfolyadék-térfogatban kifejezve, normális légköri nyomáson és a mérés hőmérsékletén.

Bizonyos esetekben (pl. pórusos kristályokon) a mikropórus-térfogat szerkezeti adatokból meghatározható.

**Kapilláriskondenzációról** akkor beszélünk, ha pórusos szilárd anyagokban a gőzből történő többmolekulás adszorpció olyan mértékig halad előre, hogy a pórusokban a gázfázistól meniszkusszal elkülönülő folyadék jelenik meg.

A kapilláriskondenzáció fogalma elveszíti értelmét, ha a pórusok méretei olyan kicsinyek, hogy nem beszélhetünk meniszkuszról. A kapilláriskondenzációt gyakran hiszterézis kíséri.

### 1.1.8. AZ ADSZORPCIÓ: KVANTITATÍV DEFINÍCIÓK

Az adszorpció kvantitatív mértéke a következő általános definíción alapulhat, és rendszerint alapszik is:

Egy többkomponensű, többfázisú rendszer egy vagy több komponensének egy vagy több fázishatáron történő adszorpciójáról akkor beszélünk, ha a szóban forgó komponens(ek) koncentrációja a határfelületi rétegben más, mint a csatlakozó tömbfázis(ok)ban. Ez egyben azt is jelenti, hogy a rendszer bruttó összetétele eltér egy olyan homogén tömbfázisokból álló **vonatkoztatási rendszerétől,** amelynek térfogatát és/vagy anyagmennyiségét vagy alkalmasan megválasztott megosztó felületekkel, vagy egy alkalmas algebrai módszerrel definiáljuk.

A **Gibbs-felület** (vagy **Gibbs-féle megosztó felület**) az 1.1.2. fejezetben definiált határfelülettel párhuzamosan megválasztott olyan geometriai felület, amelyet az adszorpció mértékének és más felületi többletsajátságoknak a számítására szolgáló előbbi definícióban a tömbfázisok térfogatának definiálására használunk.

Sík vagy csak kevéssé görbült felületek esetében a Gibbs-felület helyzetét önkényesen, egy adott probléma tárgyalásához legalkalmasabb módon definiálhatjuk. A következőkben feltételezzük, hogy ezzel a szabadsággal valóban rendelkezünk. Emlékeztetnünk kell azonban arra, hogy olyan felületekre nézve, amelyeknek görbületi sugara megközelíti a molekuláris méreteket, a definíciók félreérthetővé válnak.

A Gibbs-felületre vonatkoztatott termodinamikai többletmennyiségeket $\sigma$ felső indexszel jelöljük, megkülönböztetésül a határfelületi rétegre vonatkozó mennyiségektől, amelyekre az s felső indexet használjuk.

Az $i$-edik komponensre nézve az **anyagmennyiség felületi többlete** vagy a **Gibbs-adszorpció,** $n_i^\sigma$ e komponens anyagmennyiségének többlete egy olyan **vonatkoztatási rendszer** anyagmennyiségéhez viszonyítva, amelynek térfogata azonos a tényleges rendszerével, és amelyben a tömbfázisbeli koncentrációk a két fázisban változatlanok maradnak a Gibbs-felületig (l. az 1. ábrát). Fontos megjegyeznünk, hogy az így definiált többlet egyaránt lehet pozitív vagy negatív.

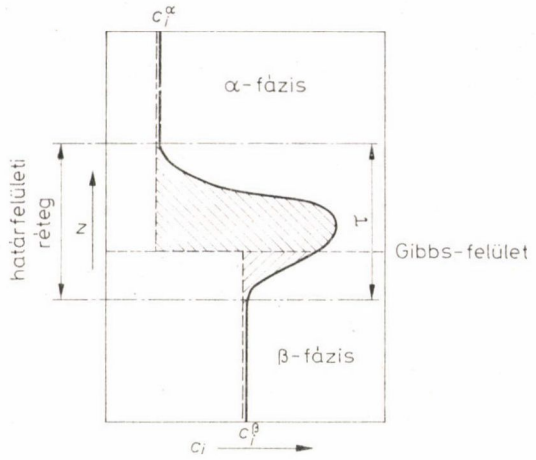
Eszerint

$$n_i^\sigma = n_i - V^\alpha c_i^\alpha - V^\beta c_i^\beta ,$$

ahol $n_i$ az $i$-edik komponens összes anyagmennyisége a rendszerben, $c_i^\alpha$ és $c_i^\beta$ a koncentrációk az $\alpha$- és a $\beta$-tömbfázisban, és $V^\alpha$, illetve $V^\beta$ a Gibbs-felület által definiált két fázis térfogata.

Ha $c_i$ az $i$-edik komponens koncentrációja egy $\mathrm{d}V$ térfogatelemben, akkor

$$n_i^\sigma = \underset{\substack{\alpha\text{-fázisra} \\ \text{a Gibbs-felületig}}}{\int} (c_i - c_i^\alpha)\mathrm{d}V + \underset{\substack{\beta\text{-fázisra} \\ \text{a Gibbs-felületig}}}{\int} (c_i - c_i^\beta)\mathrm{d}V$$




*1. ábra.* A koncentráció ($c_i$) eloszlásának vázlatos ábrázolása a fázishatárra merőleges irányba vett távolság ($z$) függvényeként (folytonos vonallal: a tényleges rendszerben; szaggatott vonallal: a vonatkoztatási rendszerben).
Az anyagmennyiség felületegységre vonatkoztatott felületi többlete (a felületi többletkoncentráció, $n_i^\sigma/A_s$) a két vonalkázott rész területének összege

Mivel az $\alpha$-, illetve a $\beta$-tömbfázisban $c_i = c_i^\alpha$, illetve $c_i = c_i^\beta$, az integrálást elég csak az $\alpha$-, illetve a $\beta$-fázissal szomszédos határfelületi réteg térfogatára elvégezni, mindkét oldalon a Gibbs-felületig. Az **anyagmennyiség összes felületi többlete:**

$$n^\sigma = \sum_i n_i^\sigma .$$

Ha a határfelület nagysága ($A_s$) ismert, a **Gibbs-féle felületi koncentráció** vagy **felületi többletkoncentráció** (korábbi néven felszíni sűrűség):

$$\Gamma_i^\sigma = n_i^\sigma / A_s$$

Az **összes Gibbs-féle felületi koncentráció** vagy **összes felületi többletkoncentráció:**

$$\Gamma^\sigma = \sum_i n_i^\sigma / A_s .$$

Hasonló definíciók adhatók meg az $i$-edik komponens **molekulaszámának felületi többletére,** $N_i^\sigma$, és **tömegének felületi többletére,** $m_i^\sigma$.

### 1.1.9. ADSZORPCIÓ FLUID-FLUID HATÁRFELÜLETEN

A Gibbs-felület helyzetének megválasztása általában önkényes, de lehet olyan mennyiségeket is definiálni, amelyek e választás tekintetében invariánsak. Ez különösen hasznos fluid-fluid határfelületek esetében, ahol a megosztó felület egyértelmű definíciójára nincs kísérleti módszer.

A **relatív adszorpció** ($\Gamma_i^{(1)}$). Ha $\Gamma_i^\sigma$, ill. $\Gamma_1^\sigma$ az $i$-edik, ill. az 1-es komponens Gibbs-féle felületi koncentrációja ugyanarra az önkényesen választott Gibbs-

felületre vonatkoztatva, akkor az $i$-edik komponensnek az 1-es komponensre vonatkoztatott **relatív adszorpciója,** amelyet a

$$\Gamma_i^{(1)} = \Gamma_i^\sigma - \Gamma_1^\sigma \left\{ \frac{c_i^\alpha - c_i^\beta}{c_1^\alpha - c_1^\beta} \right\}$$

kifejezés definiál, invariáns a Gibbs-felület helyzetére.

Másrészt $\Gamma_i^{(1)}$-et az $i$-edik komponens Gibbs-féle felületi koncentrációjának is tekinthetjük, ha a Gibbs-felületet úgy választjuk meg, hogy $\Gamma_1^\sigma$ zérus legyen, azaz a vonatkoztatási rendszer az 1-es komponensnek ugyanazt a mennyiségét tartalmazza, mint a tényleges rendszer. Így $\Gamma_1^{(1)} \equiv 0$.

Kísérletileg meghatározható mennyiségekkel kifejezve

$$\Gamma_i^{(1)} = A_s^{-1}[n_i - V^\alpha c_{i,}^\alpha - V^\beta c_i^\alpha].$$

Ebben

$$V^\alpha = \frac{n_1 - V c_1^\beta}{c_1^\alpha - c_1^\beta}$$

és

$$V^\beta = \frac{V c_1^\alpha - n_1}{c_1^\alpha - c_1^\beta}$$

$n_i$ és $n_1$ az $i$-edik és az 1-es komponens összes anyagmennyisége a rendszerben, $V$ a rendszer teljes térfogata. Az így definiált $V^\alpha$ és $V^\beta$ $\Gamma_1^\sigma = 0$-nak felel meg. [1] Folyadék-gőz határfelületekre a következő közelítő egyenlet használható a kis gőznyomások tartományában:

$$\Gamma_i^{(1)} = A_s^{-1}\left((n_i - n_1 \frac{x_i^l}{x_1^l}\right),$$

ahol $x_i^l$ és $x_1^l$ az $i$-edik és az 1-es komponens móltörtje a folyadék-tömbfázisban.

Az $i$-edik komponens **redukált adszorpcióját** a

$$\Gamma_i^{(n)} = \Gamma_i^\sigma - \Gamma^\sigma \left\{ \frac{c_i^\alpha - c_i^\beta}{c^\alpha - c^\beta} \right\}$$

egyenlet definiálja, ahol $\Gamma^\sigma$ az összes Gibbs-féle felületi koncentrációt, $c^\alpha$ és $c^\beta$ az $\alpha$- és a $\beta$-tömbfázis összes koncentrációját jelenti:

$$\Gamma^\sigma = \sum_i \Gamma_i^\sigma$$

$$c^\alpha = \sum_i c_i^\alpha$$

$$c^\beta = \sum_i c_i^\beta .$$

A redukált adszorpció szintén invariáns a Gibbs-felület helyzetére.

A redukált adszorpciót hasonlóképpen tekinthetjük az $i$-edik komponens Gibbs-féle felületi koncentrációjának, ha a Gibbs-felületet úgy választjuk meg, hogy $\Gamma^{\sigma}$ zérus legyen, azaz hogy a vonatkoztatási rendszer ne csak azonos térfogatú legyen a tényleges rendszerrel, hanem ugyanakkora összes anyagmennyiséget ($n$) is tartalmazzon, mint a tényleges rendszer.
Így

$$\sum_i \Gamma_i^{(n)} \equiv 0 .$$

Kísérletileg meghatározható mennyiségekkel kifejezve

$$\Gamma_i^{(n)} = A_s^{-1}[n_i - V^{\alpha}c_i^{\alpha} - V^{\beta}c_i^{\beta}] .$$

Ebben

$$V^{\alpha} = \frac{n - Vc^{\beta}}{c^{\alpha} - c^{\beta}} \qquad V^{\beta} = \frac{Vc^{\alpha} - n}{c^{\alpha} - c^{\beta}}$$

és $n = \sum_i n_i$. Az így definiált $V^{\alpha}$ és $V^{\beta}$ $\Gamma^{\sigma} = 0$-nak felel meg.

Folyadék-gőz határfelületekre a következő közelítő egyenlet használható a kis gőznyomások tartományában:

$$\Gamma_i^{(n)} = A_s^{-1}(n_i - nx_i^1) .$$

Mivel mind $\Gamma_i^{(1)}$, mind $\Gamma_i^{(n)}$ invariáns a Gibbs-felület helyzetére, lehetőség van a Gibbs-felület fogalmának mellőzésére és a fenti definíciók megfogalmazására egy megosztó felületre való explicit vonatkoztatás nélkül.

Előfordulhat, hogy az $i$-edik komponens látszólag oldhatatlan mindkét szomszédos fázisban, azaz $c_i^{\alpha} = c_i^{\beta} = 0$, de egymolekulás rétegként jelen van közöttük. Ilyen réteg szétterüléssel képződhet és **oldhatatlan** vagy **szétterült egymolekulás rétegnek** nevezhetjük. Egy ilyen komponensre nézve a relatív és a redukált adszorpció megkülönböztethetetlenné válik csakúgy, mint a felületi többletmennyiség ($n_i^{\sigma}$) és az adszorbeált anyagmennyiség ($n_i^{s}$, l. az 1.1.11. fejezetet). Ebben az esetben a **felületi koncentráció** (= felületi többletkoncentráció) definíciója:

$$\Gamma_i^{s} = \Gamma_i^{\sigma} = n_i^{s}/A_s .$$

**A felületi réteg egy i-edik molekulájára** (átlagban) **jutó felület** jele*: $a_i$ vagy $a_{i,s}$.

### 1.1.10. ADSZORPCIÓ SZILÁRD-FOLYADÉK HATÁRFELÜLETEN

A szilárd-folyadék rendszerek esetében az anyagmennyiség felületi többletének a vonatkoztatási rendszer megválasztásától függően két különböző definícióját, $n_i^{\sigma(n)}$-t és $n_i^{\sigma(v)}$-t szokás használni. Ha a szilárd test fajlagos felülete ismert, ezek mint **felületi többletkoncentrációk** fejezhetők ki: $\Gamma_i^{(n)}$ (**redukált adszorpció**) vagy $\Gamma_i^{(v)}$ (amelynek nem javasolnak külön nevet). Ezek mindegyike az oldatból történő adszorpció egy sajátos számítási módjának felel meg. A megfelelő fajlagos

* Az oldhatatlan vagy szétterült egymolekulás rétegek tárgyalásában szokásossá vált $A$ helyett az $A_s$ ajánlott, a teljes felülettel és az $A$ szabadenergiával való összetévesztés elkerülésére.

mennyiségeket, $n_i^{\sigma(n)}/m\,(=a_s\Gamma_i^{(n)})$-et vagy $n_i^{\sigma(v)}/m\,(=a_s\Gamma_i^{(v)})$-t akkor használjuk, ha a szilárd test fajlagos felületét nem ismerjük a kellő biztonsággal.

$\Gamma_i^{(n)}$ a szilárd-folyadék határfelület egységére vonatkoztatva az $i$-edik komponens mennyiségének a rendszerben jelenlevő többlete egy vonatkoztatási rendszerben jelenlevő mennyiségéhez képest. Ezt a vonatkoztatási rendszert úgy választjuk meg, hogy a folyadéknak azonos összes anyagmennyiségét, $n^l$-t tartalmazza, és összetétele a folyadékfázis egészében legyen azonos a tényleges rendszer tömbfolyadékának összetételével (móltörtben kifejezve $x_i^l$-lel):

$$\Gamma_i^{(n)} = A_s^{-1}(n_i - n^l x_i^l) = A_s^{-1} n^l \Delta x_i^l .$$

Az egyenlet jobb oldala a meghatározás leggyakoribb kísérleti módjának felel meg: $\Delta x_i^l = (x_i^0 - x_i^l)$ az $i$-edik komponens móltörtjének az a változása, amelyet az eredményez, hogy egy meghatározott $m$ tömegű szilárd testet (felülete $A_s = ma_s$) érintkezésbe hozunk egy meghatározott $n^l$ anyagmennyiségű oldattal, így $n_i = n^l x_i^0$. Így $\Gamma_i^{(n)}$-t kísérleti mennyiségek segítségével egzakt módon, bármely feltételezés bevezetése nélkül definiáltuk, ezért általában előnyben részesítjük $\Gamma_i^{(v)}$-vel szemben (l. alább). A fenti definícióból következik, hogy a komponensek összes redukált felületi többlete a folyadékfázisban zérus:

$$\sum_{i=1}^{k} \Gamma_i^{(n)} = 0,$$

ahol az összegezés a folyadékfázis valamennyi $k$ számú komponensére kiterjed. Ez az összefüggés az oldatból történő adszorpció versengő jellegét domborítja ki.

$\Gamma_i^{(n)}$ fenti definíciója alapvetően algebrai (vö. az 1.1.8. fejezet első bekezdésének végével), és független a Gibbs-féle megosztó felület megválasztásától. Megjegyzendő azonban, hogy az e definíciónak megfelelő Gibbs-felület általában nem esik egybe a szilárd test felületével, következésképpen ennek az értelmezésnek megfelelően $\Gamma_{\text{szilárd test}} \neq 0$.

Hasonlóan, mint a fluid-fluid határfelületek esetében, néha hasznos lehet definiálni és a kísérleti adatokból kiszámítani a $\Gamma_i^{(1)}$ **relatív adszorpciót.** Ez az $i$-edik komponens mennyiségének a tényleges rendszerben jelenlevő és a szilárd-folyadék határfelület egységére vonatkoztatott többlete az $i$-edik komponensnek egy vonatkoztatási rendszerben jelenlevő mennyiségéhez képest. Ezt a vonatkoztatási rendszert úgy választjuk meg, hogy az 1-es komponenst a tényleges rendszerrel azonos mennyiségben tartalmazza, összetétele pedig a folyadékfázis egészében legyen azonos a tényleges rendszer tömbfolyadékának összetételével:

$$\Gamma_i^{(1)} = A_s^{-1}(n_i - n_1 x_i^l / x_1^l)$$

gy definíció szerint $\Gamma_1^{(1)} = 0$. Jegyezzük meg, hogy biner rendszere

$$\Gamma_2^{(1)} = \Gamma_2^{(n)} / x_1^l .$$

Tömegek, ill. tömegtörtek használatával a redukált és a relatív adszorpció analóg és teljesen egyenértékű definíciói fogalmazhatók meg.

$\Gamma_i^{(v)}$ a szilárd-folyadék határfelület egységére vonatkoztatva az $i$-edik komponens anyagmennyiségének a rendszerben jelenlevő többlete egy olyan vonat-

koztatási rendszerben jelenlevő mennyiségéhez képest, amely azonos $V^1$ folyadéktérfogatú, és amelyben a tényleges rendszer tömbfolyadékáéval azonos, állandó koncentrációt tartunk fenn a folyadékfázis egészében.

$V^1$-t a rendszer teljes térfogata és a szilárd test térfogata közötti különbségként definiáljuk, feltételezve, hogy az utóbbi az adszorpciós folyamatban nem változik:

$$\Gamma_i^{(v)} = A_s^{-1}(n_i - c_i^1 V^1) .$$

$\Gamma_i^{(v)}$ a szilárd test geometriai felületén elhelyezkedő Gibbs-felület megválasztásának felel meg úgy, hogy az $i$-edik komponens nem hatol be a szilárd test felületi rétegébe.

Ha feltételezzük, hogy az adszorbeált anyagot magában foglaló folyadék térfogata a szilárd testtel való érintkezésben változatlan marad, akkor $n_i = c_i^0 V^1$, ahol $c_i^0$ az $i$-edik komponensnek folyadékbeli kezdeti koncentrációja a szilárd testtel való érintkezés előtt, és

$$\Gamma_i^{(v)} = A_s^{-1} V^1 \Delta c_i^1 ,$$

ahol $\Delta c_i^1 = (c_i^0 - c_i^1)$ az a koncentrációváltozás, amelyet az eredményez, hogy egy meghatározott tömegű ($A_s$ felületű) szilárd testet érintkezésbe hozunk egy meghatározott mennyiségű ($V^1$ térfogatú) oldattal.

Ha feltételezzük, hogy $V_i$, az $i$-edik komponensnek folyadékbeli parciális moláris térfogata a koncentrációtól és az adszorpciótól független, akkor a különböző komponenseknek ily módon definiált Gibbs-féle felületi koncentrációi között a kapcsolatot az alábbi egyenlet adja:

$$\sum_i V_i \Gamma_i^{(v)} = 0$$

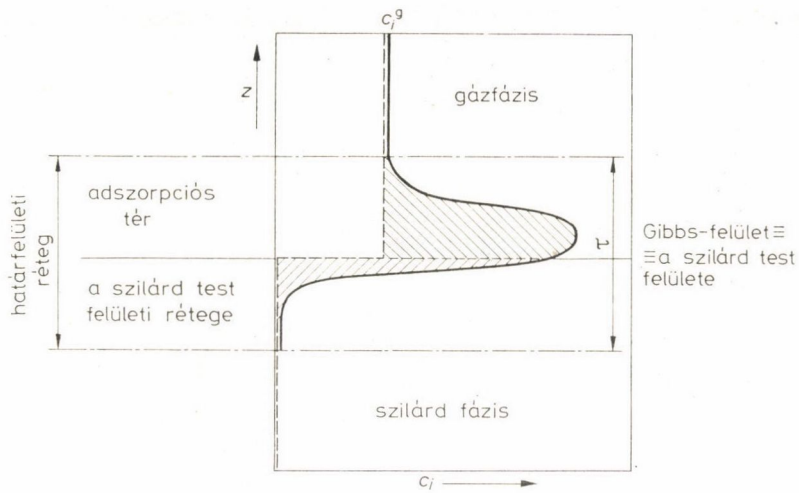
Mivel $\Gamma_i^{(v)}$-nek kísérleti adatokból való kiszámítása az összes térfogat állandóságának feltételezésén alapul, ajánlatos használatát, miként a megfelelő $V^1 \Delta c_i^1/m$ fajlagos mennyiségét is (ahol $m$ az adszorbens tömege), a gyakorlatilag ideális oldatokra és különösképpen az ideális híg oldatokra korlátozni.

A **felületi többletizoterma** az a függvénykapcsolat, amely egy adott komponens adszorpciós többlete és egyensúlyi folyadékfázisbeli móltörtje vagy koncentrációja között, állandó hőmérsékleten és nyomáson fennáll. E függvényben az adszorpciós többlet az alábbi mennyiségek bármelyike lehet: $\Gamma_i^{(n)}$, $\Gamma_i^{(1)}$, $\Gamma_i^{(v)}$, $n^1 \Delta x_i^1/m$, $A_s \Gamma_i^{(1)}/m$, $V^1 \Delta c_i^1/m$. Kettőnél több komponensű oldatokra az ilyen izotermák csak akkor egyértelmű függvények, ha az $i$-ediktől különböző összes többi komponens móltörtjének vagy koncentrációjának aránya állandó.

Az **elegyizoterma** kifejezés a felületi többletizoterma szinonimája, de használata nem ajánlott.

Az **egyedi izoterma** az a függvénykapcsolat, amely egy adott komponensnek a felületegységre (vagy az adszorbens tömegegységére) jutó, a határfelületi rétegben található anyagmennyisége és a folyadékfázisban levő móltörtje (vagy koncentrációja) között, állandó hőmérsékleten és nyomáson fennáll. Ez az $n_i^s(x_i^1)$ (vagy $n_i^s(c_i^1)$) függvény csak akkor határozható meg, ha a határfelületi réteg helyzete és vastagsága definiálva van.

Ebben az esetben a felületi többlet kifejezhető, mint $n_i^s - x_i^1 \Sigma n_i^s$ (vagy $n_i^s - c_i^1 V^s$), ahol $\Sigma n_i^s$ az összes anyagmennyiség a határfelületi rétegben (és $V^s$ a térfogata). Így az $n_i^s$ anyagmennyiség azonossá válik a kísérletileg hozzáférhető




*2. ábra.* A koncentráció ($c_i$) eloszlásának vázlatos ábrázolása a felületre merőleges távolság ($z$) függvényeként (folytonos vonallal: a tényleges rendszerben; szaggatott vonallal: a vonatkoztatási rendszerben).
Az anyagmennyiség felületegységre vonatkoztatott felületi többlete ($n_i^\sigma/A_s$) a két vonalkázott rész területének összege

felületi többlettel, ha az $i$-edik komponens egyensúlyi koncentrációja a folyadékban elhanyagolhatóan kicsi.

Erősen adszorbeálódó, korlátolt oldékonyságú oldott anyagok esetében $n_i^s$ telített oldatban elért értékét az adszorbensnek az $i$-edik oldott komponensre vonatkozó **adszorpciós kapacitásának** nevezzük. Értéke általában a tömbfolyadék természetétől, és kettőnél több komponens esetén relatív koncentrációjától is függ.

### 1.1.11. ADSZORPCIÓ SZILÁRD-GÁZ HATÁRFELÜLETEN

Az **anyagmennyiség felületi többlete** (a **Gibbs-adszorpció**), $n_i^\sigma$: az $i$-edik komponens mennyiségének a határfelületi rétegben jelenlevő többlete abban az azonos egyensúlyi gáznyomású vonatkoztatási rendszerben jelenlevő mennyiségéhez képest, amelyben a gázfázis koncentrációja a Gibbs-felületig állandó, és az $i$-edik komponens vonatkoztatási koncentrációja a szilárd test felületi rétegében a Gibbs-felületen túl zérus (l. a 2. ábrát).

$n_i^\sigma$ általános kifejezése (l. az 1.1.8. fejezetet) ez esetben:

$$n_i^\sigma = \int (c_i - c_i^g)\mathrm{d}V + \int c_i \mathrm{d}V,$$

a teljes adszorpciós térre — a szilárd test felületi rétegére

ahol a határfelületi réteget a Gibbs-felület két tartományra, az adszorpciós térre és a szilárd test felületi rétegére osztja (l. az 1.1.5. fejezetet). A második tagról rendszerint feltételezzük, hogy zérus vagy elhanyagolható.

Több komponensű gázelegyre nézve az **adszorbeált anyagmennyiség összes felületi többlete**

$$n^\sigma = \sum_i n_i^\sigma$$

Ha a szilárd test $A_s$ felülete ismert, az $i$-edik komponens $\Gamma_i^\sigma$ **felületi többletkoncentrációja** (vagy **Gibbs-féle felületi koncentrációja**)

$$\Gamma_i^\sigma = n_i^\sigma / A_s$$

Hasonlóan definiálható az **i-edik komponens molekulaszámának felületi többlete,** $N_i^\sigma$, és az **i-edik komponens tömegének felületi többlete,** $m_i^\sigma$, valamint az **i-edik komponens gáztérfogatának felületi többlete,** $V_i^\sigma$, célszerűen 273,15 K-re és 101,325 kPa-ra (0 °C-ra és 1 atm-ra) számított gáztérfogatban kifejezve. (A számításhoz felhasznált állapotegyenletet fel kell tüntetni.)

Az $n_i^\sigma$ jól alkalmazható definíciója:

$$n_i^\sigma = n_i - c_i^g V^g ,$$

ahol $n_i$ az $i$-edik komponens jelenlevő összes anyagmennyisége, és $V_g$ a gáznak a Gibbs-felülettel definiált térfogata.

A Gibbs-felület helyzetét kísérletileg gyakran azon térnek a térfogatát magában foglaló felületként definiáljuk, amelyből a szilárd test a héliumgázt kizárja (ún. **héliumholttér**), feltételezve, hogy az $i$-edik komponens adszorpciójakor a szilárd test térfogata nem változik, és hogy a hélium nem adszorbeálódik a szilárd testen. Ez megkívánja, hogy a héliumholttér mérését kellően magas hőmérsékleten végezzük.

Az **adszorbeált anyagmennyiség** definíciója

$$n_i^s = \int_{\text{a } V^s \text{ térfogatra}} c_i \mathrm{d}V$$

ahol $V^s = \tau A_s$ a **határfelületi réteg térfogata,** amelyet megfelelő gázadszorpciós modell alapján kell definiálni, és $c_i$ az $i$-edik komponens lokális koncentrációja, ahogy ezt a 2. ábra is példázza. Egy másik egyenértékű, de némileg jobban alkalmazható definíció fogalmazható meg a következőképpen:

$$n_i^s = n_i^\sigma + c_i^g V^{s,g} ,$$

ahol $V^{s,g}$ a 2. ábrán vázlatosan leírt adszorpciós tér térfogata. Ha az $i$-edik komponens adszorpciója nem túl gyenge, és $p_i^g$ egyensúlyi parciális nyomása elég kicsi, a jobb oldali második tag elhanyagolhatóan kicsinnyé válik, így

$$n_i^s \approx n_i^\sigma .$$

Kisnyomású gázadszorpciós mérésekben ez rendszerint teljesül. Ilyen körülmények között tehát az adszorbeált anyagmennyiség felületi többlete és maga az adszorbeált anyagmennyiség megkülönböztethetetlenné válik, és rendszerint

az utóbbi (gyakran **adszorbeált mennyiségként** rövidített) kifejezést használjuk mindkét fogalomra.

A következő definíciók egyetlen adszorptívum adszorpciójára vonatkoznak.

Az **adszorpciós izoterma** — egyetlen adszorptívum esetén — egy adott mennyiségű szilárd test által állandó hőmérsékleten (T) adszorbeált anyagmennyiség, tömeg vagy térfogat, vagy a nekik megfelelő többletek és az egyensúlyi nyomás ($p$) közötti függvénykapcsolat.

Az **adszorpciós izobár** egy adott mennyiségű szilárd test által állandó nyomáson adszorbeált anyagmennyiség, tömeg vagy térfogat, vagy a nekik megfelelő többletek és a hőmérséklet közötti függvénykapcsolat.

Az **adszorpciós izosztéra** az egyensúlyi nyomás és a hőmérséklet közötti függvénykapcsolat egy adott mennyiségű adszorbens által adszorbeált állandó anyagmennyiség vagy többletmennyiség mellett.

Ha a **fajlagos felületet** ($a_s$) adszorpciós módszerekkel mérjük, akkor ezt a **fajlagos egymolekulás kapacitásnak**, $n_m^s/m$, az Avogadro-állandónak és az adszorbeált molekula által a teljesen kiépült egymolekulás rétegben elfoglalt felületnek ($a_m$) a szorzata adja meg:

$$a_s = \frac{n_m^s}{m} N_A a_m .$$

Mikropórusos szilárd testek esetében az adszorpciós mérések értelmezése a felület fogalmával megadva elveszítheti értelmét, ha az adszorbeált molekulák és a pórusok nagysága összemérhető. Mindamellett célszerű lehet egy **egymolekulás egyenértékű felületet** definiálni, amiben a fenti egyenletbeli $n_m^s$-t a mikropórusok kitöltéséhez szükséges anyagmennyiség helyettesíti (l. az 1.1.7. fejezetet).

## 1.2. A FELÜLETEK ÉS HATÁRFELÜLETEK MECHANIKAI ÉS TERMODINAMIKAI SAJÁTSÁGAI

### 1.2.1. A FELÜLETI FESZÜLTSÉG VAGY HATÁRFELÜLETI FESZÜLTSÉG

Két fluid fázis között levő határfelületi réteg mechanikai sajátságai egy olyan, **feszültségfelületnek** nevezett, egységes feszültségű geometriai felület mechanikai sajátságaival adhatók meg, amelynek a helyzete a feszültségi tenzornak a határfelületi rétegen belüli eloszlásától függ.

A feszültségfelületben ható feszültséget **felületi feszültségnek** vagy **határfelületi feszültségnek** nevezzük, és hosszúságegységre jutó erőként fejezzük ki. A két, $\alpha$- és $\beta$-tömbfázis közötti felületi feszültséget $\gamma^{\alpha\beta}$-nak vagy $\sigma^{\alpha\beta}$-nak; az $\alpha$-fázis és egyensúlyi gőze vagy egy kisnyomású gázfázis közötti felületi feszültséget $\gamma^{\alpha}$-nak vagy $\sigma^{\alpha}$-nak jelöljük. A felső indexek elhagyhatók, ha ez nem okoz félreértést.

Két fluid fázis közötti határfelületi réteg mechanikai tulajdonságai, beleértve a felület egyensúlyi alakját is, a feszültségfelülettel kapcsolatos erőkre vonatkozó, a mechanikában szokásos matematikai eljárásokkal számíthatók ki. Az így nyert egyenletek adják a felületifeszültség-mérés kísérleti módszereinek alapját.

Másrészt a felületi feszültség szerepel intenzitástényezőként a feszültségfelület felszínének növeléséhez szükséges munka differenciális kifejezésében. Reverzibilis körülmények között, állandó hőmérsékleten (és rendszerint állandó nyomáson) mérve és a felületegységre vonatkoztatva ez a munka, vagyis az ún. (differenciális) **felületi munka** egyenlő a statikus (l. alább) felületi feszültséggel. Ezért a felületi feszültség a felületegységre jutó energiaként is kifejezhető: általánosságban azonban ez nem egyenlő sem a felületegység felületi energiájával, sem a felületi szabadenergiájával (l. az 1.2.6. fejezetet).

Bizonyos körülmények között, például gyorsan kiterjedő felületek esetében, az egyensúlyi értéktől eltérő felületi feszültségek mérhetők. Az ilyen felületi feszültség neve **dinamikus felületi** (vagy **határfelületi**) **feszültség,** $\gamma^{\mathrm{dyn}}$ vagy $\sigma^{\mathrm{dyn}}$. Az egyensúlyi érték neve **statikus felületi** (vagy **határfelületi**) **feszültség,** $\gamma^{\mathrm{st}}$ vagy $\sigma^{\mathrm{st}}$. Az indexek elhagyhatók, ha ez nem okoz félreértést.

Szilárd felületek esetében a felületi feszültséget mechanikai tulajdonságok alapján nehéz definiálni.

## 1.2.2. A NEDVESEDÉS

A **nedvesedés** mint általános kifejezés az alábbi három értelemben használható: adhéziós (tapadási) nedvesedés, szétterülési nedvesedés és immerziós (bemerítési) nedvesedés.

Az **adhéziós** (**tapadási**) **nedvesedés** olyan folyamat, amelyben adhéziós kapcsolat jön létre két fázis között.

Az **adhéziós munka egységnyi felületre,** $w_{\mathrm{A}}^{\alpha\beta\delta}$ az a munka, amelyet akkor végzünk a rendszeren, ha egységnyi nagyságú határfelületet képező két ($\alpha$ és $\beta$) kondenzált fázist reverzibilisen elválasztunk egymástól úgy, hogy egyenként egységnyi felületű $\alpha\delta$ és $\beta\delta$ határfelületek képződjenek.

$$w_{\mathrm{A}}^{\alpha\beta\delta} = \gamma^{\alpha\delta} + \gamma^{\beta\delta} - \gamma^{\alpha\beta}.$$

Az így definiált és hagyományosan használt adhéziós munkát **szétválasztási munkának** is nevezhetjük. Ha nem okoz félreértést, használhatjuk az egyszerűbb $w_{\mathrm{A}}^{\alpha\beta}$ vagy $w_{\mathrm{A}}$ jelölést is.

Egy $\alpha$ folyadék- vagy szilárd fázis **kohéziós munkája egységnyi felületre,** $w_{\mathrm{C}}^{\alpha}$ az a munka, amelyet akkor végzünk a rendszeren, ha az $\alpha$-fázis egységnyi keresztmetszetű hasábját a hasáb tengelyére merőlegesen, reverzibilisen szétvágjuk úgy, hogy két, egyenként egységnyi nagyságú, az egyensúlyi gázfázissal érintkező új felület keletkezzék:

$$w_{\mathrm{C}}^{\alpha} = 2\gamma^{\alpha}.$$

A **szétterülési nedvesedés** olyan folyamat, amelyben egy folyadékcsepp szétterül egy szilárd vagy folyékony anyagon.

Ha egy $\alpha$ folyadékot egy $\beta$ szilárd vagy folyadékfelszínre helyezünk, és mindkettő megelőzően érintkezik egy $\delta$ fluid fázissal, az $\alpha$ folyadék akkor igyekszik szétterülni a felületen, ha az egységnyi felületre vonatkoztatott adhéziós és kohéziós munka különbségeként definiált **szétterülési feszültség,** $\sigma^{\alpha\beta\delta}$ pozitív:

$$\sigma^{\alpha\beta\delta} = w_{\mathrm{A}}^{\alpha\beta\delta} - w_{\mathrm{C}}^{\alpha} = \gamma^{\beta\delta} - \gamma^{\alpha\delta} - \gamma^{\alpha\beta}.$$

Ha nem okoz félreértést, használhatjuk az egyszerűbb $\sigma^{\alpha\beta}$ jelölést is.

Ezzel a mennyiséggel megegyezik a **szétterülési munka egységnyi felületre,** $w_{\mathrm{spr}}$.

Ha az adszorpciós egyensúly és a fázisok kölcsönös telítődése nem pillanatszerű, meg lehet különböztetni a **kezdeti szétterülési feszültséget** ($\sigma_i^{\alpha\beta\delta}$) az egyensúly beállásával megvalósuló **végső szétterülési feszültségtől** ($\sigma_f^{\alpha\beta\delta}$-tól).

Ha $\sigma_i^{\alpha\beta\delta}$ pozitív, viszont $\sigma_f^{\alpha\beta\delta}$ negatív, azt mondjuk, hogy a rendszer **autofobitást** mutat.

Ha egy szétterült anyaggal borított folyadékfelszínt a tiszta folyadékfelszíntől egy mechanikai gát választja el, a gát egységnyi hosszára ható erőt **felületi nyomásnak** ($\pi$ vagy $\pi^s$) nevezzük és

$$\pi^s = \gamma^\circ - \gamma,$$

ahol $\gamma^\circ$ a tiszta felület felületi feszültsége, $\gamma$ pedig a borított felületé.

Ha valamely folyadék nem terül szét egy szubsztrátumon (rendszerint szilárd anyagon), azaz ha $\sigma_f^{\alpha\beta\delta}$ negatív, **kontaktszög** ($\Theta$) alakul ki, amelyet az érintkezés háromfázisú határvonalán a két határfelület közötti szög definiál. Mindig meg kell adni, melyik határfelületeket használjuk fel $\Theta$ definiálásra. Ha egy folyadék spontán módon terül szét egy határfelületen, az S/L és L/G felületek között a kontaktszög zérus. Gyakran szükséges megkülönböztetést tenni **haladó kontaktszög** ($\Theta_a$), **hátráló kontaktszög** ($\Theta_r$) és **egyensúlyi kontaktszög** ($\Theta_e$) között. Ha $\Theta_r \neq \Theta_a$, azt mondjuk, hogy a rendszer **kontaktszög-hiszterézist** mutat. Ha a kontaktszög és a felületi borítottság (l. az 1.1.7. fejezetet) jelölésére egyaránt használatos $\Theta$ alkalmazása félreértést okozhat, a kontaktszöget jelölő $\Theta$ alsó indexét ajánlatos feltüntetni.

Az **immerziós** (**bemerítési**) **nedvesedés** olyan folyamat, amelyben egy $\alpha$ folyadék elborít egy $\beta$ szilárd testet (vagy esetleg folyadékot) úgy, hogy eredetileg mindkét partner érintkezésben volt egy $\delta$ gázzal vagy folyadékkal, és a folyamatban az $\alpha\delta$ határfelület nagysága nem változik.

Az **egységnyi felületre eső immerziós nedvesedési munka**, más szóval a **nedvesedési feszültség**,* $w_W^{\alpha\beta\delta}$ az a munka, amelyet akkor végzünk a rendszeren, ha egységnyi felületű $\beta$-fázison reverzibilisen elvégezzük az immerziós nedvesítési folyamatot:

$$w_W^{\alpha\beta\delta} = \gamma^{\beta\delta} - \gamma^{\alpha\beta}$$

Ha nem okoz félreértést, használhatjuk az egyszerűbb $w_W^{\alpha\beta}$ vagy $w_W$ jelölést is.

**Megjegyzés:** Olyan rendszerekben, amelyekben a nedvesedést adszorpció kíséri, a fenti definíciókban, szigorúan véve, a munka felületváltozás szerinti differenciálhányadosainak kell szerepelniük.

### 1.2.3. A FELÜLETI REOLÓGIA

A **felületi nyírási viszkozitás** (**-többlet**), jele $\eta^\sigma$. Reciproka a **felületi fluiditás** (**-többlet**), jele $\varphi^\sigma$.

### 1.2.4. A TERMODINAMIKAI TULAJDONSÁGOK

A fázishatárokkal kapcsolatos termodinamikai tulajdonságok kétféleképpen definiálhatók: vagy egy alkalmasan megválasztott vonatkoztatási rendszerhez

* Az **adhéziós feszültség** kifejezés használata kerülendő, mivel összetéveszthető az **adhéziós munkával** (l. fentebb).

képest mutatkozó többletmennyiségekkel, vagy egy $\tau$ vastagságú és $V^s = \tau A_s$ térfogatú határfelületi rétegre megadva, hasonlóan ahhoz, ahogy az adszorbeált anyagmennyiséget magát és a többletét definiáltuk.

Olyan alakokban kifejezve, amelyek egyrészről a megosztó felület megválasztására, másrészről a határfelületi réteg vastagságára nézve invariánsak, a két módszer azonos eredményekhez vezet. Az adszorpció statisztikus mechanikai elméleteinek kidolgozásában azonban sok szerző a problémák határfelületi rétegekkel történő tárgyalását részesítette előnyben. Így, a teljesség kedvéért, a megfelelő definíciókat mindkét megfogalmazásban megadjuk.

### A. *Gibbs-felülettel definiált termodinamikai többlettulajdonságok*

Az **energia felületi többletének** ($U^\sigma$) definíciója:

$$U^\sigma = U - U^\alpha - U^\beta = U - V^\alpha \left(\frac{U^\alpha_m}{V^\alpha_m}\right) - V^\beta \left(\frac{U^\beta_m}{V^\beta_m}\right).$$

Ebben $V^\alpha$ és $V^\beta$ a

$$V^\alpha + V^\beta = V$$

feltételt kielégíti, és $V$ az egész rendszer térfogata.

Az $(U^\alpha_m/V^\alpha_m)$ és $(U^\beta_m/V^\beta_m)$ az energiasűrűség a két tömbfázisban. Ezekben $U^\alpha_m$ és $U^\beta_m$ az átlagos moláris energia, $V^\alpha_m$ és $V^\beta_m$ pedig az átlagos moláris térfogat a két fázisban.

Az **entrópia felületi többletének** ($S^\sigma$) definíciója:

$$S^\sigma = S - S^\alpha - S^\beta = S - V^\alpha \left(\frac{S^\alpha_m}{V^\alpha_m}\right) - V^\beta \left(\frac{S^\beta_m}{V^\beta_m}\right).$$

Az $(S^\alpha_m/V^\alpha_m)$ és az $(S^\beta_m/V^\beta_m)$ az entrópiasűrűség a két tömbfázisban. Ezekben $S^\alpha_m$ és $S^\beta_m$ a két fázis átlagos moláris entrópiája.

A **szabadenergia felületi többletének** ($A^\sigma$) definíciója:

$$A^\sigma = U^\sigma - TS^\sigma.$$

Az **entalpia felületi többletének** ($H^\sigma$) definíciója:

$$H^\sigma = U^\sigma - \gamma A_s.$$

A **szabadentalpia felületi többletének** ($G^\sigma$) definíciója:

$$G^\sigma = H^\sigma - TS^\sigma = A^\sigma - \gamma A_s.$$

Ha a felületek termodinamikáját többletmennyiségekkel kifejezve tárgyaljuk, akkor $V^\sigma = 0$. Így csak egy út áll rendelkezésre az entalpia felületi többletének és a szabadentalpia felületi többletének definiálására (vö. a B. esettel, l. alább).

A felületegységre vonatkoztatott többletmennyiségek a megfelelő kisbetűvel jelölhetők:

$$u^\sigma = U^\sigma/A_s$$

$$s^\sigma = S^\sigma/A_s$$

$$a^\sigma = A^\sigma/A_s$$

$$h^\sigma = H^\sigma/A_s$$

$$g^\sigma = G^\sigma/A_s .$$

Azok a mennyiségek, amelyek a megosztó felület megválasztására nézve invariánsak, a következőképpen definiálhatók:

A **relatív felületi energia (-többlet)** (az 1-es komponensre vonatkoztatva)

$$U^{\sigma(1)} = U^\sigma - n_1^\sigma \left[ \left( \frac{U_m^\alpha}{V_m^\alpha} \right) - \left( \frac{U_m^\beta}{V_m^\beta} \right) \right] \Big/ (c_1^\alpha - c_1^\beta) .$$

Hasonló egyenletekkel adható meg $S^{\sigma(1)}$, $A^{\sigma(1)}$, $H^{\sigma(1)}$ és $G^{\sigma(1)}$.

A **redukált felületi energia (-többlet)**

$$U^{\sigma(n)} = U^\sigma - n^\sigma \left[ \left( \frac{U_m^\alpha}{V_m^\alpha} \right) - \left( \frac{U_m^\beta}{V_m^\beta} \right) \right] \Big/ (c^\alpha - c^\beta) .$$

Ebben $n^\sigma$ az összes adszorpció egy önkényesen választott megosztó felületre vonatkoztatva, $c^\alpha$ és $c^\beta$ pedig az összes koncentráció a két fázisban.

Hasonló egyenletekkel adható meg $S^{\sigma(n)}$, $A^{\sigma(n)}$, $H^{\sigma(n)}$ és $G^{\sigma(n)}$.

### B. *Határfelületi réteggel definiált termodinamikai tulajdonságok*

A következő definíciók csak akkor használhatók, ha valamely, a határfelületi rétegre alkotott fizikai modell alapján a határfelületi réteg $V^s$ térfogata egyértelműen megbecsülhető, vagy ha $V^s$ elhanyagolható a rendszer térfogatához képest.

A **határfelületi energia** ($U^s$) definíciója:

$$U^s = U - U^\alpha - U^\beta = U - V^\alpha \left( \frac{U_m^\alpha}{V_m^\alpha} \right) - V^\beta \left( \frac{U_m^\beta}{V_m^\beta} \right) .$$

Ebben $U$ a rendszer összes energiája, $U^\alpha$ és $U^\beta$ a $V^\alpha$ és $V^\beta$ térfogatú $\alpha$- és $\beta$-tömbfázisok energiája, és

$$V = V^\alpha + V^\beta + V^s .$$

Ebben $V$ az összes térfogat.

A **határfelületi entrópia** ($S^s$) definíciója:

$$S^s = S - S^\alpha - S^\beta = S - V^\alpha \left(\frac{S^\alpha_m}{V^\alpha_m}\right) - V^\beta \left(\frac{S^\beta_m}{V^\beta_m}\right).$$

Ebben $S$ a rendszer összes entrópiája.

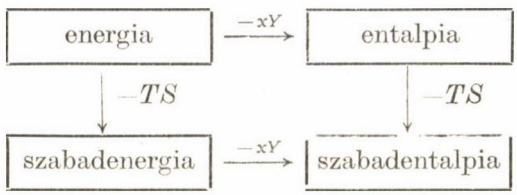
A **határfelületi szabadenergia** ($A^s$) definíciója:

$$A^s = U^s - TS^s.$$

A felületegységre jutó megfelelő mennyiségek kisbetűvel jelölhetők:

$$u^s = U^s/A_s$$
$$s^s = S^s/A_s$$
$$a^s = A^s/A_s.$$

**Entalpia és szabadentalpia.** Ha egy rendszer állapota egynél több konjugát mechanikai (vagy elektromos) változópártól függ, azaz nemcsak ($p$, $V$)-től, akkor lehetőség van entalpia- és szabadentalpia-jellegű függvények több csoportjának származtatására. Ezek a függvények a következő kapcsolatban állnak egymással:




Ebben $x$ egy intenzív mechanikai (vagy elektromos) változó és Y a konjugát extenzív változó.

A határfelületi rétegek tulajdonságai mind ($p$, $V^s$)-től, mind ($\gamma$, $A_s$)-től függnek. Az entalpiának a megfelelő energiával kifejezett definíciójához jutunk, ha az energiafüggvényből akár a $-pV^s$, akár a $\gamma A_s$, akár a $-(pV^s - \gamma A_s)$ mennyiséget kivonjuk. Így a **határfelületi entalpiának** három lehetséges definíciója van:

$$\mathcal{H}^s = U^s + pV^s$$
$$\hat{H}^s = U^s - \gamma A_s$$
$$H^s = U^s + pV^s - \gamma A_s.$$

A **határfelületi szabadentalpiát** ugyancsak háromféleképpen definiálhatjuk:

$$\mathcal{G}^s = A^s + pV^s = \mathcal{H}^s - TS^s$$
$$\hat{G}^s = A^s - \gamma A_s = \hat{H}^s - TS^s$$
$$G^s = A^s + pV^s - \gamma A_s = H^s - TS^s.$$

A három különböző függvénynek nem javasolunk megkülönböztető neveket. Szükség esetén lehetséges nómenklatúra lehet:

$$\mathcal{H} = pV\text{-entalpia},$$
$$\hat{H} = \gamma A_s\text{-entalpia},$$
$$H = pV\gamma A_s\text{-entalpia},$$
$$\mathcal{G} = pV\text{-szabadentalpia},$$
$$\hat{G} = \gamma A_s\text{-szabadentalpia},$$
$$G = pV\gamma A_s\text{-szabadentalpia}.$$

Ezek közül $\hat{H}^s$ és $\hat{G}^s$ nem használatos gyakran.

### 1.2.5. A FELÜLETI KÉMIAI POTENCIÁLOK

A felületi kémiai potenciálok definíciói:

$$\mu_i^\sigma = \left(\frac{\partial A^\sigma}{\partial n_i^\sigma}\right)_{T, A_s, n_j^\sigma} = \left(\frac{\partial G^\sigma}{\partial n_i^\sigma}\right)_{T, p, \gamma, n_j^\sigma}.$$

$$\mu_i^s = \left(\frac{\partial A^s}{\partial n_i^s}\right)_{T, V^s, A_s, n_j^s} = \left(\frac{\partial G^s}{\partial n_i^s}\right)_{T, p, \gamma, n_j^s}.$$

Kimutatható, hogy az így definiált mennyiségek azonosak, és az egyensúly feltétele a rendszer $i$-edik komponensére nézve:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\sigma = \mu_i^s = \mu_i^\beta.$$

Ebben $\mu_i^\alpha$ és $\mu_i^\beta$ az $i$-edik komponens kémiai potenciálja az $\alpha$- és $\beta$-tömbfázisban. (Ebből az egyensúlyi feltételből $\mu_i^\alpha$-t vagy $\mu_i^\beta$-t el kell hagyni, ha az $i$-edik komponens nincs jelen a megfelelő tömbfázisban.)

A felületi kémiai potenciál és a szabadentalpia kapcsolatát megadó egyenletek:

$$G^\sigma = \sum_i n_i^\sigma \mu_i^\sigma$$

$$G^s = \sum_i n_i^s \mu_i^s$$

### 1.2.6. A FELÜLETI FESZÜLTSÉG, A FELÜLETI SZABADENERGIA, SZABADENTALPIA ÉS ENTRÓPIA

A felületi feszültség és a szabadenergia deriváltjának kapcsolatát megadó egyenletek:

$$\gamma = (\partial A^\sigma/\partial A_s)_{T, n_i^\sigma} = (\partial A^s/\partial A_s)_{T, V_s, n_i^s} = (\partial A/\partial A_s)_{T, V^\alpha, V^\beta, n_i^\alpha, n_i^\beta, n_i^\sigma} = (\partial A/\partial A_s)_{T, V, n_i}.$$

Az utosó egyenlőségben $A$ az egész rendszer szabadenergiája, $V^\alpha$ és $V^\beta$ a tömbfázisok térfogatát jelöli a Gibbs-felületre vonatkoztatva. A felületi feszültség és a szabadentalpia deriváltjának kapcsolatát leíró egyenletek pedig:

$$\gamma = (\partial G^\sigma/\partial A_s)_{T,\gamma,n_i^\sigma} = (\partial G^s/\partial A_s)_{T,p^s,n_i^s} = (\partial G/\partial A_s)_{T,p,n_i^\alpha,n_i^\beta,n_i^\sigma}$$

Integrális mennyiségekkel kifejezve

$$\gamma A_s = A^\sigma - \sum_i n_i^\sigma \mu_i^\sigma = A^s - \sum_i n_i^s \mu_i^s$$

vagy

$$\gamma = a^\sigma - \sum_i \Gamma_i^\sigma \mu_i^\sigma = a^s - \sum_i \Gamma_i^s \mu_i^s .$$

**Megjegyzés:** a $\gamma$ felületi feszültség csak akkor egyenlő a **felületegységre vonatkoztatott felületi szabadenergiával,** (vagy a **többletével**), ha $\sum_i \Gamma_i \mu_i = 0$. Több komponensű rendszer esetében általában nem lehetséges sem olyan határfelületi réteget, sem olyan Gibbs-felületet definiálni, amelyre ez a feltétel érvényesíthető.

Automatikusan teljesül azonban akkor, ha a rendszernek van adszorpciós azeotrop állapota, amelyben mindegyik $\Gamma_i$ zérus.

Egykomponensű rendszert Gibbs-felülettel tárgyalva mindig lehetséges úgy megválasztani ezt a felületet, hogy $\Gamma_1^\sigma = 0$ legyen, azaz hogy a felületi feszültség az erre a felületre vonatkoztatott $a^\sigma$ értékkel legyen egyenlő; másrészről egykomponensű rendszerben $\Gamma_1^s$-nek egy határfelületi rétegre nézve mindig pozitívnak kell lennie, így $a^s$ és $\gamma$ soha nem lehet egyenlő.

Az **entrópia felületi többletének** egyenlete:

$$-\left(\frac{\partial A^\sigma}{\partial T}\right)_{A_s,n_i^\sigma} = S^\sigma .$$

### 1.2.7. A SZILÁRD ADSZORBENS ÉS A GÁZ HATÁRFELÜLETE: AZ ADSZORPCIÓ JELLEMZŐ TERMODINAMIKAI MENNYISÉGEI

A következő definíciók a szilárd-gáz határfelületre vonatkoznak. Az adszorpcióval kapcsolatos entalpia- és entrópiaváltozásokat rendszerint csak az adszorbátum termodinamikai állapotában bekövetkező változásoknak tulajdonítjuk. Szem előtt kell tartanunk azonban, hogy a mért változások magukban foglalják az adszorbens perturbációjából származó járulékokat.

Állandó gáztérfogat mellett $dn_i^\sigma$ vagy $dn_i^s$ differenciális anyagmennyiség hozzáadásakor, az $i$-edik komponens **differenciális moláris adszorpciós energiája,** $\Delta_a U_i^\sigma$ vagy $\Delta_a U_i^s$, így definiálható:

$$\Delta_a U_i^\sigma = U_i^\sigma - U_i^g$$

$$\Delta_a U_i^s = U_i^s - U_i^g$$

Ebben az $U_i^\sigma$ differenciális moláris felületi többletenergiát megadó összefüggés*

$$U_i^\sigma = \left(\frac{\partial U^\sigma}{\partial n_i^\sigma}\right)_{T,m,n_j^\sigma} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i^\sigma}\right)_{T,m,V^g,p_i,n_j^\sigma}$$

az $U_i^s$ differenciális moláris határfelületi energia kifejezése pedig

$$U_i^s = \left(\frac{\partial U^s}{\partial n_i^s}\right)_{T,m,V^s,n_j^s} = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i^s}\right)_{T,m,V^g,V^s,p_i,n_j^s}$$

$U_i^g$ az $i$-edik komponens differenciális moláris energiája a gázfázisban, azaz $(\partial U^g/\partial n_i^g)_{T,V,n_j^g}$.

Állandó $p$ nyomáson $dn_i^\sigma$ vagy $dn_i^s$ differenciális anyagmennyiség hozzáadásakor a **differenciális moláris adszorpciós entalpia** $\Delta_a H_i^\sigma$ vagy $\Delta_a H_i^s$. Ezt **izoszter adszorpciós entalpiának** ($q^{st}$) is nevezik.** Definíciója:***

$$\Delta_a H_i^\sigma = -q^{st,\sigma} = U_i^\sigma - H_i^g$$
$$\Delta_a H_i^s = -q^{st,s} = \mathcal{H}_i^s - H_i^g .$$

Ebben $\mathcal{H}_i^s = (\partial \mathcal{H}^s/\partial n_i^s)_{T,p,m,n_j^s}$ és $H_i^g$ az $i$-edik komponens parciális moláris entalpiája a gázfázisban, azaz $(\partial H^g/\partial n_i^g)_{T,p,n_j^g}$.

$\Delta_a U_i^\sigma$ és $\Delta_a H_i^\sigma$ kapcsolatát megadó egyenlet:

$$\Delta_a U_i^\sigma - \Delta_a H_i^\sigma = pV_m^g \approx RT .$$

Ugyanez alkalmazható $\Delta_a U_i^s$ és $\Delta_a H_i^s$ különbségére, ha $V^s/n_i^s$ elhanyagolhatóan kicsi $V_m^g$ mellett.

Ha egy eredetileg adszorbátumrészecskéktől mentes felületen egyetlen adszorptívum $n^\sigma$ többlete adszorbeálódik, az **integrális moláris adszorpciós energia** és az **integrális moláris adszorpciós entalpia** így adható meg:

$$\Delta_a U_m^\sigma = \frac{1}{n^\sigma}\int_0^{n^\sigma} \Delta_a U^\sigma dn^\sigma \quad \text{és} \quad \Delta_a H_m^\sigma = \frac{1}{n^\sigma}\int_0^{n^\sigma} \Delta_a H^\sigma dn^\sigma .$$

Valamely adszorpciós energia vagy entalpia kísérleti adatokból történő származtatására a megfelelő eljárást kísérleti kalorimetriás módszerek gondos elemzésével kell meghatározni. Az izoszter adszorpciós entalpiát gyakran számítják

* Ezekben az egyenletekben a tömeget az adszorbensre nézve extenzív változóként kezeljük, mert a felület az adszorpcióval változhat.

** Korábbi néven **izoszter adszorpciós hő**.

*** E mennyiségeket entalpiának nevezni és $\Delta_a H$-val jelölni, szigorúan véve, nem jogos, mivel $\Delta_a H^s$ két különbözőképpen definiált entalpia különbsége, $\Delta_a H^\sigma$ pedig egy energia és egy entalpia közötti különbség. Ezeknek a különbségeknek a jelölésére egy bonyolultabb, szigorúan véve is helyes jelölésre lenne szükség.

különböző hőmérsékleteken mért adszorpciós izotermákból, a következő egyenlet felhasználásával:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{n^\sigma} = \frac{q^{\mathrm{st},\sigma}}{pV_{\mathrm{m}}^{\mathrm{g}}T} \approx \frac{q^{\mathrm{st},\sigma}}{RT^2}.$$

Ebben $p$ az adszorptívum egyensúlyi parciális nyomása, amikor $n^\sigma$ anyagmennyiség adszorbeálódott $T$ hőmérsékleten.

## Standard termodinamikai mennyiségek

Bizonyos célokra hasznos lehet a gázadszorpcióval kapcsolatos termodinamikai mennyiségek standard változásait is definiálni. Fizikai adszorpció esetében a standard változáson általában a standard gázállapotból a $p_i$ parciális nyomással ($f_i$ fugacitással) egyensúlyban levő adszorbeált állapotba történő átmenettel kapcsolatos változást értjük; kémiai adszorpcióval kapcsolatban szokás néha a definícióhoz az adszorbeált állapot standardját is rögzíteni (pl. félborítottság), ekkor az alábbi definíciókban $p_i$ ($f_i$) a standard adszorbeált állapothoz tartozó egyensúlyi parciális nyomás (fugacitás). A gáz standard állapotára is kétféle konvenció használatos: vagy az egységnyi nyomás, vagy a tiszta folyadék telített gőze. Minden adott esetben világosan meg kell mondani, hogy a standard változásokat melyik konvenció szerint határozzuk meg.

A fentieknek megfelelően a **standard adszorpciós szabadentalpia**

$$\Delta_a\mu^\ominus = RT \ln (f_i/f_i^\ominus).$$

Ebben $f_i^\ominus$ a standard gázállapot fugacitása, $f_i$ pedig az adszorbeált (standard) állapottal egyensúlyban levő gáz fugacitása. A legtöbb gyakorlati célra a fugacitás a (parciális) nyomással helyettesíthető. A $\Delta_a\mu_i^\ominus$-t szokás adszorpciós potenciálnak is nevezni, ha a gáz választott standard állapota a telített gőz, $p_i$ pedig a mindenkori adszorpcióhoz tartozó egyensúlyi nyomás.

A $\Delta_a H_i^\ominus$ **standard differenciális moláris adszorpciós entalpia** azonos az izoszter adszorpciós entalpiával abban a tartományban, amelyben a gáz entalpiája gyakorlatilag független a nyomásától.

A **standard differenciális moláris adszorpciós entrópia:**

$$\Delta_a S_i^\ominus = \frac{1}{T}(\Delta_a H_i^\ominus - \Delta_a\mu_i^\ominus)$$

a **standard integrális moláris adszorpciós entrópia** pedig:

$$\Delta_a S_{\mathrm{m}}^\ominus = \frac{1}{n_i^\sigma}\int_0^{n_i^\sigma} \Delta_a S_i^\ominus \mathrm{d}n_i^\sigma.$$

A fenti definíciók egyensúlyi viszonyokra vonatkoznak és kérdéses, hogy mennyiben alkalmazhatók az esetleges adszorpciós hiszterézis tartományában.

### 1.2.8. AZ IMMERZIÓS (BEMERITÉSI) NEDVESEDÉS ENTALPIÁJA

Az **immerziós** vagy **bemerítési entalpia** (nedvesedési entalpia), a $\Delta_w H$, a $\Delta_{imm} H$, a $-Q_w$ (vagy a $-q_w$, ha a szilárd test tömegegységére vonatkoztatjuk) definíció szerint egy nedvesítő folyadékba teljesen bemerített szilárd testet tartalmazó rendszer, valamint a különválasztott szilárd test és folyadék entalpiájának különbsége, állandó hőmérsékleten. Közölni kell, hogy kiindulási állapotban a szilárd test vákuummal, vagy a folyadék adott parciális nyomású gőzével van-e egyensúlyban. Egy tiszta nedvesítő folyadék különböző relatív nyomású gőzével egyensúlyba hozott szilárd test immerziós (bemerítési) nedvesedési entalpiájának mérése felhasználható a gőz differenciális adszorpciós entalpiájának származtatására.

## 1.3. A KOLLOIDOK DEFINÍCIÓJA ÉS OSZTÁLYOZÁSA

### 1.3.1. A KOLLOIDOK DEFINÍCIÓJA

A **kolloid** kifejezés egy bizonyos mérettartományra utal. **Kolloid rendszerben** molekulák vagy többmolekulás részecskék vannak eloszlatva (**diszpergálva**) úgy, hogy ezeknek a részecskéknek a mérete legalább egy irányban kb. 1 nm és 1 μm közötti; vagy legalábbis ilyen méretű diszkontinuitások vannak a rendszerben. Nem szükséges, hogy a méretek minden irányban a fenti tartományba essenek: a kolloid részecskék közé soroljuk például az olyan szálakat, fonalakat, amelyek mérete csak két irányban esik ebbe a tartományba, és az olyan hártyákat is, amelyek mérete csupán egy irányban ekkora. A kolloid rendszer egységeinek különállóaknak sem kell lenniük: az olyan hálós szerkezetek (pl. pórusos szilárd testek, gélek és habok), amelyek alapegysége kolloid méretű, ugyancsak a kolloid rendszerek közé sorolandók.

A kolloid rendszereknek a molekuláris diszperzióktól, illetve a makroszkopikus heterogén rendszerektől (a durva diszperzióktól) való megkülönböztetését az indokolja, hogy bennük az atomok számottevő része a véges vastagságú határfelületi rétegben van. E réteg speciális kölcsönhatásai miatt a rendszer az említett másik két rendszertípustól eltérően viselkedik, e viselkedés leírása pedig részben csak speciális határtörvényekkel lehetséges.

Az átmenet a három rendszertípus között folytonos. A kolloid rendszerekre az előbbiekben megadott méthatárokat nem szabad mereveknek tekintenünk. Ezek bizonyos mértékben függhetnek attól is, hogy a rendszert milyen tulajdonságai alapján vizsgáljuk. A nómenklatúra egyes elnevezései (pl. aeroszol) durvább rendszerekre is alkalmazhatók, különösen akkor, ha a tulajdonságok átmenete folytonos.

### 1.3.2. A KOLLOID RENDSZEREK OSZTÁLYOZÁSA

A kolloid rendszerek lehetnek diszperz rendszerek és nemdiszperz rendszerek (l. az 1. táblázatot is).

A/1 **Kolloid diszperz rendszer** vagy **kolloid diszperzió** az olyan rendszer, amelyben bármilyen halmazállapotú, kolloid méretű részecskék vannak eloszlatva egy eltérő összetételű (vagy halmazállapotú) folytonos fázisban. A részecskék együttese a **diszpergált anyag,** a folytonos fázis a **diszperzió-közeg.**

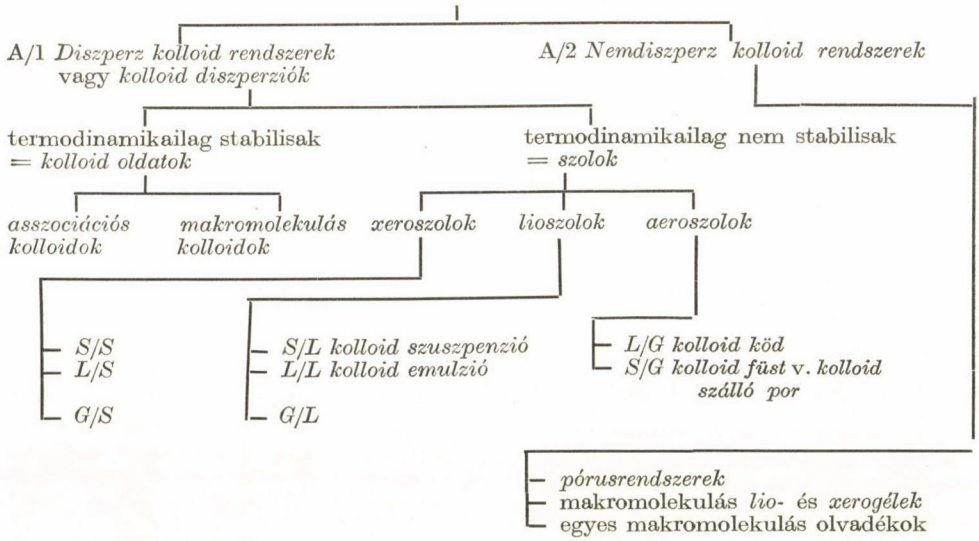
A részecskékre a diszpergált fázis elnevezést csak akkor használjuk, ha tulajdonságaik lényegükben ugyanolyanok, mint az azonos összetételű homogén fázis tulajdonságai.

A kolloid diszperziók egy része lehet termodinamikailag stabilis. Ezek a **kolloid oldatok** — megfelelő körülmények között — komponenseikből önként létre-

*1. táblát*

*Kolloid rendszerek osztályozása*

A osztályozás:




B osztályozás:

B/1 *Inkoherens rendszerek* (kis kölcsönhatások vannak)

fluid közegű diszperz rendszerek

B/2 *Koherens rendszerek* (nagy kölcsönhatások vannak)

- nem diszperz rendszerek
- részecskevázas rendszerek
- nem fluid közegű diszperziók

jöhetnek. Két csoportjuk van: az **asszociációs kolloidok** (l. az 1.6. fejezetet) és a **makromolekulás kolloidok.**

A termodinamikailag nem stabilis diszperz rendszerek, a **szolok** — energiabefektetés árán — elvben bármilyen anyagpárból előállíthatók. A szol részecskéi olyan, önmagukban homogén, a közeggel viszonylag éles határfelületet alkotó részecskék, amelyek csak szubmikroszkopikus méretük következtében fellépő nagy fajlagos felületük miatt nem tekinthetők különálló fázisnak, hanem ún. **mikrofázisok.**

A szolokat a közeg halmazállapota szerint csoportosítjuk: gáznemű, folyékony, ill. szilárd közeg esetén rendre **aeroszolról, lioszolról,** ill. **xeroszolról** beszélünk.

A diszpergált anyag halmazállapota szerint a szolok tovább csoportosíthatók:

| | | |
|---|---|---|
| xeroszolok: | S/S | |
| | L/S | |
| | G/S | |
| lioszolok: | S/L | (**kolloid szuszpenzió**)* |
| | L/L | (**kolloid emulzió**) |
| | G/L | |
| aeroszolok: | L/G | (**kolloid köd**) |
| | S/G | (**kolloid füst** vagy **kolloid szálló por**) |

Az egyes szoltípusok jelölésében az első jel a diszpergált anyag, a második a közeg halmazállapotára utal.

A szol kifejezés a fentiekben körülírt diszperziók jelölésére kolloid méretű részecskék esetében szolgál. Használata elfogadható durvább diszperzió jelölésére is abban az esetben, ha a két mérettartományt elhatárolni elvi vagy méréstechnikai okokból nem tudjuk (pl. aeroszolok esetén).

Az **emulzió**, ami önmagában kolloid és durva diszperziót is jelenthet, folyadékcseppek vagy folyadékkristályok diszperziója folyadékban. Az emulziót **olaj a vízben** (O/W) **emulziónak** nevezzük akkor, ha a közeg víz vagy vizes oldat, és **víz az olajban** (W/O) **emulzióról** beszélünk akkor, ha a közeg apoláris szerves folyadék („olaj"). Bonyolultabb emulziók is lehetségesek, így pl. O/W/O típusú, vagyis olyan, amelyben olajat magukba záró vízcseppek vannak diszpergálva olajfázisban.

A felsorolt típusok egyéb kombinációi is előfordulnak, pl. a **füstköd** olyan aeroszol, amelyben a diszpergált anyag részben szilárd, részben folyékony.

A/2 A **nemdiszperz** (**kolloid**) **rendszerekben** nem különálló részecskék vannak jelen, hanem egy többé-kevésbé összefüggő vázszerkezet. Ez a vázszerkezet esetleg csak egy vagy két térirányban alakul ki. Ide tartoznak — kolloid méretű diszkontinuitásaik esetén — a pórusrendszerek, a makromolekulás liogélek és xerogélek, valamint egyes makromolekulás olvadékok.

A **pórusrendszer** többé-kevésbé összefüggő szilárd vázból és különböző méretű nyílt vagy zárt üregekből (pórusokból) álló anyag.

A kolloid rendszerek a diszpergált anyag részecskéi, ill. tartományai között átlagosan ható kölcsönhatások nagysága alapján is osztályozhatók. Ilyen értelemben **inkoherens rendszerek** (B/1) azok, amelyekben ezek a kölcsönhatások kicsinyek ($kT$-nél nagyságrendileg kisebbek) és **koherens rendszerek** (B/2) azok, amelyekben — viszonylag kis nyomáson — a diszpergált anyag részei közötti kohézió elég nagy ($kT$ nagyságát meghaladó).

A koherens rendszereknek mérhetően véges alsó folyási határuk van, emiatt több-kevesebb szilárdsággal rendelkeznek. Ide sorolandók a nemdiszperz rendszerek, a részecskevázas rendszerek és a nagy kohéziójú közeget tartalmazó kolloid diszperziók (pl. a xeroszolok). Az inkoherens rendszerek részecskéinek egyedi hőmozgásuk van, a rendszer mechanikai szempontból gyakorlatilag gátlás nélkül deformálható. Ide tartoznak a fluid közegű diszperz rendszerek.

A kolloid rendszerek nevezéktanával kapcsolatban meg kell jegyeznünk a következőket:

* A mindennapi szóhasználatban ezeket nevezik röviden szoloknak.

Sem a kolloid rendszereknek egyéb rendszerektől, sem pedig a kolloid rendszerek egyes típusainak egymástól való éles elhatárolása nem lehetséges.

A felsorolt rendszertípusok kombinációi is előfordulnak, pl. inkoherens rendszer koherens tartományokkal, lioszol pórusos részecskékkel, O/W/O emulzió stb.

Kolloid rendszerek leírása során is gyakran van szükségünk arra, hogy a komponenseket megszámozzuk. A számozás módjára előírás nincsen, de közölnünk kell azt, hogy a számok mire utalnak. Különösen fontos annak a megadása, hogy a számok független, termodinamikai komponenseket különböztetnek-e meg (ezek elektromosan mind semlegesek), vagy másféle alkotórészeket (amelyek között ionosak is lehetnek).

A liofil és a liofób kifejezés a mindennapi szóhasználatban és a szakirodalomban is meglehetősen elterjedt; jelentésük azonban sok esetben rosszul definiált, sőt félrevezető. Ezért használatukat csak egyetlen jelentéssel javasoljuk, mégpedig annak viszonylagos jelzésére, hogy a diszpergált vagy oldott anyag molekulái, illetve a molekulán belüli egyes csoportok a közeg molekuláival milyen mértékű kölcsönhatásban vannak. Eszerint **liofil** a molekula akkor, ha a kérdéses közegben viszonylag jól oldódik, jól nedvesedik, szemben egy másik, a **liofób** molekulával, amelynek ilyen tulajdonságai kedvezőtlenebbek. Hasonlóképpen beszélhetünk valamely molekula liofil csoportjáról, részéről, ha ennek a közeggel való kölcsönhatásai nagyobbak, mint más (liofób) csoportjának, részének kölcsönhatásai. Vizes közeg esetén a **hidrofil—hidrofób**, nemvizes („olajos") közeg esetén a **lipofil—lipofób** jelzőpárt használjuk. Nem javasoljuk ezeknek a kifejezéseknek a használatát a kolloid rendszerek jelölésére. Ne nevezzük tehát a termodinamikailag stabilis diszperziókat liofil szoloknak, illetve a szolokat, vagyis az instabilis diszperziókat ne hívjuk liofób szoloknak.

*A rendszertípusokkal kapcsolatos egyéb elnevezések*

A **polimer diszperzió** vagy **latex** olyan kolloid diszperzió, amelyben a diszpergált anyag makromolekulákból áll.

A **hab** olyan diszperzió, amelyben a rendszer térfogatának jelentős részét képező gáz van diszpergálva buborékok formájában. A közeg lehet folyékony, szilárd vagy gél. A buborékok átmérője általában 1 μm-nél nagyobb, a buborékok közötti lemezkék vastagsága azonban gyakran a kolloid mérettartományban van.

A **gél** kettőnél nagyobb átlagos koordinációs számmal összekapcsolt makroszkopikus részecskehálózat. Az építőelemek tulajdonságaitól függően több-kevesebb folyadék megtartására, illetőleg duzzadással folyadékoknak a felvételére képes. A **xerogél** elnevezés azt jelenti, hogy a kérdéses rendszer kevés folyadékot tartalmaz és szilárd jellegű. **Liogélnek** nevezzük a gélt akkor, ha viszonylag sok (a vázanyag tömegénél legalább egy nagyságrenddel több) folyadékot tartalmaz.

A **kolloid elektrolit** olyan anyag, amelynek diszpergált részecskéi az adott közegben ionosak és kolloid méretűek (akár egy, akár több molekulából állnak). Ide tartoznak az ionos asszociációs kolloidok, a polielektrolitok és a felületükön disszociáló szolok. A **kolloid ionnal** ellentétes töltésű, kis relatív molekulatömegű ionok neve **ellenion**, a kolloid ionnal azonos töltésűeké **koion** (ejtése: ko-ion).

A **polielektrolit** olyan makromolekulás anyag, amely vízben vagy más, a disszociációt elősegítő közegben poliionokra (polikationokra vagy polianionokra),

azaz többszörös ionokra és ekvivalens mennyiségű kis és ellentétes töltésű ionokra disszociál. Csupán polikationra és polianionra disszociáló polielektrolit is lehetséges. A polielektrolit lehet **polisav, polibázis, polisó** vagy **poliamfolit.**

### 1.3.3. A RÉSZECSKEMÉRETTEL ÉS A RÉSZECSKETÖMEGGEL KAPCSOLATOS ELNEVEZÉSEK

A kolloid diszperziókat **diszperzitásfokuk** (a diszpergáltságuk mértéke) tekintetében a részecskék **tömegeloszlásával** (vagy **méret-** vagy **térfogateloszlásával**), illetve a **részecsketömeg átlagával** (a **részecskeméret, -térfogat átlagával**) jellemezhetjük.

Ha a részecskék (közel) azonos méretűek, a rendszer **monodiszperz,** ellenkező esetben **polidiszperz. Heterodiszperz** a rendszer akkor, ha diszperzitásfok tekintetében legalább kétféle diszperz rendszer keveréke. Az elnevezés használata elsősorban kolloid és durva diszperz keverékrendszerekre vonatkozóan javasolt.

A vizsgálati módszerek polidiszperz rendszer esetén a részecsketömegre, ill. a relatív molekulatömegre nézve valamilyen átlagos értéket szolgáltatnak. A leggyakrabban előforduló molekulatömeg-átlagokat a következőképpen definiáljuk:

A **relatív molekulatömeg szám szerinti átlaga (szám szerinti átlagmóltömeg):**

$$\bar{M}_{r,N} = \frac{\Sigma N_i M_r(i)}{\Sigma N_i} .$$

Ebben $N_i$, ill. $M_r(i)$ az $i$-edik mérettartományba eső részecskék száma, ill. relatív molekulatömege.

A **relatív molekulatömeg tömeg szerinti átlaga (tömeg szerinti átlagmóltömeg):**

$$\bar{M}_{r,m} = \frac{\Sigma N_i [M_r(i)]^2}{\Sigma N_i M_r(i)} .$$

A **relatív molekulatömeg $Z$ szerinti átlaga ($Z$ szerinti átlagmóltömeg):**

$$\bar{M}_{r,Z} = \frac{\Sigma N_i [M_r(i)]^3}{\Sigma N_i [M_r(i)]^2} .$$

Ha félreértést nem okoz, az r index a jelölésekben elhagyható.

## 1.4. A KOLLOID RENDSZEREK ELŐÁLLÍTÁSA

Kolloid diszperz rendszert **diszpergálással, kondenzálással** vagy ezek kombinációjával állíthatunk elő. A diszpergálás, vagyis a részecskeméret csökkentése történhet energiabefektetéssel (többnyire mechanikai energia befektetésével, főként őrléssel) vagy — termodinamikailag stabilis rendszerek esetében — feloldással. Kondenzációt oldatok, gőzök túltelítésével, olvadékok túlhűtésével vagy kémiai reakciók segítségével érhetünk el.

A kondenzáció során molekulák vagy ionok tapadnak **gócokra**, amelyek lehetnek a kolloiddal azonos összetételűek (**homogén nukleáció**) vagy eltérőek (**heterogén nukleáció**).

A **gócképző anyag** vagy eleve jelen van a rendszerben, vagy bele kell juttatnunk, illetve létre kell hoznunk benne a gócnövekedés megindításához. A **gócképződés sebessége** az egységnyi térfogatban, egységnyi idő alatt keletkező gócok száma. A részecskék méreteloszlását a gócképződés és a **gócnövekedés sebessége** szabja meg.

A **dialízis** az a művelet, amellyel szolt választunk el a kolloidmentes oldattól membrán segítségével. A membrán a kolloid kivételével minden jelenlevő komponenst áteresztt. A dialízis után két oldatot kapunk; a kolloid részecskéket nem tartalmazót **dializátumnak**, a másikat **dialízismaradéknak** hívjuk. Ha a membránon át lejátszódó kicserélődési folyamatok egyensúlyát megvárjuk, a nyert kolloidmentes oldat az **egyensúlyi dializátum**, amelynek összetétele közel azonos a diszperzióközeg összetételével. A dialízis egyensúlyában ozmózisnyomás-különbség van a tömény szol és az egyensúlyi dializátum között.

Az **ultraszűrés** (dializáló membránon át való szűrés) szűrlete általában nem az egyensúlyi dializátumnak megfelelő összetételű.

Ha a dialízis során elektromos teret is alkalmazunk, **elektrodialízisről** beszélünk. Az elektrodialízis következtében lokális koncentráció- és sűrűségkülönbségek léphetnek fel. Gravitáció hatására ezek a sűrűségkülönbségek odavezetnek, hogy a szolból nagy és kicsiny (gyakran elenyészően kicsiny) koncentrációjú részletek különülnek el. Ez a jelenség az **elektrodekantálás**.

A **flotálás** különböző minőségű szuszpendált részecskék elválasztása nedvesedésük különbözősége alapján. Az eljárás során a meglevő szilárd-folyadék határfelületeken kívül folyadék-folyadék vagy folyadék-gáz határfelületeket hozunk létre a rendszerben (**emulziós** vagy **habflotálás**).

A **habfrakcionálás** olyan elválasztási, illetve dúsítási művelet, amelynek során a tömbfolyadék valamelyik komponense a hab folyadék-gáz határfelületi rétegében a többinél jobban dúsul, és így a habbal eltávolítható.

## 1.5. A KOLLOID RENDSZEREK STABILITÁSA, AZ AGGREGÁLÁS, A KOAGULÁLÁS ÉS A FLOKKULÁLÁS

A kolloidikában kétféle stabilitásfogalmat szokás használni. A kolloid (vagy nem kolloid) rendszer **termodinamikailag stabilis** akkor, ha az adott kényszerekhez tartozó termodinamikai potenciál (pl. Gibbs-energia állandó nyomás és hőmérséklet esetén) lokális minimumának megfelelő egyensúlyi állapotban van. A stabilitást abszolút értelemben nem definiálhatjuk, de ha a rendszer adott körülmények között elvben különböző egyensúlyi állapotokba kerülhet, a legalacsonyabb potenciálút nevezzük **stabilisnak**, a többit pedig **metastabilisnak. Instabilis** állapotokban a lokális minimum feltétele nem teljesül. A metastabilis és a stabilis állapot közötti átmenet sebessége az elválasztó energiagát nagyságától függ. A kolloid rendszerek jó része metastabilis vagy instabilis; a makromolekulás és az asszociációs kolloid rendszerek megfelelő körülmények között stabilisak lehetnek.

A **kolloidstabilitás** a termodinamikailag nem stabilis rendszerekkel kapcsolatosan használt viszonylagos fogalom. Ilyen értelemben stabilisnak nevezzük a rendszert akkor, ha benne a részecskék mérete, illetve száma viszonylag lassan

változik. A fogalom viszonylagossága nemcsak abból adódhat, hogy a lassúságot különbözőképpen definiáljuk, hanem abból is, hogy a rendszer megváltozása szempontjából az aggregálás melyik fajtáját tekintjük meghatározónak. A tömény festékdiszperziókat például egyesek stabilisnak tekintik azért, mert az olaj és a pigmens nem válik ki belőlük mérhető sebességgel; mások viszont instabilisnak tekintik azért, mert a pigmensrészecskék és egyéb komponensek összefüggő szilárd szerkezetté aggregálódnak.

Az **aggregátum** általában bármilyen módon összekapcsolódott, bármilyen részecskék halmaza (a részecskék ez esetben molekulák, esetleg atomok is lehetnek). Ilyen értelemben minden szolrészecske, illetőleg micella aggregátum. Speciális értelemben többnyire a kolloid részecskék kohéziója által keletkezett halmazt nevezzük aggregátumnak. Az **aggregálás** az aggregátumok képződése.

Ha a szol kolloidstabilitása csekély (vagyis az aggregálás nem elhanyagolható sebességű), az aggregátumok képződését **koagulálásnak** vagy **flokkulálásnak** hívjuk. Tömör aggregátumok, **koagulumok** keletkezése esetén koagulálásról, laza, pelyhes aggregátumok, **flokkulumok** képződése esetén flokkulálásról beszélünk. A koagulálás mindkét folyamat közös elnevezésére is szolgálhat.

Az aggregálással ellentétes irányú folyamat a **peptizálás** (vagy **deflokkulálás**). A peptizálás művelete során gyengítjük az aggregátumok részei közötti kölcsönhatásokat, és ezáltal kisebb részecskékből álló diszperziót hozunk létre. Az e cél érdekében használt segédanyag a **peptizátor.**

Az aggregálás sebességét az ütközések gyakorisága és az összetapadás valószínűsége határozza meg. Ha az ütközéseket a Brown-mozgás okozza, **perikinetikus koagulálásról,** ha hidrodinamikai mozgás (pl. konvekció vagy ülepedés) okozza, akkor pedig **ortokinetikus koagulálásról** beszélünk.

Szolokat koaguláltathatunk úgy, hogy valamely elektrolit koncentrációját a **kritikus koaguláltató koncentrációig** (rövidítve c.c.c., jele: $c_{coag.}$) növeljük. A kritikus koaguláltató koncentráció nagysága bizonyos mértékig függ a meghatározás körülményeitől (a keverés módjától, az összekeverés és a koagulálás megállapítása között eltelt időtől, valamint attól, hogy mit tekintünk a koagulálás ismérvének, pl. a kezdődő zavarosságot vagy a teljes kiülepedést stb.).

A **Schulze—Hardy-szabály** az az általánosított megállapítás, hogy a szolok különösen érzékenyek az ellenion töltésszámára. (Nagyobb töltésszám kisebb kritikus koaguláltató koncentrációt eredményez.)

Ha az oldat két elektrolitot (A-t és B-t) tartalmaz, amelyek egyedi $c_{coag}$ értéke $c_A^\circ$ és $c_B^\circ$, és az elegy kritikus koaguláltató koncentrációja $c_A + c_B$ összegeként adódik, az elektrolitok hatását **additívnak** mondjuk akkor, ha

$$\frac{c_A}{c_A^\circ} + \frac{c_B}{c_B^\circ} = 1$$

**szinergetikusnak** akkor, ha

$$\frac{c_A}{c_A^\circ} + \frac{c_B}{c_B^\circ} < 1$$

és **antagonisztikusnak** akkor, ha

$$\frac{c_A}{c_A^\circ} + \frac{c_B}{c_B^\circ} > 1 .$$

Az utóbbi esetben gyakran előfordul, hogy a koncentrációhányadosok egyike vagy mindegyike nagyobb az egységnél.

Ha lioszolhoz kis mennyiségű kolloid oldatot adunk, az előbbi érzékenyebbé válhat az elektrolittal való koaguláltatásra. Ez a jelenség az **érzékenyítés** (**szenzibilizálás**). A kolloid oldat nagyobb mennyisége viszont a szol koaguláltatása ellen hat. Ez a **védőhatás**. A kolloidstabilitással rendelkező, kolloid oldatot is tartalmazó szolt **védett kolloidnak** nevezzük.

Az **ülepedés** szuszpendált részecskék elkülönülése a gravitációs vagy centrifugális erőtér hatására. Az **üledék** az a tömény szuszpenzió, amely az ülepedés során a híg (eredeti) szuszpenzióból keletkezik.

A **koaleszcencia** (vagy koaleszkálás) egymással érintkező cseppek vagy buborékok, vagy ezek és a tömbfázis közötti határfelület eltűnése. Emulzió flokkulálását koaleszcencia követheti. Ha a koaleszcencia nagymértékű, makrofázis megjelenésére vezet. Ilyenkor azt mondjuk, hogy az emulzió **megtörik. Hab megtörése** a gázbuborékok előrehaladott koaleszcenciáját jelenti. Az olvadásponthoz közeli hőmérsékletű szilárd részecskék koaleszcenciája a **szinterelés.**

A **krémesedés** során a gravitáció vagy centrifugális tér hatására híg emulzió válik szét makroszkopikusan egy tömény emulzióra (amelyben a cseppek közötti érintkezés jelentős) és egy folytonos fázisra. A tömény emulzió többnyire a felső rétegben jelentkezik; ebben az esetben fölöződést is mondhatunk. A **krém** az említett folyamatban keletkező tömény emulzió. A krém cseppjei a kolloidstabilitás állapotában vagy flokkulált formában lehetnek jelen. Koaleszkálással a krém fokozatosan megszűnik, és két, egymásra rétegzett folyadékfázissá válik.

Általános szabály, hogy a gravitáció vagy a centrifugális tér hatására — akár ülepedés, akár krémesedés formájában — koncentrációgradiens lép fel (l. az 1.10. fejezetet). Kolloidstabilitás esetén a részecskék az üledékben, illetőleg a krémben legfeljebb laza aggregátumokká állnak össze, amelyek újra diszpergálhatók ugyanolyan nagyságrendű erőkkel, mint amilyenek az ülepedést, illetőleg a krémesedést okozták.

Az **emulzió átcsapása** (az **emulzió inverziója**) az emulzió két típusának (O/W és W/O, l. az 1.3.2. fejezetet) egymásba való átmenete. Az átcsapást okozhatja az emulgeátor (l. az 1.6. fejezetet) minőségének, illetőleg koncentrációjának megváltozása, valamint a két folyadék térfogatarányának, illetőleg a hőmérsékletnek a megváltozása.

Kolloid oldatok (főleg makromolekulás oldatok) stabilitásának a csökkenése bizonyos esetekben azt eredményezi, hogy a rendszer két folyadékfázisra válik szét. Ezt a szétválást **koacerválásnak** hívjuk. A koacerválás — bár ritkán — szolokban is előfordulhat. A kolloid komponensre koncentráltabb fázis a **koacervátum**, a másik az **egyensúlyi oldat.** Ha a folyamatot két, ellentétes töltésű kolloid kölcsönhatása okozza, **komplex koacerválásról** beszélünk.

A **taktoidok** (v. **taktoszolok**) olyan — anizometrikus részecskékből álló — aránylag tömény szolok, amelyekben az elnyúlt alakú kolloid részecskék (pálcikák vagy lemezkék) spontán rendeződése következtében optikailag anizotrop tartományok keletkeznek. Ha ilyen rendszert polarizált fényben vizsgálunk, az említett tartományok orsó alakú cseppecskék alakjában jelentkeznek.

## 1.6. A TENZIDEK (FELÜLETAKTÍV ANYAGOK)

A **tenzid (felületaktív anyag)** olyan anyag, amely csökkenti a határfelületi feszültséget, és így pozitívan adszorbeálódik a határfelületeken.

A felületaktív tulajdonságot a tenzid molekuláinak **amfipatikus** jellege okozza: a molekulák hidrofil és liofil csoportot is tartalmaznak; ezek megfelelő irányítódása eredményezi a határfelületi feszültség csökkenését.

A tenzidek lehetnek **ionos** vagy **nemionos tenzidek** aszerint, hogy oldatukban mérhetően disszociálnak, vagy pedig disszociációjuk elhanyagolható. Az ionos tenzidek közül **kationosak** azok, amelyekben a molekula nagyobbik része szolgáltatja a pozitív iont, **anionosak** pedig azok, amelyek disszociációjakor a negatív ion a nagyobbik.

Egyes tenzidfajtáknak alkalmazási területük szerint külön nevet adhatunk. A **detergens** olyan tenzid vagy tenzidkeverék, amelynek híg oldatban mosóhatása van. A **szappan** legalább nyolc szénatomot tartalmazó, telített vagy telítetlen zsírsav sója vagy ilyen sók keveréke. A **szintetikus detergens** nem természetes eredetű detergens; a gyakorlatban azonban minden nem szappan detergenst szintetikusnak szoktak tekinteni. Az **emulgeátor** olyan tenzid, amely kis koncentrációban is elősegíti az emulzió képződését, és/vagy növeli kolloidstabilitását. **Habképző** vagy **habosztató** (anyag) az a tenzid, amely kis koncentrációja esetén is elősegíti a habképződést, vagy növeli a hab stabilitását azáltal, hogy a buborékok koaleszkálását gátolja.

A tenzidek oldata gyakran asszociációs kolloid, ti. a tenzidmolekulákból — a körülményektől függően — **micellák** képződhetnek. A micellák kolloid méretű aggregátumok, amelyek az oldatban jelen lehetnek, egyensúlyban azokkal az egyedi molekulákkal vagy ionokkal, amelyekből keletkeztek. Ionos tenzid esetében jeleznünk kell, hogy az ellenionokat milyen mértékben számítjuk a micellához tartozónak. Például az **asszociáció foka** ilyenkor a micellában levő tenzidionok számát fejezi ki, és semmit sem mond az ellenionok elhelyezkedéséről; a **micellatöltést** általában a micellában kötött tenzidionok és ellenionok töltésének eredőjeként értelmezik; a **micellatömeg** és a **micellasúly** pedig általában a semleges micellára vonatkoztatott mennyiség, tehát a tenzidionokkal ekvivalens mennyiségű elleniont is magában foglal.

A **micella relatív molekulatömege** (röviden **micellatömeg,** jele $M_r$) definíció szerűen egy mól micella tömege osztva $^1/_{12}$ mól $^{12}C$ tömegével.

Azt a koncentrációhatárt, amely alatt micellát kimutatni nem tudunk, és azt a határt, amely fölött minden további tenzidmennyiség micellát alkot, viszonylag szűk koncentrációköz választja el egymástól. A tenzidoldatok sok tulajdonsága különböző mértékben változik e koncentrációköz alatt és fölött. A két függvénytartományt a metszéspontjukig meghosszabbítva egy jellemző adatot nyerhetünk: ez a **kritikus micellaképződési koncentráció,** rövidítve c.m.c., jele $c_M$. Mivel a különböző tulajdonságokon alapuló értékek nem teljesen azonosak, jeleznünk kell a c.m.c. meghatározására használt módszert (a mért tulajdonságot és az ábrázolásmódot is).

Egyes anyagok oldékonysága asszociációs kolloid jelenlétében jóval nagyobb, mint asszociációs kolloid nélkül, ugyanabban az oldószerben. A jelenség a **micelláris oldódás** vagy **szolubilizáció,** a micellában vagy a micella felületén megkötött anyag pedig a **szolubilizátum.** A szolubilizáció kifejezés általánosságban minden olyan esetben használható, amikor valamely oldott anyag aktivitását egy másik oldott anyag jelenléte észrevehetően csökkenti.

Tenzidek tömény oldatában gyakran alakul ki **folyadékkristályos** vagy más néven **mezomorf fázisállapot.** A folyadékkristály viszonylag merev, az átlagosnál nagyobb mértékben anizometrikus molekulájú vegyületek egy- vagy több komponensű rendszerének fázisállapota. Több ilyen állapot ismert. Közös jellemzőjük, hogy az anyag ezekben az állapotokban szerkezetileg anizotrop, és hogy az alakja már viszonylag kis mechanikai erő hatására megváltozik. A kérdéses állapotoknak a szilárd kristályos és az izotrop folyadékállapot közötti tulajdonságaira utal a mezomorf állapot elnevezés.

A **nematikus folyadékkristály** jellemzője az, hogy a molekulák hossztengelye egy kitüntetett iránnyal közelítőleg párhuzamos, de a tömegközéppontok elrendeződése statisztikus. A **koleszterikus folyadékkristály** optikailag aktív molekuláknak nematikus állapota. Különleges jellemzője az, hogy törésmutatója kiugróan nagy egy, az anyagi minőségtől és a hőmérséklettől függő hullámhosszúságú fényre, az ilyen fényt kiugróan jól szórja, ezért színesnek látjuk. A **szmektikus folyadékkristály** a nematikustól abban különbözik, hogy a molekulák tömegközéppontja egymástól azonos távolságban levő síkokban van rendeződve.

A **Krafft-pont** az a hőmérséklet (pontosabban szűk hőmérséklet-tartomány), amely fölött a tenzid oldékonysága jelentősen megnő. Az oldékonyság ezen a hőmérsékleten válik a c.m.c.-vel azonossá. A Krafft-pont jele a termodinamikai hőmérsékletskála esetén $T_K$, más skála esetén $t_K$. A Krafft-pontot az oldékonyság logaritmusa és az $1/T$ (vagy $t$) függvénygörbéjén jelentkező törés (áthajlás) helye alapján határozhatjuk meg.

## 1.7. A FOLYADÉKHÁRTYÁK

Ha valamely folyadékfázis vastagságát ($t$, $h$) eléggé (többnyire néhány $\mu$m alá) csökkentjük, **folyadékhártyát** kapunk.

A hártya tulajdonságai a hártyát alkotó folyadék, valamint a két vele érintkező fázis minőségétől függnek. Szükség esetén (az emulziós nevezéktan analógiájára) a hártyákat is három nagybetűvel jelölhetjük. A levegő jele A, a gázé általában G, a gőzé V, a vizé vagy vizes oldaté W, az „olajé" O és a szilárd fázisé S. A jeleket ferde vonallal választjuk el, középre írva a hártya jelét. **Szimmetrikus hártyáról** akkor beszélünk, ha a két határoló fázis azonos jellegű, pl. A/W/A: vízhártya levegőben, vagy W/O/W: olajhártya vízben, vagy két, esetleg különböző összetételű vizes fázis között. **Aszimmetrikus hártya** esetén a határoló fázisok jellege különböző, pl. W/O/A: olajhártya víz és levegő között.

A **szappanhártya** kifejezést a gyakorlatban tenziddel stabilizált A/W/A hártyákra használják, bár a hártya oldószert is tartalmaz és a stabilizáló tenzid sem szükségszerűen szappan (l. az 1.6. fejezetet). A **lipid hártya** nevet hasonló módon használják W/O/W hártyákra.

A vékony hártyák gyakran instabilisak: **szakadás** lép fel, amelyen keresztül a két tömbfázis érintkezhet vagy koaleszkálhat. Előfordulhat olyan vastagság (esetleg több is), amelynél a hártya stabilis vagy metastabilis a kis vastagságváltozásokkal szemben. Az ilyen hártyát **egyensúlyi hártyának** hívjuk. Ha a hártya felülete elég nagy, összetétele a helytől függő lehet, és ez esetben az egyensúlyi vastagság is a lokális körülményektől függ.

A szabad buborékok esetét kivéve a hártyáknak valamely tartókerethez, tömbfázis felületéhez vagy más hártyához kell illeszkedniük. A hártyát az utóbbiaktól elválasztó — mindig bizonyos mennyiségű tömbfolyadékot tartalmazó — átmeneti tartomány neve **Plateau-tartomány.**

Nemegyensúlyi hártyák vastagsága gyakran nem egységes, és az időben gyorsan (**mobilis hártya**) vagy lassan (**merev hártya**) változik. Ezek az eltérések gyakran a felületi reológiai tulajdonságok különbözőségéből adódnak.

A hártya gyakran vékonyodik fokozatosan egy olyan vastagságig, amelynél vagy elszakad, vagy hirtelen egyensúlyi hártyává alakul. Ez a vastagság néha statisztikusan eléggé definiált ahhoz, hogy **kritikus (hártya-) vastagságnak** ($t_c$ vagy $h_c$) tekintsük. Az ilyen körülmények között fellépő szakadás az **instabilis hártyákra**, az egyensúlyi hártyába való átmenet pedig a **(meta)stabilis hártyákra** jellemző. Az instabilis hártyát képző folyadékok legfeljebb rövid (általában 20 másodpercnél rövidebb), a (meta)stabilis hártyát képzők pedig jóval hosszabb élettartamú habot szolgáltatnak azonos körülmények között.

Sötét háttér előtt, visszavert fehér fénnyel vizsgálva, az átlátszó hártyák a vékony rétegekre jellemző interferenciaszíneket mutatják, aminek segítségével vastagságuk megbecsülhető. Ezek a hártyák 100 nm nagyságrendű vastagság esetén fehérnek látszanak (**ezüst hártya**), a vastagság csökkenése során kevésbé fehér, majd szürke, végül fekete színűek. A **fekete hártya** kifejezést általánosan használhatjuk olyan hártyák neveként, amelyek vékonyabbak, mint a látható fény hullámhosszának kb. $^1/_4$-e. A fekete hártyák gyakran egyensúlyi hártyák, de az egyensúlyi hártyák lényegesen vastagabbak is lehetnek.

Szappanhártyák esetében gyakran két egyensúlyi hártya figyelhető meg, néha egymást követően, ugyanabban a rendszerben: az egyiknek a vastagsága mintegy 7 nm vagy több és az összetétellel (ionerősséggel) nagymértékben változhat; a másik vastagsága kisebb és az említett körülményektől alig függ. Ha megkülönböztetésre van szükség, az előbbit **közönséges fekete hártyának,** az utóbbit **fekete Newton-hártyának** nevezzük. Az a korábbi szóhasználat, amely szerint a közönséges fekete hártyát első vagy szekunder, a Newton-hártyát pedig második vagy primer, vagy Perrin-hártyának nevezték, nem ajánlott. A kétféle fekete hártya közötti átmenettel kapcsolatos körülményeket és mennyiségeket N indexszel jelöljük (pl. $c_N$, $t_N$ vagy $\Delta H_N$).

A **rétegződött hártyák** azok, amelyekben adott körülmények között több, mint kétféle vastagságú tartomány marad meg tartósan.

Nem ismerünk olyan tiszta folyadékot, amely stabilis A/W/A típusú hártyát adna, és sok tenzidoldattal is csak egy elég jól definiált koncentráció ($c_{bl}$) fölött észlelhetünk ilyent. E koncentráció fölött, adott kísérleti körülmények között a hártya nem szakad el a $t_c$ vastagságra vékonyodva, hanem egyensúlyi, gyakran fekete hártyát ad.

A tömbfázissal érintkező egyensúlyi hártya **hártyafeszültségét** ($\Sigma_f$) az általa egységnyi hosszúságra gyakorolt összehúzó erővel definiáljuk. Szimmetrikus hártyáknál $\Sigma_f/2$-t a **hártya felületi feszültségének** ($\sigma_f$ vagy $\gamma_f$) nevezhetjük. $\sigma_f$ általában kisebb, mint a megfelelő tömbfázis felületi feszültsége, $\sigma_o$; a hártya és a tömbfázis makroszkopikus **hártyakontaktszöget** ($\Theta$) képez. Kapcsolatuk:

$$\sigma_f = \sigma_o \cos \Theta .$$

A **Gibbs-elaszticitás** ($E$) az állandó tömegű, változó felületű hártya elemi tartományára vonatkozik, és a következő képlettel definiáljuk:

$$E \equiv A \left( \frac{\partial \sigma}{\partial A} \right)_{T,p,n} .$$

Ebben $\sigma$ a tekintetbe vett, a két határoló fázist is tartalmazó elemi tartomány hártyafeszültségének a fele.

A hártya néhány fizikai tulajdonsága, így például fényvisszaverése a vastagságtól függ. A vastagságnak ilyen tulajdonságok mérése útján való meghatározása a hártya tulajdonságaira, szerkezetére vonatkozó feltételezéseket igényel. Ezek ma még mindig kissé bizonytalanok és önkényesek. Ezért, ha nemcsak kísérleti adatokat közlünk, hanem belőlük származtatott szerkezeti vagy vastagságadatokat is, ajánlatos a módszert olyan mértékig ismertetni, hogy szükség esetén az adatokat később újra lehessen számítani. A hártyavastagság meghatározásának említett nehézségei miatt szokásos az is, hogy a kísérleti eredmények alapján **ekvivalens hártyavastagságot** adnak meg, amelyet egyértelműen lehet definiálni. Az ilyen vastagságot megfelelő indexszel kell jelölni.

## 1.8. A DUZZADÁS ÉS AZ OZMÓZIS

A **duzzadás** valamely gélnek vagy szilárd testnek folyadék vagy gáz felvételével járó térfogat-növekedése. Gél vagy pórusos test folyadékfelvétele általában **imbibíció**. Ezt nem kíséri szükségszerűen duzzadás. A **szinerézis** géleknek folyadékkiválasztással járó, önként végbemenő zsugorodása.

A **duzzadási nyomás** ($\Pi_{sw}$, esetleg $\Pi$) az a nyomáskülönbség, amelyet egy gél és egyensúlyi folyadéka között létre kell hoznunk ahhoz, hogy a gél további duzzadását éppen megakadályozzuk.

A **Donnan-nyomás** vagy **ozmózis nyomás** ($\Pi_D$, esetleg $\Pi$) az a nyomáskülönbség, amelyet valamely kolloid rendszer és egyensúlyi folyadéka között kell alkalmaznunk a két fázis közötti tömegátmenet megakadályozására, ha a két fázist olyan membrán választja el egymástól, amely a rendszer minden komponensét áteresztí, csak a kolloidokat nem. A **redukált Donnan-nyomás:** a Donnan-nyomás osztva a tömegkoncentrációval.

## 1.9. A VONZÁS ÉS A TASZÍTÁS

Két, egymáshoz közel kerülő felület különböző okok miatt taszíthatja egymást. A megfelelő **taszítási szabadentalpia** jele általában $G_r$, ill. ha a taszítást elektromos hatások okozzák: $G_{el}$. Két, egységnyi nagyságú, sík és párhuzamos felület esetén jelük $g_r$, illetőleg $g_{el}$. A taszítási szabadentalpiát így definiáljuk:

$$G_r(\text{vagy } G_{el}) = \Big[ \int_{\text{véges távolság}}^{\infty} \text{erő} \cdot d(\text{távolság}) \Big]_{T,p}.$$

Ez általában nem egyenlő a véges és a végtelen távolságú helyzet felületi szabadentalpiájának különbségével. A **vonzási szabadentalpiát** (jele $G_a$, illetve egységnyi felületre $g_a$) hasonló módon definiáljuk.

A **vonzási van der Waals-állandók** (a vonzási energia távolságfüggésében szereplő arányossági tényezők) kis távolságokra érvényesek. A magányos molekulák közötti vonzás leírásában szereplő **van der Waals—London-állandó:**

$$\lambda = -\Phi r^6.$$

Ebben $r$ a molekulák tömegközéppontja közötti távolság, $\Phi$ pedig a vonzási energia. Két, gyakorlatilag végtelen nagyságú sík lapra a **van der Waals—Hamaker-állandó** vonatkozik:

$$A \equiv -g_a \cdot 12\,\pi h^2 .$$

Ebben $g_a$ a két lap egységnyi felületére vonatkoztatott vonzási szabadentalpia, $h$ pedig a két lap felülete közötti távolság. Ha a molekulák közötti van der Waals-erők szigorúan additívak, akkor:

$$A = \pi^2 n^2 \lambda .$$

Ebben $n$ a molekulák száma egységnyi térfogatban.

A **retardált van der Waals-állandók** nagyobb távolságok esetén érvényesek. A molekulák közötti vonzásra a retardált van der Waals-állandó vonatkozik:

$$\beta = -\Phi r^7 .$$

Végtelennek tekinthető sík lapok közötti retardált van der Waals-vonzás Gibbs-energiája egységnyi felületre:

$$g_a = -\frac{B}{3h^3} .$$

A retardált van der Waals-erők szigorú additivitása esetén:

$$B = \frac{1}{10}\pi n^2 \beta .$$

A **kölcsönhatás összes szabadentalpiájának** jele $G_t$ (illetőleg $g_t$, ha a két sík és párhuzamos lap egységnyi felületére vonatkoztatjuk). Ez a mennyiség elektrosztatikus, van der Waals- és esetleg egyéb komponensek eredője. A kölcsönhatás összes szabadentalpiáját a felületek távolságának a függvényében ábrázolva gyakran két minimum adódik. Ez esetben a kisebb távolsághoz tartozót **primer** (elsődleges) **minimumnak**, a nagyobb távolsághoz tartozót **szekunder** (másodlagos) **minimumnak** nevezzük.

A kölcsönhatás összes szabadentalpiája általában nem egyenlő az adott véges és a végtelen távolságú helyzet felületi szabadentalpiájának a különbségével, de megegyezik az egész rendszer szabadentalpiájának az elválasztási folyamattal járó megváltozásával.

Az egységnyi felületre vonatkozó erőt, amelyet $g$ távolság szerinti differenciálhányadosaként nyerhetünk, **hártyanyomásnak** nevezzük, jele $\pi_d$.

## 1.10. AZ ÜLEPEDÉS, A KRÉMESEDÉS, A CENTRIFUGÁLÁS ÉS A DIFFÚZIÓ

Az **üledéktérfogat** ($V_{sed}$), illetőleg a **krémtérfogat** ($V_{cr}$) a szuszpenzióban vagy emulzióban képződő üledék, illetőleg krém térfogata. Ha az üledék centrifugális térben keletkezik, e tér erősségét jeleznünk kell, ellenkező esetben ugyanis a közönséges gravitáció értendő.

**Az ülepedési egyensúly** az ülepedés és a diffúzió együttes hatásaként létrejövő egyensúly.

Az **ülepedés sebességének** jele $v_{sed}$ vagy $v$.

Az **ülepedési együttható** (jele $s$) az ülepedés sebessége osztva a gyorsulással.

Az **ülepedési határegyüttható,** $[s]$ az ülepedési együtthatónak az ülepedő komponens zérus koncentrációjára extrapolált értéke:

$$[s] = \lim_{c \to 0} s .$$

A **redukált ülepedési együttható,** $s^{\circ}_{t^{\circ}}$ a $t^{\circ}$ hőmérsékletre (többnyire 20 °C-ra) és a standard oldószerre (többnyire vízre) redukált ülepedési együttható:

$$s^{\circ}_{t^{\circ}} = s_t \frac{\eta_t}{\eta^{\circ}_{t^{\circ}}} \cdot \frac{1 - v_{s,t^{\circ}} \cdot \varrho_{t^{\circ}}}{1 - v_{s,t} \cdot \varrho_t} .$$

Ebben

$\eta_t$ az oldat viszkozitási együtthatója $t$ hőmérsékleten,
$\eta^{\circ}_{t^{\circ}}$ a standard oldószer viszkozitási együtthatója $t^{\circ}$ hőmérsékleten,
$v_{s,t}$ az ülepedő anyag parciális fajlagos térfogata $t$ hőmérsékleten,
$\varrho_t$ az oldat sűrűsége $t$ hőmérsékleten,
$\varrho^{\circ}_{t^{\circ}}$ a standard oldószer sűrűsége $t^{\circ}$ hőmérsékleten.

A **redukált ülepedési határegyüttható,** $[s^{\circ}_{t^{\circ}}]$ az ülepedő komponens zérus koncentrációjára extrapolált redukált ülepedési együttható:

$$[s^{\circ}_{t^{\circ}}] = \lim_{c \to 0} s^{\circ}_{t^{\circ}} .$$

Az $i$-edik molekula* (**differenciális**) **diffúziós együtthatóját,** a $D_i$-t így definiáljuk:

$$D_i = - \frac{J_i}{\operatorname{grad} c_i} .$$

Ebben $J_i$ az $i$-edik molekula diffúziós anyagfluxusa,
$c_i$ az $i$-edik molekula koncentrációja.

Az anyagáram és a koncentrációgradiens vonatkozási körülményeitől függően különböző diffúziós együtthatókat definiálhatunk. Kettőnél több komponensű rendszerben bármelyik komponens fluxusa és így diffúziós együtthatója is függ a többi komponens koncentrációjától.

A **diffúziós határegyüttható,** $[D_i]$ a $D_i$-nek a diffundáló molekula zérus koncentrációjára extrapolált értéke:

$$[D_i] = \lim_{c_i \to 0} D_i .$$

* L. a 401. oldal második lábjegyzetét.

**Az öndiffúziós együttható,** $D_i^*$ az $i$-edik molekula diffúziós együtthatója kémiai potenciálgradiens nélküli esetben. Kapcsolata $D_i$-vel:

$$D_i^* = D_i \frac{\partial \ln c_i}{\partial \ln a_i} .$$

Ebben az $a_i$ az $i$-edik molekula aktivitása az oldatban.

**A rotációs diffúziós együttható,** $D_\Theta$ definíciója:

$$D_\Theta = \frac{t_\Theta}{\frac{\partial f(\Theta, \varphi)}{\partial \Theta} \sin \Theta} .$$

Ebben $f(\Theta, \varphi) \sin \Theta \, d\Theta \, d\varphi$ azon részecskék hányada, amelyek tengelye $\Theta$ és $\Theta + d\Theta$ közötti szöget zár be a $\Theta = 0$ iránnyal és $\varphi$ és $\varphi + d\varphi$ közötti azimuttal rendelkezik; $t_\Theta \, d\varphi$: a $\varphi$ és a $\varphi + d\varphi$ közötti azimuttal rendelkező azon részecskék hányada, amelyek tengelyének szöge $< \Theta$ értékről $> \Theta$ értékre változik az egységnyi idő alatt. Világosan meg kell jelölnünk, hogy melyik tengely rotációs diffúziójáról van szó.

# 2. A JELÖLÉSEK ÉS A RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE

## 2.1. AZ ADSZORPCIÓ

felület(nagyság) $A_s$
fajlagos felület (= egységnyi tömegre vonatkoztatott felület(nagyság)) $a_s$
(határ)felületi réteg vastagsága $\tau$
felső index (határ)felületi rétegre vonatkozó mennyiségek jelölésére s
felső index a Gibbs-felületre vonatkozó többletmennyiségek jelölésére $\sigma$
alsó index egymolekulás rétegre vonatkozó mennyiségek jelölésére m
felületi borítottság (= adszorbeált anyagmennyiség osztva az egymolekulás kapacitással) $\Theta$
az X anyag egy molekulája által elfoglalt felület a teljesen kiépült egymolekulás rétegben $a_M(X)$
az anyagmennyiség felületi többlete avagy a Gibbs-adszorpció (az $i$-edik komponensre) $n_i^\sigma$
az anyagmennyiség összes felületi többlete $n^\sigma$
Gibbs-féle felületi koncentráció vagy felületi többletkoncentráció (az $i$-edik komponensre) $\Gamma_i^\sigma$
összes Gibbs-féle felületi koncentráció vagy összes felületi többletkoncentráció $\Gamma^\sigma$
a molekulaszám felületi többlete (az $i$-edik komponensre) $N_i^\sigma$
a tömeg felületi többlete (az $i$-edik komponensre) $m_i^\sigma$
az $i$-edik komponens relatív adszorpciója az 1-es komponensre vonatkoztatva $\Gamma_i^{(1)}$
az $i$-edik komponens redukált adszorpciója $\Gamma_i^{(n)}$
az $i$-edik komponens Gibbs-féle felületi koncentrációja (szilárd-folyadék rendszerekre) azonos folyadéktérfogatú vonatkoztatási rendszerre vonatkoztatva $\Gamma_i^{(v)}$
az $i$-edik komponens gáztérfogatának felületi többlete 273,15 K-re és 101,325 kPa-ra (0 °C és 1 atm) számítva $V_i^\sigma$
az $i$-edik komponens adszorbeált anyagmennyisége (= az $i$-edik komponens mennyisége a határfelületi rétegben) $n_i^s$
összes adszorbeált anyagmennyiség $n^s$
a felületi réteg egy $i$-edik molekulájára (átlagban) jutó felület $a_i$, $a_{i,s}$

## 2.2. A FELÜLETEK ÉS HATÁRFELÜLETEK MECHANIKAI ÉS TERMODINAMIKAI SAJÁTSÁGAI

| | |
|---|---|
| felületi feszültség, határfelületi feszültség | $\gamma$, $\sigma$ |
| egyensúlyi gőzzel vagy egy kisnyomású gázfázissal érintkező $\alpha$-fázis felületi feszültsége | $\gamma^{\alpha}$, $\sigma^{\alpha}$ |
| $\alpha$- és $\beta$-fázis közötti határfelületi feszültség | $\gamma^{\alpha\beta}$, $\sigma^{\alpha\beta}$ |
| dinamikus felületi (vagy határfelületi) feszültség | $\gamma^{\mathrm{dyn}}$; $\sigma^{\mathrm{dyn}}$ |
| statikus felületi (vagy határfelületi) feszültség | $\gamma^{\mathrm{st}}$, $\sigma^{\mathrm{st}}$ |
| adhéziós munka egységnyi felületre (egy $\delta$-fázissal előzetesen érintkezésben volt $\alpha$- és $\beta$-fázis között) | $w_{\mathrm{A}}$, $w_{\mathrm{A}}^{\alpha\beta}$, $w_{\mathrm{A}}^{\alpha\beta\delta}$ |
| $\alpha$-fázis egységnyi felületre eső kohéziós munkája | $w_{\mathrm{C}}^{\alpha}$ |
| $\alpha$-fázis szétterülési munkája egységnyi felületre (vagy szétterülési feszültsége) $\beta$-fázison, mindkettő előzetes érintkezésben a $\delta$-fázissal | $w_{\mathrm{spr}}$, $\sigma^{\alpha\beta}$, $\sigma^{\alpha\beta\delta}$ |
| felületi (vagy határfelületi) nyomás | $\pi^{\mathrm{s}}$, $\pi$ |
| kontaktszög | $\Theta$ |
| haladó kontaktszög | $\Theta_{\mathrm{a}}$ |
| hátráló kontaktszög | $\Theta_{\mathrm{r}}$ |
| egyensúlyi kontaktszög | $\Theta_{\mathrm{e}}$ |
| immerziós nedvesedési munka egységnyi felületre (= nedvesedési feszültség) | $w_{\mathrm{W}}$, $w_{\mathrm{W}}^{\alpha\beta}$, $w_{\mathrm{W}}^{\alpha\beta\delta}$ |
| felületi nyírási viszkozitás (-többlet) | $\eta^{\sigma}$ |
| felületi fluiditás (-többlet) | $\varphi^{\sigma}$ |
| az energia felületi többlete (Gibbs-felületre vonatkoztatva)* | $U^{\sigma}$ |
| az entrópia felületi többlete* | $S^{\sigma}$ |
| a szabadenergia felületi többlete* | $A^{\sigma}$ |
| az entalpia felületi többlete* | $H^{\sigma}$ |
| a szabadentalpia felületi többlete* | $G^{\sigma}$ |
| relatív felületi energia (-többlet), (az 1-es komponensre vonatkoztatva) | $U^{\sigma(1)}$ |
| redukált felületi energia (-többlet) | $U^{\sigma(n)}$ |
| relatív felületi entrópia, szabadenergia, entalpia, szabadentalpia (-többlet) | $S^{\sigma(1)}$, $A^{\sigma(1)}$, $H^{\sigma(1)}$, $G^{\sigma(1)}$ |
| redukált felületi entrópia, szabadenergia, entalpia, szabadentalpia (-többlet) | $S^{\sigma(n)}$, $A^{\sigma(n)}$, $H^{\sigma(n)}$, $G^{\sigma(n)}$ |
| határfelületi energia (határfelületi rétegé)* | $U^{\mathrm{s}}$ |
| határfelületi entrópia* | $S^{\mathrm{s}}$ |
| határfelületi szabadenergia* | $A^{\mathrm{s}}$ |
| határfelületi entalpia ($pV$-entalpia)* | $\mathcal{H}^{\mathrm{s}}$ |
| határfelületi entalpia ($\gamma A_{\mathrm{s}}$-entalpia)* | $\hat{H}^{\mathrm{s}}$ |
| határfelületi entalpia ($pV\gamma A_{\mathrm{s}}$-entalpia)* | $H^{\mathrm{s}}$ |
| határfelületi szabadentalpia ($pV$-szabadentalpia)* | $\mathcal{G}^{\mathrm{s}}$ |
| határfelületi szabadentalpia ($\gamma A_{\mathrm{s}}$-szabadentalpia)* | $\hat{G}^{\mathrm{s}}$ |
| határfelületi szabadentalpia ($pV\gamma A_{\mathrm{s}}$ szabadentalpia)* | $G^{\mathrm{s}}$ |

* Az egységnyi felületre vonatkoztatott mennyiségeket a megfelelő kisbetűvel jelöljük (pl. $u^{\sigma} = U^{\sigma}/A_{\mathrm{s}}$).

| | |
|---|---|
| felületi kémiai potenciál (Gibbs-felületre vonatkozó) | $\mu_i^\sigma$ |
| felületi kémiai potenciál (határfelületi rétegre vonatkozó) | $\mu_i^s$ |
| differenciális moláris adszorpciós energia | $\Delta_a U_i^\sigma$, $\Delta_a U_i^s$ |
| differenciális moláris adszorpciós entalpia (vagy izoszter adszorpciós entalpia) | $\Delta_a H_i^\sigma$, $q^{st,\sigma}$; $\Delta_a H_i^s$, $q^{st,s}$ |
| integrális moláris adszorpciós energia | $\Delta_a U_m^\sigma$ |
| integrális moláris adszorpciós entalpia | $\Delta_a H_m^\sigma$ |
| standard adszorpciós szabadentalpia | $\Delta_a \mu_i^\ominus$ |
| standard differenciális moláris adszorpciós entrópia | $\Delta_a S_i^\ominus$ |
| standard integrális moláris adszorpciós entrópia | $\Delta_a S_m^\ominus$ |
| standard differenciális moláris adszorpciós entalpia | $\Delta_a H_i^\ominus$ |
| immerziós (vagy bemerítési) entalpia (= nedvesedési entalpia) | $\Delta_w H$, $\Delta_{imm} H$, $-Q_w$ |
| immerziós (vagy bemerítési) entalpia (= nedvesedési entalpia) a szilárd test tömegegységére vonatkoztatva | $-q_w$ |

## 2.3. A KOLLOIDOK DEFINÍCIÓJA ÉS OSZTÁLYOZÁSA

| | |
|---|---|
| a relatív molekulatömeg szám szerinti átlaga (szám szerinti átlagmóltömeg) | $\overline{M}_{r,N}$ |
| a relatív molekulatömeg tömeg szerinti átlaga (tömeg szerinti átlagmóltömeg) | $\overline{M}_{r,m}$ |
| a relatív molekulatömeg $Z$ szerinti átlaga ($Z$ szerinti átlagmóltömeg) | $\overline{M}_{r,Z}$ |

## 2.4. A KOLLOID RENDSZEREK ELŐÁLLÍTÁSA

Előírt jelölés nincsen.

## 2.5. A KOLLOID RENDSZEREK STABILITÁSA, AZ AGGREGÁLÁS, A KOAGULÁLÁS ÉS A FLOKKULÁLÁS

| | |
|---|---|
| kritikus koaguláltató koncentráció, rövidítve: c.c.c. | $c_{coag}$ |

## 2.6. A TENZIDEK

| | |
|---|---|
| a micella relatív molekulatömege (röviden: micellatömeg) | $M_r$ |
| kritikus micellaképződési koncentráció, rövidítve: c.m.c. | $c_M$ |
| Krafft-pont | $t_K$, $T_K$ |

## 2.7. A FOLYADÉKHÁRTYÁK

| | |
|---|---|
| hártyavastagság | $t, h$ |
| kritikus (hártya-)vastagság | $t_c, h_c$ |
| hártyafeszültség | $\Sigma_f$ |
| a hártya felületi feszültsége | $\gamma_f, \sigma_f$ |
| hártyakontaktszög | $\Theta$ |
| Gibbs-elaszticitás | $E$ |

## 2.8. A DUZZADÁS ÉS AZ OZMÓZIS

| | |
|---|---|
| duzzadási nyomás | $\Pi_{sw}, \Pi$ |
| Donnan-nyomás = ozmózis nyomás | $\Pi_D, \Pi$ |

## 2.9. A VONZÁS ÉS A TASZÍTÁS

| | |
|---|---|
| taszítási szabadentalpia (két felület között) | $G_r$ |
| a taszítási szabadentalpia elektromos hatásoknak tulajdonítható része | $G_{el}$ |
| vonzási szabadentalpia (két felület között) | $G_a$ |
| van der Waals—London- (vonzási) állandó két molekula esetére | $\lambda$ |
| van der Waals—Hamaker-állandó két, egymástól $h$ távolságban levő, gyakorlatilag végtelen kiterjedésű sík felület esetére | $A$ |
| retardált van der Waals-állandó két molekula esetére | $\beta$ |
| retardált van der Waals-állandó, egymástól $h$ távolságban levő, gyakorlatilag végtelen kiterjedésű, sík felületek esetére | $B$ |
| a kölcsönhatás összes szabadentalpiája | $G_t$ |
| hártyanyomás (= $-\mathrm{d}g/\mathrm{d}h$) | $\pi_d$ |

## 2.10. AZ ÜLEPEDÉS, A KRÉMESEDÉS, A CENTRIFUGÁLÁS ÉS A DIFFÚZIÓ

| | |
|---|---|
| üledéktérfogat | $V_{sed}$ |
| krémtérfogat | $V_{cr}$ |
| ülepedés sebessége | $v_{sed}, v$ |
| ülepedési együttható | $s$ |
| ülepedési határegyüttható | $[s]$ |
| redukált ülepedési együttható | $s^\circ_{t^\circ}$ |
| redukált ülepedési határegyüttható | $[s^\circ_{t^\circ}]$ |
| (differenciális) diffúziós együttható (az $i$-edik anyagfajtáé) | $D_i$ |
| diffúziós határegyüttható (az $i$-edik anyagfajtáé) | $[D_i]$ |
| öndiffúziós együttható (az $i$-edik anyagfajtáé) | $D_i^*$ |
| rotációs diffúziós együttható | $D_\Theta$ |

# 3. A MENNYISÉGEK ÉS A FOGALMAK BETŰRENDES TARTALOMJEGYZÉKE

| Jel vagy rövidítés | Elnevezés | Fejezet |
|---|---|---|
| | abszorbens | 1.1.4. |
| | abszorpció | 1.1.4. |
| | abszorptívum | 1.1.4. |
| | additív (a koaguláltató elektrolitok hatása) | 1.5. |
| $w_A$; $w_A^{\alpha\beta}$; $w_A^{\alpha\beta\delta}$ | adhéziós munka, egységnyi felületre | 1.2.2. |
| | adhéziós (tapadási) nedvesedés | 1.2.2. |
| | adszorbátum | 1.1.4. |
| $n_i^s$ | adszorbeált anyagmennyiség | 1.1.11. |
| | adszorbeált mennyiség | 1.1.11. |
| | adszorbens | 1.1.4. |
| | adszorbens felületi rétege | 1.1.5. |
| | adszorpció | 1.1.4. |
| | adszorpciós hely | 1.1.6. |
| | adszorpciós hiszterézis | 1.1.4. |
| | adszorpciós izobár | 1.1.11. |
| | adszorpciós izosztéra | 1.1.11. |
| | adszorpciós izoterma | 1.1.4., 1.1.11. |
| | adszorpciós kapacitás | 1.1.10. |
| | adszorpciós tér | 1.1.5. |
| | adszorptívum | 1.1.4. |
| | aeroszol | 1.3.2. |
| | aggregálás | 1.5. |
| | aggregátum | 1.5. |
| | aktivált adszorpció | 1.1.6. |
| | amfipatikus | 1.6. |
| | anionos tenzid | 1.6. |
| | antagonisztikus (a koaguláltató elektrolitok hatása) | 1.5. |
| $n_i^\sigma$ | anyagmennyiség felületi többlete | 1.1.8., 1.1.10., 1.1.11. |
| $n^\sigma$ | anyagmennyiség összes felületi többlete | 1.1.8. |
| | aszimmetrikus hártya | 1.7. |
| | asszociáció foka | 1.6. |
| | asszociációs kolloid | 1.3.2. |
| | átcsapás = inverzió (emulzióé) | 1.5. |

| Jel vagy rövidítés | Elnevezés | Fejezet |
|---|---|---|
| | autofobitás | 1.2.2. |
| | belső felület | 1.1.5. |
| | centrifugálás | 1.10. |
| | deflokkulálás | 1.5. |
| | deszorpció | 1.1.4. |
| | detergens | 1.6. |
| | dializátum | 1.4. |
| | dialízis | 1.4. |
| | dialízismaradék | 1.4. |
| $D_i$ | (differenciális) diffúziós együttható (az $i$-edik molekuláé) | 1.10. |
| $\Delta_a U_i^\sigma$, $\Delta_a U_i^s$ | differenciális moláris adszorpciós energia | 1.2.7. |
| $\Delta_a H_i^\sigma$, $\Delta_a H_i^s$ | differenciális moláris adszorpciós entalpia | 1.2.7. |
| | diffúzió | 1.10. |
| $D_i$ | diffúziós együttható (az $i$-edik molekuláé) | 1.10. |
| $[D_i]$ | diffúziós határegyüttható (az $i$-edik molekuláé) | 1.10. |
| $\gamma^{dyn}$, $\sigma^{dyn}$ | dinamikus felületi feszültség | 1.2.1. |
| $\gamma^{dyn}$, $\sigma^{dyn}$ | dinamikus határfelületi feszültség | 1.2.1. |
| | disjoining pressure: l. hártyanyomás | |
| | diszpergálás | 1.4. |
| | diszpergált anyag | 1.3.2. |
| | diszperzióközeg | 1.3.2. |
| | diszperzitásfok | 1.3.3. |
| $\Pi_D$, $\Pi$ | Donnan-nyomás = ozmózis nyomás | 1.8. |
| | duzzadás | 1.8. |
| $\Pi_{sw}$, $\Pi$ | duzzadási nyomás | 1.8. |
| | egyedi izoterma | 1.1.10. |
| | egyensúlyi dializátum | 1.4. |
| | egyensúlyi hártya | 1.7. |
| $\Theta_e$ | egyensúlyi kontaktszög | 1.2.2. |
| | egyensúlyi oldat | 1.5. |
| | egymolekulás adszorpció | 1.1.7. |
| | egymolekulás egyenértékű felület | 1.1.11. |
| | egymolekulás kapacitás | 1.1.7. |
| | ekvivalens hártyavastagság | 1.7. |
| | elegyizoterma | 1.1.10. |
| | elektrodekantálás | 1.4. |
| | elektrodialízis | 1.4. |
| | ellenion | 1.3.2. |
| | emulgeátor | 1.6. |
| | emulzió | 1.3.2. |
| | emulziós flotálás | 1.4. |
| $U^\sigma$ | energia felületi többlete | 1.2.4. |
| $H^\sigma$ | entalpia felületi többlete | 1.2.4. |
| $S^\sigma$ | entrópia felületi többlete | 1.2.4., 1.2.6. |

| Jel vagy rövidítés | Elnevezés | Fejezet |
|---|---|---|
| | érdességi tényező | 1.1.5. |
| | érzékenyítés | 1.5. |
| | ezüst hártya | 1.7. |
| $a_s$ | fajlagos felület | 1.1.1., 1.1.11. |
| | fekete hártya | 1.7 |
| | fekete Newton-hártya | 1.7. |
| | felület | 1.1.1. |
| | felületaktív anyag = tenzid | 1.6. |
| $a_i$, $a_{i,s}$ | felület; egy- vagy többkomponensű felületi réteg egy $i$-edik molekulájára (átlagban) jutó felület | 1.1.9. |
| $A_s$ | felület(nagyság) | 1.1.1. |
| $a_M(X)$ | felület; teljesen kiépült egykomponensű egymolekulás rétegben az egy molekula által elfoglalt felület | 1.1.7. |
| $\Theta$ | felületi borítottság | 1.1.7. |
| $\gamma$, $\sigma$ | felületi feszültség | 1.2.1., 1.2.6. |
| $\mu_i^\sigma$, $\mu_i^s$ | felületi kémiai potenciál | 1.2.5. |
| $\Gamma_i^s$ | felületi koncentráció | 1.1.9. |
| | felületi munka | 1.2.1. |
| $\pi$, $\pi^s$ | felületi nyomás | 1.2.2. |
| | felületi réteg | 1.1.1., 1.1.3. |
| $\varphi^\sigma$ | felületi fluiditás (-többlet) | 1.2.3. |
| | felületi többletizoterma | 1.1.10. |
| $\Gamma_i^\sigma$ | felületi többletkoncentráció | 1.1.8., 1.1.10., 1.1.11. |
| $\eta^\sigma$ | felületi nyírási viszkozitás (-többlet) | 1.2.3. |
| | feszültségfelület | 1.2.1. |
| | film, l. hártya | |
| | fizikai adszorpció | 1.1.6. |
| | fiziszorpció | 1.1.6. |
| | flokkulálás | 1.5. |
| | flokkulum | 1.5. |
| | flotálás | 1.4. |
| | folyadékhártya | 1.7. |
| | foyadékkristályos = mezomorf (fázisállapot) | 1.6. |
| | füstköd | 1.3.2. |
| | gél | 1.3.2. |
| $n_i^\sigma$ | Gibbs-adszorpció | 1.1.8., 1.1.10., 1.1.11. |
| $E$ | Gibbs-elaszticitás | 1.7. |
| $\Gamma_i^\sigma$, $\Gamma_i^{(n)}$, $\Gamma_i^{(v)}$, $\Gamma_i^{(1)}$ | Gibbs-féle felületi koncentráció | 1.1.8., 1.1.10., 1.1.11. |
| | Gibbs-féle megosztó felület | 1.1.8. |
| | Gibbs-felület | 1.1.8. |
| | góc | 1.4. |
| | gócképző anyag | 1.4. |
| | gócképződés sebessége | 1.4. |

| Jel vagy rövidítés | Elnevezés | Fejezet |
|---|---|---|
| | gócnövekedés sebessége | 1.4. |
| | Guggenheim-réteg | 1.1.3. |
| | hab | 1.3.2. |
| | habflotálás | 1.4. |
| | habfrakcionálás | 1.4. |
| | habképző = haboztató (anyag) | 1.6. |
| $\Theta_a$ | haladó kontaktszög | 1.2.2. |
| $\sigma_f$, $\gamma_f$ | hártya felületi feszültsége | 1.7. |
| $\Sigma_f$ | hártyafeszültség | 1.7. |
| | hártya (= film) | 1.7. |
| $\Theta$ | hártyakontaktszög | 1.7. |
| $\pi_d$ | hártyanyomás (= disjoining pressure) | 1.9. |
| $t$, $h$ | hártyavastagság | 1.7. |
| | határfelület | 1.1.1. |
| $U^s$ | határfelületi energia | 1.2.4. |
| $\mathcal{H}^s$, $\hat{H}^s$, $H^s$ | határfelületi entalpia | 1.2.4. |
| $S^s$ | határfelületi entrópia | 1.2.4. |
| $\gamma$, $\sigma$ | határfelületi feszültség | 1.2.1. |
| | határfelületi réteg | 1.1.1., 1.1.3. |
| $V^s$ | határfelületi réteg térfogata | 1.1.3., 1.1.11. |
| $\tau$ | határfelületi réteg vastagsága | 1.1.3. |
| $A^s$ | határfelületi szabadenergia | 1.2.4., |
| $\mathcal{G}^s$, $\hat{G}^s$, $G^s$ | határfelületi szabadentalpia | 1.2.4., 1.2.5. |
| | határréteg | 1.1.1. |
| $\Theta_r$ | hátráló kontaktszög | 1.2.2. |
| | héliumholttér | 1.1.11. |
| | heterodiszperz | 1.3.3. |
| | heterogén nukleáció | 1.4. |
| | hidrofil | 1.3.2. |
| | hidrofób | 1.3.2. |
| | homogén nukleáció | 1.4. |
| | imbibíció | 1.8. |
| $\Delta_w H$, $\Delta_{imm} H$, $-Q_w$ | immerziós (bemerítési) entalpia | 1.2.8. |
| | immerziós (bemerítési) nedvesedés | 1.2.2. |
| $w_W$, $w_W^{\alpha\beta}$, $w_W^{\alpha\beta\delta}$ | immerziós nedvesedési munka egységnyi felületre | 1.2.2. |
| m | index (alsó) egymolekulás kapacitásra vonatkozó mennyiségek jelölésére | 1.1.7. |
| s | index (felső) határfelületi rétegre vonatkozó mennyiségek jelölésére | 1.1.8. |
| $\sigma$ | index (felső) többletmennyiségek jelölésére | 1.1.8. |
| | inkoherens rendszer | 1.3.2. |
| | instabilis (állapot) | 1.5. |
| | instabilis hártya | 1.7. |
| $\Delta_a U_m^\sigma$ | integrális moláris adszorpciós energia | 1.2.7. |
| $\Delta_a H_m^\sigma$ | integrális moláris adszorpciós entalpia | 1.2.7. |
| | ionos tenzid | 1.6. |

| Jel vagy rövidítés | Elnevezés | Fejezet |
|---|---|---|
| $q^{st}$ | izoszter adszorpciós entalpia | 1.2.7. |
| | kapillárisкondenzáció | 1.1.7. |
| | kationos tenzid | 1.6. |
| | kémiai adszorpció | 1.1.6. |
| | kemiszorpció | 1.1.6. |
| $\sigma_i^{\alpha\beta\delta}$ | kezdeti szétterülési feszültség | 1.2.2. |
| | kiszorításos deszorpció | 1.1.4. |
| | koacerválás | 1.5. |
| | koacervátum | 1.5. |
| | koagulálás | 1.5. |
| | koagulum | 1.5. |
| | koaleszcencia | 1.5. |
| | koherens rendszer | 1.3.2. |
| $w_C^{\alpha}$ | kohéziós munka egységnyi felületre | 1.2.2. |
| | koion | 1.3.2. |
| | koleszterikus folyadékkristály | 1.6. |
| | kolloid | 1.3.1. |
| | kolloid diszperz rendszer = kolloid diszperzió | 1.3.2. |
| | kolloid elektrolit | 1.3.2. |
| | kolloid emulzió | 1.3.2. |
| | kolloid füst | 1.3.2. |
| | kolloid ion | 1.3.2. |
| | kolloid köd | 1.3.2. |
| | kolloid oldat | 1.3.2. |
| | kolloidstabilitás | 1.5. |
| | kolloid szálló por | 1.3.2. |
| | kolloid szuszpenzió | 1.3.2. |
| | komplex koacerválás | 1.5. |
| | kondenzálás | 1.4. |
| $\Theta$ | kontaktszög | 1.2.2. |
| | kontaktszög-hiszterézis | 1.2.2. |
| $G_t$ | kölcsönhatás összes szabadentalpiája | 1.9. |
| | közönséges fekete hártya | 1.7. |
| $T_k, t_k$ | Krafft-pont | 1.6. |
| | krém | 1.5. |
| | krémesedés | 1.5., 1.10. |
| $V_{cr}$ | krémtérfogat | 1.10. |
| $t_c, h_c$ | kritikus (hártya-) vastagság | 1.1.7. |
| $c_{coag}$, c.c.c. | kritikus koaguláltató koncentráció | 1.5. |
| $c_M$, c.m.c. | kritikus micellaképződési koncentráció | 1.6. |
| | külső felület | 1.1.5. |
| | latex | 1.3.2. |
| | liofil | 1.3.2. |
| | liofób | 1.3.2. |
| | liogél | 1.3.2. |
| | lioszol | 1.3.2. |
| | lipidhártya | 1.7. |

| Jel vagy rövidítés | Elnevezés | Fejezet |
|---|---|---|
| | lipofil | 1.3.2. |
| | lipofób | 1.3.2. |
| | makromolekulás kolloid | 1.3.2. |
| | makropórusok | 1.1.5. |
| | megtörés (emulzió, habé) | 1.5. |
| | méreteloszlás | 1.3.3. |
| | merev hártya | 1.7. |
| | metastabilis | 1.5. |
| | (meta)stabilis hártya | 1.7. |
| | mezomorf = folyadékkristályos (állapot) | 1.6. |
| | mezopórusok | 1.1.5. |
| | micella | 1.6. |
| $M_r$ | micella relatív molekulatömege (röviden: micellatömeg) | 1.6. |
| | micelláris oldódás = szolubilizáció | 1.6. |
| | micellasúly | 1.6. |
| | micellatöltés | 1.6. |
| | micellatömeg | 1.6. |
| | mikrofázis | 1.3.2. |
| | mikropórusok | 1.1.5. |
| | mikropórus-térfogat | 1.1.7. |
| | mobilis hártya | 1.7. |
| | molekuláris szűrőhatás | 1.1.5. |
| $N_i^\sigma$ | molekulaszám felületi többlete | 1.1.8. |
| | monodiszperz | 1.3.3. |
| | nedvesedés | 1.2.2. |
| $\Delta_w H$, $\Delta_{imm} H$, $-Q_w$ | nedvesedési entalpia | 1.2.8. |
| $w_W$, $w_W^{\alpha\beta}$, $w_W^{\alpha\beta\delta}$ | nedvesedési feszültség | 1.2.2. |
| | negatív adszorpció | 1.1.4. |
| | nematikus folyadékkristály | 1.6. |
| | nemdiszperz kolloid rendszer | 1.3.2. |
| | nemionos tenzid | 1.6. |
| | olaj a vízben emulzió | 1.3.2. |
| | oldhatatlan egymolekulás réteg | 1.1.9. |
| | oldhatatlan réteg | 1.1.4. |
| | ortokinetikus koagulálás | 1.5. |
| | ozmózis nyomás = Donnan-nyomás | 1.8. |
| $D_i^*$ | öndiffúziós együttható (az $i$-edik molekuláé) | 1.10. |
| | peptizálás | 1.5. |
| | peptizátor | 1.5. |
| | perikinetikus koagulálás | 1.5. |
| | Plateau-tartomány | 1.7. |
| | poliamfolit | 1.3.2. |
| | polibázis | 1.3.2. |
| | polidiszperz | 1.3.3. |
| | polielektrolit | 1.3.2. |
| | polimer diszperzió | 1.3.2. |

| Jel vagy rövidítés | Elnevezés | Fejezet |
|---|---|---|
| | polisav | 1.3.2. |
| | polisó | 1.3.2. |
| | pórusok | 1.1.5. |
| | pórusrendszer | 1.3.2. |
| | pozitív adszorpció | 1.1.4. |
| | primer minimum | 1.9. |
| $\Gamma_i^{(n)}$ | redukált adszorpció | 1.1.9., 1.1.10. |
| | redukált Donnan-nyomás | 1.8. |
| $U^{\sigma(n)}$ | redukált felületi energia (-többlet) | 1.2.4. |
| $H^{\sigma(n)}$ | redukált felületi entalpia (-többlet) | 1.2.4. |
| $S^{\sigma(n)}$ | redukált felületi entrópia (-többlet) | 1.2.4. |
| $A^{\sigma(n)}$ | redukált felületi szabadenergia (-többlet) | 1.2.4. |
| $G^{\sigma(n)}$ | redukált felületi szabadentalpia (-többlet) | 1.2,4. |
| $s_{t^\circ}^\circ$ | redukált ülepedési együttható | 1.10. |
| $[s_{t^\circ}^\circ]$ | redukált ülepedési határegyüttható | 1.10. |
| $\Gamma_i^{(1)}$ | relatív adszorpció | 1.1.9., 1.1.10. |
| $\bar{M}_{r,N}$ | relatív molekulatömeg szám szerinti átlaga | 1.3.3. |
| $\bar{M}_{r,m}$ | relatív molekulatömeg tömeg szerinti átlaga | 1.3.3. |
| $\bar{M}_{r,Z}$ | relatív molekulatömeg $Z$ szerinti átlaga | 1.3.3. |
| $U^{\sigma(1)}$ | relatív felületi energia (-többlet) | 1.2.4. |
| $H^{\sigma(1)}$ | relatív felületi entalpia (-többlet) | 1.2.4. |
| $S^{\sigma(1)}$ | relatív felületi entrópia (-többlet) | 1.2.4. |
| $A^{\sigma(1)}$ | relatív felületi szabadenergia (-többlet) | 1.2.4. |
| $G^{\sigma(1)}$ | relatív felületi szabadentalpia (-többlet) | 1.2.4. |
| | részecskeméret átlaga | 1.3.3. |
| | részecsketérfogat átlaga | 1.3.3. |
| | részecsketömeg átlaga | 1.3.3. |
| $\beta$, $B$ | retardált van der Waals-állandók | 1.9. |
| | rétegződött hártya | 1.7. |
| $D_\Theta$ | rotációs diffúziós együttható | 1.10. |
| | Schulze—Hardy-szabály | 1.5. |
| | stabilis | 1.5. |
| $\Delta_a \mu_i^\ominus$ | standard adszorpciós szabadentalpia | 1.2.7. |
| $\Delta_a H_i^\ominus$ | standard differenciális moláris adszorpciós entalpia | 1.2.7. |
| $\Delta_a S_i^\ominus$ | standard differenciális moláris adszorpciós entrópia | 1.2.7. |
| $\Delta_a S_m^\ominus$ | standard intergrális moláris adszorpciós entrópia | 1.2.7. |
| $\gamma^{st}$, $\sigma^{st}$ | statikus felületi feszültség | 1.2.1. |
| $\gamma^{st}$, $\sigma^{st}$ | statikus határfelületi feszültség | 1.2.1. |
| $A^\sigma$ | szabadenergia felületi többlete | 1.2.4., 1.2.6. |

| Jel vagy rövidítés | Elnevezés | Fejezet |
|---|---|---|
| $G^{\sigma}$ | szabadentalpia felületi többlete | 1.2.4., 1.2.6 |
| | szakadás (hártyáé) | 1.7. |
| $\bar{M}_{r.N}$ | szám szerinti átlagmóltömeg | 1.3.3. |
| | szappan | 1.6. |
| | szappanhártya | 1.7. |
| | szekunder minimum | 1.9. |
| | szenzibilizálás = érzékenyítés | 1.5. |
| $w_{spr}$, $\sigma^{\alpha\beta}$, $\sigma^{\alpha\beta\delta}$ | szétterülési munka egységnyi felületre vagy szétterülési feszültség | 1.2.2. |
| | szétterülési nedvesedés | 1.2.2. |
| | szétterült egymolekulás réteg | 1.1.9. |
| | szétterült réteg | 1.1.4. |
| $w_A$, $w_A^{\alpha\beta}$, $w_A^{\alpha\beta\delta}$ | szétválasztási munka | 1.2.2. |
| | szimmetrikus hártya | 1.7. |
| | szinerézis | 1.8. |
| | szinergetikus (a koaguláltató elektrolitok hatása) | 1.5. |
| | szinterelés | 1.5. |
| | szintetikus detergens | 1.6. |
| | szmektikus folyadékkristály | 1.6. |
| | szol | 1.3.2. |
| | szolubilizáció = micelláris oldódás | 1.6. |
| | szolubilizátum | 1.6. |
| | szorbátum | 1.1.4. |
| | szorbens | 1.1.4. |
| | szorpció | 1.1.4. |
| | szorptívum | 1.1.4. |
| | taktoid = taktoszol | 1.5. |
| $G_r$, $G_{el}$ | taszítási szabadentalpia | 1.9. |
| | tenzid = felületaktív anyag | 1.6. |
| | térfogateloszlás | 1.3.3. |
| | termodinamikailag stabilis | 1.5. |
| | többmolekulás adszorpció | 1.1.7. |
| | tömegeloszlás | 1.3.3. |
| $m_i^{\sigma}$ | tömeg felületi többlete | 1.1.8. |
| $\bar{M}_{r,m}$ | tömeg szerinti átlagmóltömeg | 1.3.3. |
| | ultraszűrés | 1.4. |
| | üledék | 1.5. |
| $V_{sed}$ | üledéktérfogat | 1.10. |
| | ülepedés | 1.5., 1.10. |
| | ülepedési egyensúly | 1.10. |
| $s$ | ülepedési együttható | 1.10. |
| $[s]$ | ülepedési határegyüttható | 1.10. |
| $v_{sed}$, $v$ | ülepedés sebessége | 1.10. |
| $A$ | van der Waals—Hamaker-állandó | 1.9. |
| $\lambda$ | van der Waals—London-állandó | 1.9. |
| | védett kolloid | 1.5. |
| | védőhatás | 1.5. |
| $\sigma_f^{\alpha\beta\delta}$ | végső szétterülési feszültség | 1.2.2. |

| Jel vagy rövidítés | Elnevezés | Fejezet |
|---|---|---|
| | víz az olajban emulzió | 1.3.2. |
| $G_a$ | vonzási szabadentalpia | 1.9. |
| | vonzási van der Waals-állandók | 1.9. |
| | xerogél | 1.3.2. |
| | xeroszol | 1.3.2. |
| $\bar{M}_{r,Z}$ | $Z$ szerinti átlagmóltömeg | 1.3.3. |

*Kémiai Közlemények 55. kötet 1981 p. 453—473*

# A MAGYAR KÉMIAI ELNEVEZÉS ÉS HELYESÍRÁS SZABÁLYAI

# II. A SZERVES VEGYÜLETEK ELNEVEZÉSI SZABÁLYAI

## H. MÓDOSÍTOTT IZOTÓP-ÖSSZETÉTELŰ SZERVES VEGYÜLETEK ELNEVEZÉSI SZABÁLYAI

A módosított izotóp-összetételű vegyületek elnevezési szabályzata az International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) 1978. évi ajánlása* alapján készült. A szabályzat példáiban előforduló nevek összhangban vannak a „II. A szerves vegyületek elnevezési szabályai"-val**. E szabályzat megjelenésével az I.32. és a IV.4.8. szabály** érvényét veszti.

A szabályzatot a Magyar Tudományos Akadémia Radiokémiai Bizottsága hagyta jóvá.

A szabályzat DEÁK GYULA és FODORNÉ CSÁNYI PIROSKA munkája. Szakmai lektorok: SCHAY GÉZA, DUTKA FERENC, MÁDI ISTVÁN, MÁRTON JÓZSEF, SIROKMÁN FERENC és TÓTH GÉZA. Magyar nyelvi lektor: FÁBIÁN PÁL.

Budapest, 1980. április hó

* Section H: Isotopically Modified Compounds. Pure and Appl. Chem., **51.** 354—380 (1979).

** A magyar kémiai elnevezés és helyesírás szabályai. Szerkesztette: Erdey-Grúz Tibor és Fodorné Csányi Piroska. (Akadémiai Kiadó, Budapest 1972).

# TARTALOMJEGYZÉK


Bevezetés .... 455

1. Jelölések, definíciók és képletek .... 455

1.1. Jelölések .... 455

1.2. A különböző típusú izotópos módosítások definíciói és képletei .... 455

2. Az izotóposan módosított vegyületek neve .... 459

2.1. Izotóposan helyettesített vegyületek neve .... 459

2.2. Specifikusan jelzett vegyületek neve .... 460

2.3. Szelektíven jelzett vegyületek neve .... 462

2.4. Nem szelektíven jelzett vegyületek neve .... 463

2.5. Az általános és az egyforma jelzés szimbolizálása .... 463

2.6. Kivételes eltérések néhány nem szimmetrikusan módosított vegyület nevében .... 464

2.7. A nuklidjelek sorrendje .... 464

2.8. Izotóposan módosított sztereoizomer vegyületek .... 465

3. Az izotóposan módosított vegyületek számozása .... 467

3.1. A változatlan vegyülettel analóg számozás .... 467

3.2. Az atomok vagy csoportok közötti prioritás az izotóposan módosított és a változatlan vegyületben .... 468

4. Az izotóposan módosított vegyületek nuklidjainak helyjelei .... 469

4.1. A helyjelek elhagyása vagy kitétele .... 469

4.2. A nuklidok jelölése a vegyületek olyan pozícióiban, amelyek nincsenek helyjelekkel (betűkkel vagy számokkal) jelölve .... 470

Függelék .... 472

Irodalom .... 473

# BEVEZETÉS

Ezek a szabályok azoknak a szerves vegyületeknek általános nevezéktanát foglalják össze, amelyeknek izotópos nuklidösszetétele[1c] eltér a természetben előfordulótól[2]. A szabályok alkalmazását bemutató összehasonlító példák a Függelékben találhatók.

A módosított izotóp-összetételű vegyületek leírására használják a Boughton-elvek kiterjesztésén alapuló rendszert[3] is, amely a hidrogénizotópot tartalmazó vegyületek elnevezési rendszerének továbbfejlesztése. Ezt az eljárást főleg a Chemical Abstracts Service használja[4]. A jelenlegi szabályokban elfogadott rendszer lehetővé teszi a különböző típusú izotópos módosítások elnevezését, ezért ez került elfogadásra a Boughton-elven alapuló rendszerrel szemben.

## H-1. JELÖLÉSEK, DEFINÍCIÓK ÉS KÉPLETEK

### H-1.1. JELÖLÉSEK

**1.11. A nuklidok jelölése.** A vegyületeknek az izotópos összetételt kifejező képletében vagy nevében a nuklid jele az elem vegyjeléből és a bal felső indexként írt arab számból áll, amely a nuklid tömegszámát jelöli[1a].

**1.12. Az atomok jelölése.** Az elemek vegyjele „A magyar kémiai elnevezés és helyesírás szabályai" I. fejezetében[1a] található. A nuklidok jelölésében az **elemek vegyjelét álló típusú betűvel** kell szedni, mivel a dőlt betűs vegyjelek a szerves kémiában a helyjelekre vannak lefoglalva (l. a II.C-814.4. és a C-814.5. szabályt)*.

**Megjegyzés:** A három hidrogénizotóp, a prócium, a deutérium és a trícium jele $^1H$, $^2H$ és $^3H$. A D és T jel csak akkor használható a $^2H$-, ill. a $^3H$-izotópra, ha más jelzett nuklid nincs jelen, máskülönben a nuklidjelek ábécérendjében nehézségek állnának elő.

### H-1.2. A KÜLÖNBÖZŐ TÍPUSÚ IZOTÓPOS MÓDOSÍTÁSOK DEFINÍCIÓI ÉS KÉPLETEI

**1.21. Az izotopósan változatlan vegyületben** az összetevő nuklidok a természetben előforduló arányban vannak jelen. Képletük és nevük a szokásos módon írandó.

Pl.: $CH_4$ metán
$CH_3—CH_2—OH$ etanol, etil-alkohol

* A római számmal ellátott hivatkozások „A magyar kémiai elnevezés és helyesírás szabályai" megfelelő fejezeteire vonatkoznak[1].

**1.22.** Az **izotópot tartalmazó vegyület** makroszkopikus összetétele olyan, hogy a nuklidok izotóparánya legalább egy elemre mérhető módon eltér a természetben előforduló aránytól. Ezen belül megkülönböztetünk **izotóposan helyettesített** vegyületet és **izotóposan jelzett vegyületet.**

**1.23.** Az **izotóposan helyettesített vegyület** összetétele olyan, hogy a vegyület minden molekulája csak a jelzett nuklidot (nuklidokat) tartalmazza minden megjelölt pozícióban. Minden más pozícióban a nuklid jelölésének hiánya azt jelenti, hogy a nuklidösszetétel a természetesnek megfelelő. Az izotóposan helyettesített vegyület **képletét** a szokásos módon írjuk, azzal az eltéréssel, hogy a nuklid jelét használjuk. Ha ugyanazon elem különböző izotópjai vannak jelen ugyanabban a pozícióban, a vegyjeleket növekvő tömegszám szerint írjuk fel.

Pl. (a nevekre l. a H-2.11. szabályt):

| | |
|---|---|
| $^{14}CH_4$ | ($^{14}$C)metán |
| $^{12}CHCl_3$ | ($^{12}$C)kloroform |
| $CH_3-CH^2H-OH$ | (1-$^2H_1$)etanol |
| *nem* | |
| $CH_3-C^2HH-OH$ | |
| $CH_3-CHT-OH$ | (1-$T_1$)etanol |

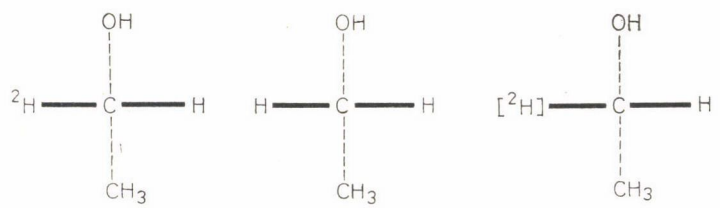
**1.24.** Az **izotóposan jelzett vegyület** az izotóposan **változatlan** vegyületnek és egy vagy több izotóppal helyettesített vegyületnek a keveréke.
**Megjegyzés:** Az izotóppal jelzett vegyület valójában keverék (ahogy keverék a változatlan vegyület is).

**1.25.** Az izotóposan jelzett vegyület **specifikusan jelzett vegyület,** ha formálisan egyetlen fajta izotóposan helyettesített vegyületet adunk hozzá az analóg izotóposan változatlan vegyülethez. Ebben az esetben mindegyik jelzett nuklid pozíciója és száma definiált.

A specifikusan jelzett vegyület **szerkezeti képletét** a szokott módon írjuk fel, de a megfelelő nuklid jelét (jeleit) és a sokszorozó indexet (ha van ilyen) szögletes zárójelbe tesszük. A képlet írásakor használt egyéb elveket a **H-1.23.** szabály tartalmazza.

Pl.:

| Izotóposan helyettesített vegyület | + | Izotóposan változatlan vegyület | = | Specifikusan jelzett vegyület |
|---|---|---|---|---|
| $^{14}CH_4$ | | $CH_4$ | | $[^{14}C]H_4$ |
| $CH_2{}^2H_2$ | | $CH_4$ | | $CH_2[^2H_2]$ |
| $CH_3-CH_2-{}^{18}OH$ | | $CH_3-CH_2-OH$ | | $CH_3-CH_2-[^{18}O]H$ |
| $CH^2H_2-CH_2-O^2H$ | | $CH_3-CH_2-OH$ | | $CH[^2H_2]-CH_2-O[^2H]$ |



**Megjegyzés:** Jóllehet a specifikusan jelzett vegyület képlete nem képviseli a teljes anyag összetételét (ez rendszerint túlnyomóan az izotóposan változatlan vegyület), mutatja a legérdekesebb vegyület — az izotóposan helyettesített vegyület — jelenlétét.

A specifikusan jelzett vegyület *a*) **egyszeresen jelzett,** ha az izotóposan helyettesített vegyületnek csak egy izotóposan megváltoztatott atomja van, pl. $CH_3—CH[^2H]—OH$; *b*) **többszörösen jelzett,** ha az izotópos helyettesített vegyület ugyanazon elemnek egynél több megváltoztatott atomját tartalmazza, ugyanabban vagy eltérő pozícióban, pl. $CH_3—C[^2H_2]—OH$ és $CH_2[^2H]—CH[^2H]—OH$; vagy *c*) **keverten jelzett,** ha az izotóposan helyettesített vegyület egynél több fajta megváltoztatott atomot tartalmaz, pl. $CH_3—CH_2—[^{18}O][^2H]$.

**1.26.** Az izotóposan jelzett vegyületet **szelektíven jelzettnek** nevezzük, ha az izotóposan helyettesített vegyületek keverékét formálisan hozzáadjuk az izotóposan változatlan vegyülethez úgy, hogy a pozíció(k) definiált(ak), de nem szükségképpen definiált mindegyik jelzett nuklid száma. A szelektíven jelzett vegyületet a specifikusan jelzett vegyületek keverékének lehet tekinteni.

A szelektíven jelzett vegyület lehet *a*) **többszörösen jelzett,** ha a változatlan vegyületben ugyanazon elemnek egynél több atomja van abban a pozícióban, ahol az izotópos változás történt, pl. a H a $CH_4$-ben, vagy ugyanazon elemnek több atomja van különböző pozícióban, ahol az izotópos változás történik, pl. a C a $C_4H_8O$-ban; vagy *b*) **keverten jelzett,** ha egynél több fajta jelzett nuklid van a vegyületben, pl. C és O a $CH_3—CH_2—OH$-ban.

**Megjegyzés:** Ha egy elemnek csak egyetlen fajta atomja van, amelyet változtatni lehet a vegyületben, csak specifikus jelzés lehetséges (l. a H-1.25. szabályt).

A szelektíven jelzett vegyületeket nem lehet egyetlen szerkezeti képlettel leírni, ezért sokszorozó alsó indexek nélkül a nuklidjel elé tesszük a szükséges helyjelet (helyjeleket) (betűket és/vagy számokat), és az egészet szögletes zárójelben közvetlenül a szokásos képlet vagy — ha szükséges — a képlet azon része elé írjuk, amelynek független számozása van. Az azonosító helyjeleket nem ismételjük meg.

Ha különböző nuklidok vannak jelen, a nuklidjeleket **ábécérendben** soroljuk fel; ha a nuklidjelek azonosak, a felsorolás növekvő tömegszám szerint történik (l. a H-2.81. és a H-2.82. szabályt).

Pl.:

| Izotóposan helyettesített vegyületek keveréke | + | Izotóposan változatlan vegyület | = | Szelektíven jelzett vegyület |
|---|---|---|---|---|
| $CH_3{}^2H$, $CH_2{}^2H_2$, $CH^2H_3$, $C^2H_4$, vagy bármelyik kettő, ill. több a fentiekből | | $CH_4$ | | $[^2H]CH_4$ |
| $CH_3—CH_2—CH^2H—CO_2H$; $CH_3—CH_2—C^2H_2—CO_2H$ | | $CH_3—CH_2—CH_2—CO_2H$ | | $[2\text{-}^2H]CH_3—CH_2—CH_2—CO_2H$ |

| | | |
|---|---|---|
| $CH_3-{}^{14}CH_2-{}^{14}CH_2-CO_2H$<br>$CH_3-{}^{14}CH_2-CH_2-CO_2H$<br>$CH_3-CH_2-{}^{14}CH_2-CO_2H$<br>vagy bármelyik kettő,<br>ill. több a fentiekből | $CH_3-CH_2-CH_2-CO_2H$ | $[2,3\text{-}{}^{14}C]CH_3-CH_2-CH_2-CO_2H$ |
| $CH_3-{}^{14}CH_2-OH$<br>$CH_3-CH_2-{}^{18}OH$<br>$CH_3-{}^{14}CH_2-{}^{18}OH$<br>vagy bármelyik kettő,<br>ill. több a fentiekből | $CH_3-CH_2OH$ | $[1\text{-}{}^{14}C,{}^{18}O]CH_3-CH_2-OH$ |
| ${}^{14}CH_3-CH_2-CO_2-CH_3$<br>$CH_3-CH_2-CO_2-{}^{14}CH_3$<br>${}^{14}CH_3-CH_2-CO_2-{}^{14}CH_3$<br>vagy bármelyik kettő,<br>ill. több a fentiekből | $CH_3-CH_2-CO_2-CH_3$ | $[3\text{-}{}^{14}C]CH_3-CH_2-CO_2-[{}^{14}C]CH_3$ |

**Megjegyzés:** A képletírás fenti módja nemcsak a szerkezeti képlet, hanem a bruttó képlet írásakor is használható, pl. $[^2H]C_2H_6O$.

**1.27.** A szelektíven jelzett vegyületben, amely formálisan több, izotóposan ismert helyen helyettesített vegyületnek és a hasonló, izotóposan változatlan vegyületnek az összekeverésével keletkezik, a jelzett **nuklid(ok) számát** vagy lehetséges számát minden pozícióra az atom vegyjeléhez (vegyjeleihez) tett alsó indexszel lehet jelölni. Ugyanarra a nuklidjelre vonatkozó két vagy több alsó indexet pontosvesszővel választunk el egymástól. Többszörösen jelzett vagy keverten jelzett vegyületben (l. a H-1.26. szabályt) az alsó indexeket ugyanolyan sorban írjuk egymás után, ahogyan a különböző izotóposan helyettesített vegyületeket figyelembe vesszük. Annak jelölésére, hogy az izotóposan helyettesített vegyületek közül egy nincs módosítva a jelzett helyzetben, 0 alsó indexet használunk.

| Pl.: Izotóposan helyettesített vegyületek keveréke | + Izotóposan változatlan vegyület | = Szelektíven jelzett vegyület |
|---|---|---|
| $CH_2{}^2H-CH_2-OH$<br>$CH^2H_2-CH_2-OH$ | $CH_3-CH_2-OH$ | $[2\text{-}{}^2H_{1;2}]CH_3-CH_2-OH$ |
| $CH^2H_2-CH_2-OH$<br>$CH^2H_2-CH_2-{}^{18}OH$ | $CH_3-CH_2-OH$ | $[2\text{-}{}^2H_{2;2},{}^{18}O_{0;1}]CH_3-CH_2-OH$* |
| $CH_3-CH_2-{}^{18}OH$<br>$CH^2H_2-CH_2-OH$ | $CH_3-CH_2-OH$ | $[2\text{-}{}^2H_{0;2},{}^{18}O_{1;0}]CH_3-CH_2-OH$ |
| $CH_3-CH^2H-OH$<br>$CH^2H_2-CH_2-OH$ | $CH_3-CH_2-OH$ | $[1\text{-}{}^2H_{1;0},2\text{-}{}^2H_{0;2}]CH_3-CH_2-OH$ |

**1.28.** Az izotóposan jelzett vegyületet **nem szelektíven jelzettnek** nevezzük, ha a jelzett nuklidnak (nuklidoknak) sem a pozíciója (pozíciói), sem a száma nincs(enek) definiálva. Ezt az esetet szögletes zárójelbe tett nuklidjellel

* A helyjelek megismétlése nem szükséges, ha ez nem vezet félreértésre. Ezért ezeket a szabályzatban elhagytuk, és alsó indexeket használtunk.

jelöljük. Ezt a helyjel vagy index nélkül közvetlenül a szokásos képlet elé tesszük*.

Pl.: $[^{14}C]CH_3-CH_2-CH_2-CO_2H$

## H-2. AZ IZOTÓPOSAN MÓDOSÍTOTT VEGYÜLETEK NEVE

### H-2.1. IZOTÓPOSAN HELYETTESÍTETT VEGYÜLETEK NEVE (L. A H-1.23. SZABÁLYT)

**2.11.** Az **izotóposan helyettesített vegyület nevét** úgy képezzük, hogy a nuklidjelet (-jeleket) kerek zárójelben a név vagy inkább a név azon része elé tesszük, ahol az izotópos helyettesítés történt. A szükséges helyjel(ek) (betűk és/vagy számok) megelőzi(k) a nuklidjelet. A zárójel után közvetlenül nincs sem helykihagyás, sem kötőjel, kivéve ha a nevet vagy a név egy részét helyjel előzi meg. Ekkor kötőjelet használunk**.

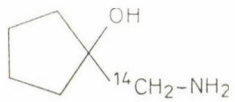
Ha **poliszubsztitúció** lehetséges, a helyettesített atomok számát (monoszubsztitúció esetén is) mindig mint jobb alsó indexet tüntetjük fel.

Pl.:

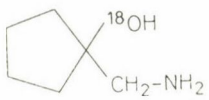
$^{14}CH_4$ — ($^{14}$C)metán***

$CH_3{}^2H$ — ($^2H_1$)metán***

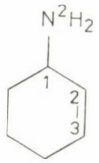
$C^2H_2Cl_2$ — diklór-($^2H_2$)metán
($^2H_2$)metilén-diklorid




1-[amino-($^{14}$C)metil]-ciklopentanol




1-(amino-metil)-ciklopentán($^{18}$O)ol
*vagy*
1-(amino-metil)-($^{18}$O)ciklopentanol




2-ciklohexenil-1-($^2H_2$)amin
2-ciklohexén-1-($^2H_2$)amin
*vagy*
(*N*,*N*-$^2H_2$)-2-ciklohexén-1-amin

* Használatos az irodalomban az **izotóposan hiányos vegyület** definíciója is, ha az izotóposan jelzett vegyületben egy vagy több nuklid a természetesnél kisebb arányban van jelen. Az ilyen vegyületet a képletben dőlt *def* előtaggal jelöljük, amelyet kötőjel nélkül közvetlenül a megfelelő nuklidjel elé teszünk.

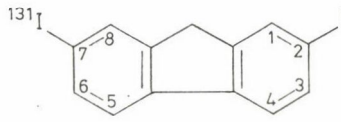
Pl.:

$[def^{13}C]CHCl_3$

A $[^{12}C]CHCl_3$ jelölés is használható.

** A szerves kémiában a telítetlenségre, a szabad vegyértékre stb. utaló végződések helyjeleit, amelyeket a név megfelelő része előtt sorolunk fel, általában a név részeinek tekintjük. Mi az izotópos jelölést az ilyen helyjelek előtt soroltuk fel; a biokémiában ez gyakran a helyjel után történik.

*** Kiejtve: 14-szén-metán *vagy* 14-C-metán.
2-hidrogén-1-metán *vagy* 2-H-1-metán.



*N*-[7-($^{131}$I)jód-fluorén-2-il]-acetamid

$^{14}CH_2-CO_2C_2H_5$
$^{14}CH_2-CO_2Na$

nátrium-etil-(2,3-$^{14}C_2$)-szukcinát

## H-2.2. SPECIFIKUSAN JELZETT VEGYÜLETEK NEVE (L. A H-1.25. SZABÁLYT)

**2.21.** A **specifikusan jelzett vegyület nevét** úgy képezzük, hogy a nuklidjelet (-jeleket), előtte(-ük) a szükséges helyjellel (helyjelekkel) (betűkkel és/vagy számokkal) szögletes zárójelben a név vagy inkább a név izotóposan módosított része elé tesszük. A szögletes zárójel után nincs sem helykihagyás, sem kötőjel, kivéve, ha a név vagy a névrész helyjelet tartalmaz*.

Ha **poliszubsztitúció** lehetséges, a jelzett atomok számát (monoszubsztitúció esetén is) a vegyjel jobb alsó indexeként tüntetjük fel. Ez szükséges ahhoz, hogy különbséget tegyünk a specifikusan és a szelektíven vagy nem szelektíven jelzett vegyület között.

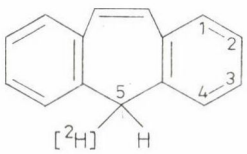
A specifikusan jelzett vegyület neve csak a **szögletes zárójel** használatában különbözik az izotóposan helyettesített vegyület nevétől (l. a H-2.11. szabályt).

Pl.:

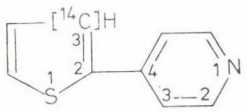
$[^{14}C]H_4$ — [$^{14}$C]metán

$CH_3[^2H]$ — [$^2H_1$]metán

$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH=C[^2H_2]$ — 3-metil-[1,1-$^2H_2$]-1-pentén*



[5-$^2H_1$]-5*H*-dibenzo[*a*,*d*]cikloheptén*

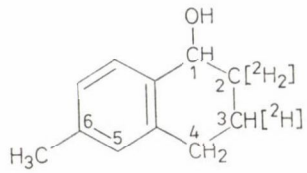


4-([3-$^{14}$C]-2-tienil)-piridin*

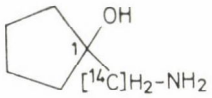
$C[^2H_2]Cl_2$ — [$^2H_2$]metilén-diklorid; diklór-[$^2H_2$]metán

$CH_3-CH_2-O[^2H]$ — etán[$^2$H]ol *vagy* [*O*-$^2$H]etanol; etil-[$^2$H]alkohol

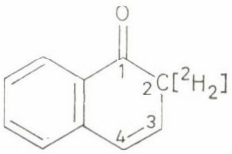
* A helyjel az alapszénhidrogén vagy a csoport nevének része, l. a 459. oldal** lábjegyzetét is.



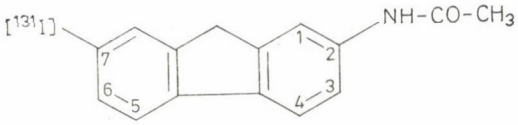
6-metil-[2,2,3-$^2H_3$]-1,2,3,4-tetrahidro-1-naftol*



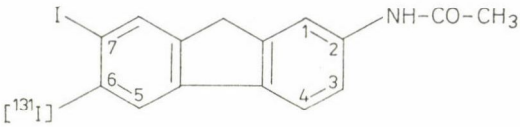
1-(amino-[$^{14}$C]metil)-ciklopentanol



[2,2-$^2H_2$]-1(2*H*)-naftalinon



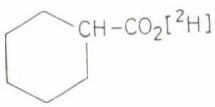
*N*-(7-[$^{131}$I]jód-fluorén-2-il)-acetamid



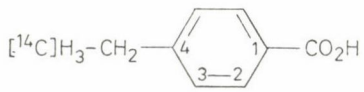
*N*-(6,7-[6-$^{131}$I]dijód-fluorén-2-il)-acetamid

$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-[^{14}C]O_2[^2H]$

[1-$^{14}$C]valerián[$^2$H]sav
[1-$^{14}$C]pentán[$^2$H]sav
*vagy*
[1-$^{14}$C,*O*-$^2$H]valeriánsav
[1-$^{14}$C,*O*-$^2$H]pentánsav



ciklohexán[$^2$H]karbonsav
*vagy*
[*O*-$^2$H]ciklohexánkarbonsav



4-([2-$^{14}$C]etil)-benzoesav

$H-[^{14}C]O_2Na$
$CH_3-CH_2-CO_2[^{14}C]H_2-CH_3$
$CH_3-[^{14}C]H_2-CO_2-CH_2-CH_3$
$[C_6H_5N_2]^+[^{35}Cl]^-$

nátrium-[$^{14}$C]formiát
[1-$^{14}$C]-etil-propionát
etil-[2-$^{14}$C]propionát
benzol-diazónium-[$^{35}$Cl]klorid

* Ilyen esetben a hidro- előtagot rögzített előtagnak tekintjük, l. a II.C-16.11. szabályt.

**2.22.** **Triviális** vagy **félszisztematikus** névben, amely egy szóból áll, az izotópos jelölést a teljes triviális név elé lehet tenni, vagy bele lehet helyezni a triviális névbe.

Pl.:

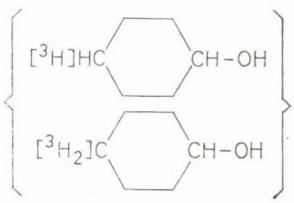
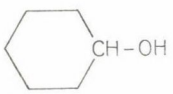
| | |
|---|---|
| $CH_2[^2H]-CO_2H$ | [2-$^2H_1$]ecetsav |
| $CH_3-CO_2[^2H]$ | [*O*-$^2$H]ecetsav *vagy* ecet[$^2$H]sav |
| $(CH_3)_2CH-CH_2-[^{14}C]H(NH_2)-CO_2H$ | [2-$^{14}$C]leucin |
| $CH_3-[^{35}S]-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-CO_2H$ | [$^{35}$S]metionin |
| $CH_3-CO-NH[^2H]$ | [*N*-$^2H_1$]acetamid *vagy* acet[$^2H_1$]amid |

H-2.3. SZELEKTÍVEN JELZETT VEGYÜLETEK NEVE (L. A H-1.26. ÉS A H.1.27. SZABÁLYT)

**2.31.** **A szelektíven jelzett vegyület nevét** a specifikusan jelzett vegyület nevével azonos módon képezzük (l. a H-2.21. szabályt), azzal az eltéréssel, hogy a sokszorozó alsó indexet, amely a vegyjelet követi — a H-2.32. szabályban leírt esetet kivéve — elhagyjuk. Az azonos elemre vonatkozó azonos helyjeleket nem ismételjük meg.

A szelektíven jelzett vegyület neve az izotóposan helyettesített vegyület nevétől csak a nuklidjelet körülvevő szögletes zárójelben különbözik (a kerek zárójel helyett), és az ismételt azonos helyszámok és sokszorozó alsó indexek elmaradnak.

Pl.:

| Izotóposan helyettesített vegyületek keveréke | + | Neve |
|---|---|---|
| $\{CH_3^2H,\ CH_2^2H_2$<br>$CH^2H_3,\ C^2H_4\}$ | $CH_4$ | [$^2$H]metán, *nem* [$^2H_4$]metán |
| $\{CH_3-CH^2H-OH$<br>$CH_3-C^2H_2-OH\}$ | $CH_3-CH_2-OH$ | [1-$^2$H]etanol, *nem* [1,1-$^2H_2$]etanol |
|  |  | [4-$^3$H]ciklohexanol *nem* [4,4-$^3H_2$]ciklohexanol |
| $\{^{14}CH_3-CH_2-CO_2-CH_2-CH_3$<br>$CH_3-CH_2CO_2-{}^{14}CH_2-CH_3\}$ | $CH_3-CH_2-CO_2-CH_2-CH_3$ | [1-$^{14}$C]etil-[3-$^{14}$C]propionát |

**2.32.** **A szelektíven jelzett vegyületben,** amely formálisan több ismert, izotóposan helyettesített vegyületnek és az azonos, izotóposan változatlan vegyületnek az összekeveréséből keletkezik, a jelzett nuklid(ok) számát vagy

lehetséges számát minden pozícióra az atom jeléhez (jeleihez) tett alsó indexszel jelöljük a H-1.27. szabály szerint.

Pl.:

| Izotóposan helyettesített vegyületek keveréke | + | Neve |
|---|---|---|
| $\left\{\begin{matrix}CH_2{}^2H-CH_2-OH\\CH^2H_2-CH_2-OH\end{matrix}\right\}$ | $CH_3-CH_2-OH$ | [2-$^2H_{1;2}$]etanol |
| $\left\{\begin{matrix}CH_3-CH_2-{}^{18}OH\\CH^2H_2-CH_2-OH\end{matrix}\right\}$ | $CH_3-CH_2-OH$ | [2-$^2H_{0;2}$,$^{18}O_{1;0}$]etanol |

## H-2.4. NEM SZELEKTÍVEN JELZETT VEGYÜLETEK NEVE (L. A H-1.28. SZABÁLYT)

**2.41.** A **nem szelektíven jelzett vegyület nevét** a szelektíven jelzett vegyület nevével azonos módon képezzük (l. a H-2.31. szabályt), a név azonban nem tartalmazza a nuklid jelölésében sem a helyjeleket, sem az alsó indexeket*.

Pl.:

klór-[$^3$H]benzol
[$^{14}$C]glicerin

## H-2.5. AZ ÁLTALÁNOS ÉS AZ EGYFORMA JELZÉS SZIMBOLIZÁLÁSA

**2.51.** Annak a **szelektíven jelzett vegyületnek a nevében,** amelyben a kiválasztott elem minden pozícióban izotóposan jelezve van, de nem szükségképpen azonos izotóparányban, a helyjelek helyett a G jelölést használjuk az **„általános" jelzés** szimbolizálására.

Pl.:

| Izotóposan helyettesített vegyületek | + | Jelölése |
|---|---|---|
| *a)* Helyettesített vegyületek keveréke (szelektív jelzés) | | |
| $CH_3-CH_2-CH_2-{}^{14}CO_2H$<br>$CH_3-CH_2-{}^{14}CH_2-CO_2H$<br>$CH_3-{}^{14}CH_2-CH_2-CO_2H$<br>$^{14}CH_3-CH_2-CH_2-CO_2H$<br>$CH_3-{}^{14}CH_2-{}^{14}CH_2-CO_2H$<br>stb. | $CH_3-CH_2-CH_2-CO_2H$ | [G-$^{14}$C]vajsav |

*b)* A D-glükózt, amelyben mind a hat pozíció $^{14}$C-nel van jelezve, de szükségképpen nem azonosan, mint D-[G-$^{14}$C]glükózt jelöljük.

**2.52.** A **szelektíven jelzett vegyület nevében,** ha a megjelölt elem minden pozícióban azonos arányban van izotóposan jelezve, a helyjelek helyett az U jelölést használjuk az **„egyforma" jelzés** szimbolizálására.

* Az izotóposan hiányos vegyület (l. a 459.* oldal lábjegyzetét) nevét úgy képezzük, hogy kötőjel nélkül dőlt *def* előtagot írunk a nuklidjel elé, és szögletes zárójelben mindkettőt a név vagy az izotóposan módosított rész neve elé tesszük. Pl.: [*def*$^{13}$C]kloroform.

Pl.:

| Izotóposan helyettesített vegyületek | + | Jelölése |
|---|---|---|

*a)* Helyettesített vegyületek keveréke (szelektív jelzés)

$$\left\{\begin{array}{l}CH_3-CH_2-CH_2-{}^{14}CO_2H\\ CH_3-CH_2-{}^{14}CH_2-CO_2H\\ CH_3-{}^{14}CH_2-CH_2-CO_2H\\ {}^{14}CH_3-CH_2-CH_2-CO_2H\\ \text{egyenlő mennyiségben}\end{array}\right\} \quad CH_3-CH_2-CH_2-CO_2H \qquad [U\text{-}{}^{14}C]\text{vajsav}$$

*b)* A D-glükózt, amelyben a $^{14}C$ egyenletesen van elosztva a 6 pozícióban, D-[U-$^{14}$C]glükózként jelöljük.

**Megjegyzés:** Radioaktív nuklidok esetén az „azonos izotóparány" „azonos fajlagos aktivitást" jelent.

**2.53. A szelektíven jelzett vegyület nevében** az U jel (l. a H-2.52. szabályt) helyjelekkel kiegészítve használható, ha az utóbbiak által megadott pozíciók között a jelzés azonos izotóparányban oszlik meg.

Pl.:

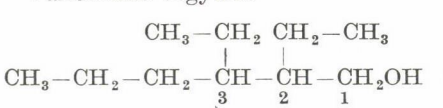
A D-glükózt, amelyben a $^{14}C$ egyenletesen van elosztva az 1, 3 és 5 pozíció között, mint D-[U-1,3,5-$^{14}$C]glükózt jelöljük.

## H-2.6. KIVÉTELES ELTÉRÉSEK NÉHÁNY NEM SZIMMETRIKUSAN MÓDOSÍTOTT VEGYÜLET NEVÉBEN

**2.61.** Az izotóposan módosított — helyettesített vagy jelzett — vegyület neve különbözhet a változatlan vegyületétől, ha szerkezete olyan azonos egységeket tartalmaz, amelyek az azonos pozíciókban nem azonos módon változtak meg. Ha félreértés lehetséges, az ilyen különböző csoportokat külön kell feltüntetni.

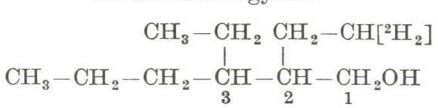
Pl.:

Változatlan vegyület



2,3-dietil-1-hexanol

Módosított vegyület



2-([2,2-$^2H_2$]etil)-3-etil-1-hexanol

## H-2.7. A NUKLIDJELEK SORRENDJE

**2.71.** Ha az izotóposan módosított vegyületben különböző elemek izotópjai vannak jelen, vegyjelüket **ábécérendben** soroljuk fel, ha a névben ugyanazon a helyen szerepelnek.

Pl.:

| Keverten helyettesített vegyület | |
|---|---|
| $CH_3{}^{18}O^2H$ | metil-($^2$H,$^{18}$O)alkohol<br>metán($^2$H,$^{18}$O)ol<br>*vagy*<br>(*O*-$^2$H,$^{18}$O)metanol |

Keverten specifikusan jelzett vegyületek

*a)* $CH_3[^{18}O][^2H]$ metán[$^2$H,$^{18}$O]ol
*vagy*
[*O*-$^2$H,$^{18}$O]metanol

*b)* $H_2[^{15}N]-[^{14}C]O-NH[^2H]$ [$^{14}$C,*N*′-$^2H_1$,*N*-$^{15}$N]karbamid*

Keverten szelektíven jelzett vegyület

$^{14}$C-nel egyformán és $^2$H-nel általánosan jelzett D-glükóz D-[U-$^{14}$C,G-$^2$H]glükóz

**2.72.** Ha ugyanannak az elemnek több izotópja van jelen az izotóposan módosított vegyületben, és a névben ugyanazon a helyen szerepelnek, **vegyjelüket növekvő tömegszám szerint** soroljuk fel.

Pl.:

Keverten helyettesített vegyület

$CH_2{}^2H-CH^3H-OH$ (2-$^2H_1$,1-$^3H_1$)etanol

Keverten specifikusan jelzett vegyületek

*a)* $CH_2[^2H]-OH$, $CH_2[^3H]-OH$ [$^2H_1$,$^3H_1$]metanol

*b)* $CH_3-O[^2H]$, $CH_3-O[^3H]$ metán[$^2$H,$^3$H]ol
*vagy*
[*O*-$^2$H,*O*-$^3$H]metanol

*c)* $CH_2[^2H]-CH_2-CH[^3H]-CO_2H$ [4-$^2H_1$,2-$^3H_1$]vajsav

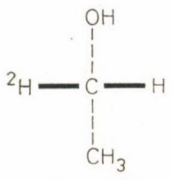
## H-2.8. IZOTÓPOSAN MÓDOSÍTOTT SZTEREOIZOMER VEGYÜLETEK

**2.81.** Két típusú **izotóposan módosított sztereoizomer vegyület** lehetséges: *a*) amelyben a sztereoizoméria az izotópos módosítástól származik, és *b*) amelyben az azonos, változatlan vegyületek sztereoizomerek.
Az izotóposan módosított sztereoizomerek nevezéktana a sztereokémia általános módszerét követi[5].

A **sztereokémiai szerkezetre utaló előtagokat** a sztereokémiai szabályokban meghatározott helyen soroljuk fel a névben. Ha a névben ugyanarra a helyre kerülnek, mint az izotópos jelölések, a sztereokémiai előtagokat soroljuk fel először.

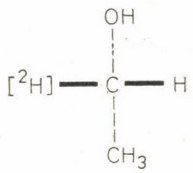
Pl.:

A sztereoizoméria az izotópos módosítástól származik:

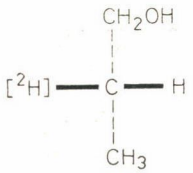



(*S*)-(1-$^2H_1$)etanol

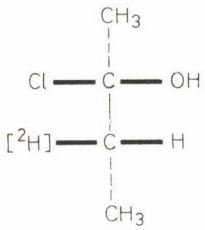
* Az *N* és az *N*′ közötti számozási elsőbbségre l. a H-3.21. szabályt.



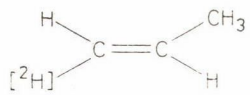
(*S*)-[1-$^2H_1$]etanol



(*S*)-[2-$^2H_1$]-1-propanol

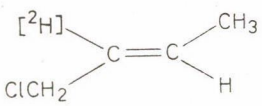


(2*R*,3*S*)-2-klór-[3-$^2H_1$]-2-butanol

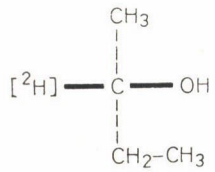


(*E*)-[1-$^2H_1$]propén
(*E*)-[1-$^2H_1$]propilén

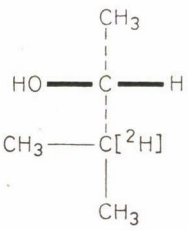
Izotóposan módosított sztereoizomerek:



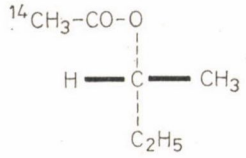
(*E*)-1-klór-[2-$^2H$]-2-butén



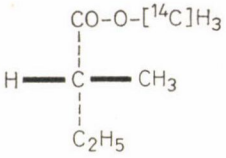
(*S*)-[2-$^2H$]-2-butanol



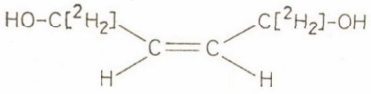
(*R*)-3-metil-[3-$^2H$]-2-butanol



(*R*)-*szek*-butil-(2-$^{14}$C)acetát



[$^{14}$C]metil-(*R*)-2-metil-butirát
*vagy*
(*R*)-([$^{14}$C]metil-2-metil-butirát)



(*Z*)-[1,1,4,4-$^{2}H_4$]-2-butén-1,4-diol

**2.82.** A **sztereokémiai szerkezetre utaló előtagokat** (pl. D és L) az olyan vegyületcsoportok nevében alkalmazzuk, mint a szénhidrátok, aminosavak, szteroidok stb. Ezek rendszerint az alapvegyületre (vagy a változatlan vegyületre) vonatkoznak. Az izotópos jelölések a sztereokémiait követik, a biokémiai szokásnak megfelelően*.

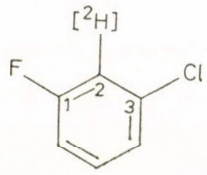
Pl.: L-[3,4-$^{13}$C,$^{35}$S]metionin
L-[3-$^{14}$C,2,3-$^{2}H_2$,$^{15}$N]szerin
5α-[17-$^{2}$H]pregnán
(24*R*)-5α-[24-$^{2}H_1$]koleszt án
2-([$^{18}$F]fluor)-2-dezoxi-D-glükóz

## H-3. AZ IZOTÓPOSAN MÓDOSÍTOTT VEGYÜLETEK SZÁMOZÁSA

### H-3.1. A VÁLTOZATLAN VEGYÜLETTEL ANALÓG SZÁMOZÁS

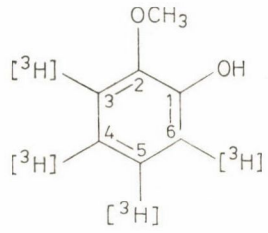
**3.11.** Az izotóposan módosított vegyület **számozása nem különbözik** az izotóposan változatlan vegyületétől. A vegyület szerkezeti jellemzői között a II.C-15.11. szabály és a sztereokémia[5] szabályai szerinti sorrendet követjük. Utolsónak soroljuk fel a nuklidok jelenlétét, az izotópos módosításból eredő kiralitást kivéve (l. a H-3.22. szabály hetedik példáját).

Pl.: $CF_3-CH_2[^{2}H]$ 1,1,1-trifluor-[$^{2}H_1$]etán



1-fluor-3-klór-[2-$^{2}$H]benzol

* L. a 459. oldal ** lábjegyzetét.

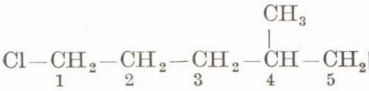


2-metoxi-[3,4,5,6-$^{3}H_4$]fenol

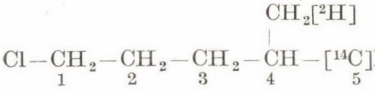
## H-3.2. AZ ATOMOK VAGY CSOPORTOK KÖZÖTTI PRIORITÁS AZ IZOTÓPOSAN MÓDOSÍTOTT ÉS A VÁLTOZATLAN VEGYÜLETBEN

**3.21.** Ha **választási lehetőség** van az izotóposan változatlan vegyületben a főlánc vagy a magasabb rendű gyűrűrendszer között, az azonos izotóposan módosított vegyület főláncát vagy magasabb rendű gyűrűrendszerét úgy választjuk ki, hogy a módosított atomokból vagy csoportokból a legtöbbet foglalja magába. Ha ezután is van még választási lehetőség, az a főlánc vagy magasabb rendű gyűrű élvez elsőbbséget, amely a nagyobb rendszámú nuklidot tartalmazza. Ugyanazon elem különböző nuklidjai esetén a nagyobb tömegszámú nuklidé az elsőbbség.

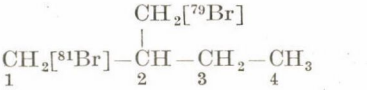
Pl.:



1-klór-4-metil-[5-$^{2}H_1$]pentán
*nem*
1-klór-4-([$^{2}H_1$]metil)-pentán



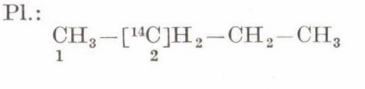
1-klór-4-([$^{2}H_1$]metil)-[5-$^{14}$C]pentán
*nem*
1-klór-4-([$^{14}$C]metil)-[5-$^{2}H_1$]pentán



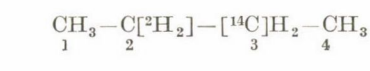
1-([$^{81}$Br]bróm)-2-([$^{79}$Br]bróm-metil)-bután, *nem*
1-([$^{79}$Br]bróm)-2-([$^{81}$Br]bróm-metil)-bután

**3.22.** Ha az izotóposan változatlan vegyületben egyenértékű választás lehetséges a számozásban, az izotóposan módosított vegyület számozásának irányát és kiindulási pontját úgy választjuk meg, hogy a módosított atomok vagy csoportok kapják a legkisebb helyszámokat, a számozási szabályokat együtt véve figyelembe (l. a II.C-15.11. szabályt). Ha még marad választási lehetőség, a nagyobb rendszámú nuklid kapja a legkisebb helyszámot. Ugyanazon elem különböző nuklidjai esetén a nagyobb tömegszámúé az elsőbbség.

Pl.:

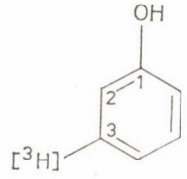


[2-$^{14}$C]bután
*nem*
[3-$^{14}$C]bután

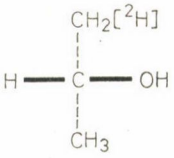


[3-$^{14}$C,2,2-$^{2}H_2$]bután, *nem*
[2-$^{14}$C,3,3-$^{2}H_2$]bután

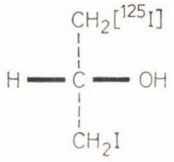
$\underset{1}{CH_3}-[^{14}C]\underset{2}{H_2}-\underset{3}{CH}[^2H]-\underset{4}{CH_3}$ [2-$^{14}$C,3-$^2H_1$]bután
*nem*
[3-$^{14}$C,2-$^2H_1$]bután



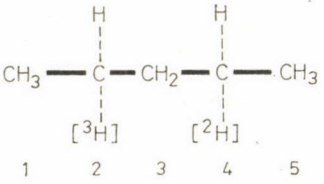

[3-$^3$H]fenol




(*R*)-[1-$^2H_1$]-2-propanol




(*S*)-1,3-[1-$^{125}$I]dijód-2-propanol




(2*S*,4*R*)-[4-$^2H_1$,2-$^3H_1$]pentán
*nem*
(2*R*,4*S*)-[2-$^2H_1$,4-$^3H_1$]pentán

**Megjegyzés:** Az utolsó példában a számozás a H-3.22. szabályt követi és nem a sztereokémiáét[5], amely a legkisebb helyszám tekintetében elsőbbséget ad az *R*-csoportoknak az *S*-csoportokkal szemben.

## H-4. AZ IZOTÓPOSAN MÓDOSÍTOTT VEGYÜLETEK NUKLIDJAINAK HELYJELEI

### H-4.1. A HELYJELEK ELHAGYÁSA VAGY KITÉTELE

**4.11.** Ha félreértés nem lehet, az izotóposan módosított vegyület nevében a **helyjeleket** el lehet hagyni az izotópos jelölésből.

Pl.:

| | |
|---|---|
| $C[^2H_3]-CN$ | [$^2H_3$]acetonitril |
| $CH_3-NH[^2H]$ | metil-[$^2H_1$]amin |
| $CH_3-CH_2-O[^2H]$ | etán[$^2$H]ol, etil-[$^2$H]alkohol |
| $[^2H]O-CH_2-CH_2-O[^2H]$ | 1,2-etán[$^2H_2$]diol |
| $CH_2[^2H]-O-C[^2H_2]-S-CH_2-OOH$ | {([$^2H_1$]metoxi-[$^2H_2$]metil)-tio}-metil-hidroperoxid |

**4.12.** Félreérthetőség esetén az izotópos jelölésben a nuklid speciális helyzetét megfelelő helyjelek, betűk és/vagy számok alkalmazásával jelölni kell. Ezek megelőzik a nuklidjelet (-jeleket).

Pl. (l. a H-2.11., 2.21. és a 2.31. szabályt is):

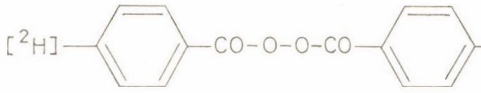
$C[^2H_3]-NH_2$ [1,1,1-$^2H_3$]metil-amin

$CH_3-CH[^2H]OH$ [1-$^2H_1$]etanol, [1-$^2H_1$]etil-alkohol

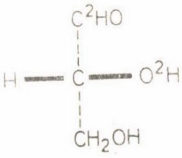
$HO-CH[^2H]-CH[^2H]-OH$ [1,2-$^2H_2$]-1,2-etándiol

$C[^2H_3]-SO-C[^2H_2]-CH_2-CH_3$ [1,1,1,3,3-$^2H_5$]-2-pentanon

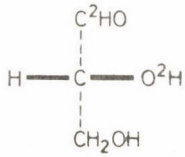
$CH_3-CH(SH)-CH[^2H]-CH_3$ [3-$^2H_1$]-2-bután tiol




di([4-$^2$H]benzoil)-peroxid




(*R*)-(*O*$^2$,1-$^2H_2$)glicerinaldehid
*vagy*
(*R*)-(*O*-$^2$H)glicerin($^2$H)aldehid




(*R*)-[*O*$^2$,*O*$^3$-$^2H_2$]glicerinaldehid

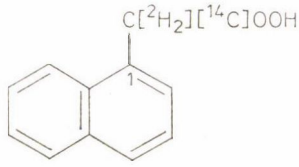
$[^2H]S-CH_2-CH(N[^2H_2])-CO_2[^2H]$ DL-[*N*,*N*,*O*,*S*-$^2H_4$]cisztein

## H-4.2. A NUKLIDOK JELÖLÉSE A VEGYÜLETEK OLYAN POZÍCIÓIBAN, AMELYEK NINCSENEK HELYJELEKKEL (BETŰKKEL VAGY SZÁMOKKAL) JELÖLVE

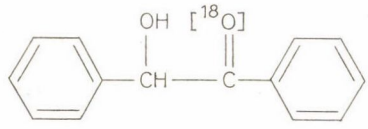
**4.21.** Ha a nuklid olyan pozícióban van, amely nincs számozva, **dőlten szedett előtagot** vagy **görög betűt** használunk a pozíció jelölésére.

Pl.:

$[^2H_3][^{14}C]-S-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$ DL-[*metil*-($^{14}$C,$^2H_3$)]metionin




1-naftalin-[*karboxi*-$^{14}$C,α,α-$^2H_2$]-ecetsav



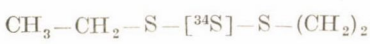

[*karbonil*-$^{18}$O]benzoin




L-[*guanidino*-$^{14}$C,$N^3$-$^{15}$N]arginin

**4.22.** Ha a nuklid olyan pozícióban van, amely **nincs számozva,** vagy ha pozíciója a H-4.12. és a H-4.21. szabály alapján nem definiálható könnyen, a nuklidjelet be lehet foglalni annak a csoportnak a teljes jelébe, amelyen keresztül a szerkezet fő részéhez kapcsolódik.

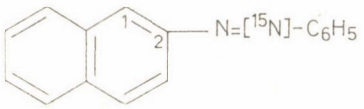
Pl.:



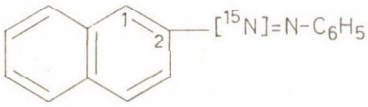

3-(etil-[S–$^{34}$S–S]tritio)-propionsav
*vagy*
3-(etil-[2-$^{34}$S]triszulfanil)-propionsav*




3-(etil-[$^{34}$S–S–S]tritio)-propionsav
*vagy*
3-(etil-[3-$^{34}$S]triszulfanil)-propionsav*




2-naftil-[N=$^{15}$N]azo-benzol



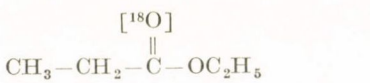

2-naftil-[$^{15}$N=N]azo-benzol

**4.23.** A kapcsolódási hely jelölésére dőlt nagybetűket és/vagy dőlten szedett nuklidjelet (amely ebben az esetben helyjel) lehet használni.

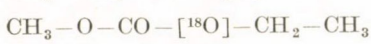
Pl.:



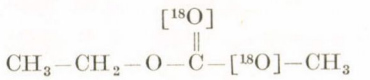

$^{18}O$-etil-[$^{18}O_1$]propionát



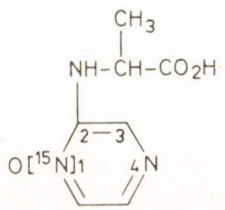

*O*-etil-[$^{18}O_1$]propionát




$^{18}O$-etil-*O*-metil-[$^{18}O_1$]karbonát




*O*-etil-$^{18}O$-metil-[$^{18}O_2$]karbonát




*N*-([1-$^{15}$N]-2-pirazinil)-alanin-$^{15}N$-oxid

* Lásd a II.C-515.2. szabályt.

## FÜGGELÉK

## A MÓDOSÍTOTT IZOTÓP-ÖSSZETÉTELŰ SZERVES VEGYÜLETEK KÉPLETE ÉS NEVE

Összehasonlító példák (zárójelben a szabály száma)

| A vegyület típusa | | Képlet | Név |
|---|---|---|---|
| Változatlan | | $CH_3-CH_2-OH$ (1.21.) | etanol (1.21.) |
| Izotóposan helyettesített | | $C^2H_3-CH_2-O^2H$ (1.23.) | ($2,2,2$-$^2H_3$)etán($^2H$)ol *vagy* ($O$,$2,2,2$-$^2H_4$)etanol (2.1.) |
| Izotóposan jelzett (1.24.) | Specifikusan jelzett | | |
| | *a)* Egyszeresen jelzett | *a)* $CH_3-CH_2-O[^2H]$ | *a)* etán[$^2H$]ol *vagy* [$O$-$^2H$]etanol |
| | *b)* Többszörösen jelzett | *b)* $C[^2H_3]-CH_2-O[^2H]$ (1.25.) | *b)* [$2,2,2$-$^2H_3$]etán[$^2H$]ol *vagy* [$O$,$2,2,2$-$^2H_4$]etanol (2.21.) |
| | *c)* Keverten jelzett | *c)* $CH_3-CH_2-[^{18}O][^2H]$ | *c)* etán[$^2H$,$^{18}O$]ol *vagy* [$O$-$^2H$,$^{18}O$]etanol |
| | Szelektíven jelzett | | |
| | *a)* Többszörösen jelzett | *a)* $[O,2-^2H]CH_3-CH_2-OH$ (1.26.) | *a)* [$O$,$2$-$^2H$]etanol (2.31.) |
| | *b)* Keverten jelzett | *b)* $[2\text{-}^2H_{2;2},^{18}O_{0;1}]CH_3-CH_2-OH$ | *b)* $[2\text{-}^2H_{2;2},^{18}O_{0;1}]$etanol |
| | Nem szelektíven jelzett | $[^2H]CH_3-CH_2-OH$ (1.28.) | [$^2H$]etanol (2.41.) |

# IRODALOM

1. A magyar kémiai elnevezés és helyesírás szabályai (szerkesztette Erdey-Grúz Tibor és Fodorné Csányi Piroska). Akadémiai Kiadó, Budapest 1972.
   *a)* I. Az elemek és a szervetlen vegyületek elnevezésének szabályai
   *b)* II. A szerves vegyületek elnevezési szabályai
   *c)* III. A fizikai-kémiai definíciók és jelölések
2. I.U.P.A.C. Commission on Atomic Weights, Pure and Applied Chemistry, **37.** 591 (1974)
3. *a)* W. A. Boughton: Naming Hydrogen Isotopes. Science, **79.** 159–60 (1934)
   *b)* E. J. Crane: Nomenclature of the Hydrogen Isotopes and Their Compounds. Science, **80.** 86–9 (1934)
   *c)* American Chemical Society: Report of Committee on Nomenclature, Spelling, and Pronunciation, Nomenclature of the Hydrogen Isotopes and Their Compounds. Ind. Eng. Chem. (News Ed.), **13.** 200–1 (1935)
4. The Naming and Indexing of Chemical Substances for Chemical Abstracts During the Ninth Collective Period (1972–1976). 220, p. 111I, a reprint of Section IV of the Introduction to the Chemical Abstracts Volume 76 Index Guide.
5. Sztereokémia. Kémiai Közlemények, megjelenés alatt.

*Kémiai Közlemények 55. kötet 1981 p. 475—477*

# A MAGYAR KÉMIAI ELNEVEZÉS ÉS HELYESÍRÁS SZABÁLYAI

## A SZERVETLEN KÉMIÁBAN ELŐFORDULÓ VÉGZŐDÉSEK

Az alábbi felsorolás a szervetlen kémiai nevezéktanban előforduló végződéseket és alkalmazásukat foglalja össze (W. C. FERNELIUS nem publikált munkája alapján); ezzel is elő kívánja segíteni a nevezéktan általános elterjedését. A végződések után található hivatkozási számok a szervetlen vegyületek*, a Bo-val jelöltek a bórvegyületek elnevezési szabályaira** vonatkoznak.

-acídium Protonnak savakhoz való addíciója révén keletkező **több atomos kationok** neve (3.16.). Pl.: $H_2NO_3^+$ nitrátacídiumion.

-án **Illó hidridek** neve, kivéve a VII. csoport, az oxigén és a nitrogén hidridjeit (2.3.). Pl.: $PH_3$ foszfán, $As_2H_4$ diarzán.

**Bór-hidridek** neve (Bo-2.). Pl.: $B_2H_6$ diborán(6), $B_5H_{11}$ pentaborán(11).

-át **Heteropoliatomos elektronegatív összetevők** neve (2.23., 2.24., 3.223., bővített IV. táblázat). Pl.: $SO_4^{2-}$ [tetraoxo-szulfát]-ion, $NO_3^-$ [trioxo--nitrát]-ion.

**Anionok triviális nevében** a magasabb oxidációs állapot jelölése (3.224.). Pl.: $ClO_3^-$ klorátion.

**Komplex anionok** neve (7.24.). Pl.: $[Fe(CN)_6]^{4-}$ [hexaciano-ferrát](4—)-ion, [hexaciano-ferrát(II)]-ion.

**Izopolianionok** neve (4.12.). Pl.: $S_2O_7^{2-}$ diszulfát(2—)ion, $[Mo_2^{V}Mo_4^{VI}O_{18}]^{2-}$ hexamolibdenát(2V,4VI)(2—)ion.

**Heteropolianionok** neve (4.2.). Pl.: $[O_3P—O—SO_3]^{3-}$ [foszfáto--szulfát](3—)-ion, $[O_3Cr—O—AsO_2—O—PO_3]^{4-}$ [foszfáto-arzenáto--kromát](4—)-ion.

**Bórtartalmú anionok** neve (Bo-5.). Pl.: $[BF_4]^-$ [tetrafluoro-borát](1—)-ion.

* A magyar kémiai elnevezés és helyesírás szabályai. (Szerkesztette Erdey-Grúz Tibor és Fodorné Csányi Piroska). I. Az elemek és a szervetlen vegyületek elnevezésének szabályai. Akadémiai Kiadó, Budapest 1972.
4.2. A heteropolianionok. Kémiai Közlemények, **46.** 225. 1976. Vezérfonal a szervetlen vegyületek elnevezéséhez (bővített IV. táblázat). Kémiai Közlemények, **52.** 217. 1979.
** A szervetlen bórvegyületek elnevezési szabályai. Kémiai Közlemények, **51.** 405. 1979.

-áto Át-ra végződő **anionos ligandumok** neve (7.311.). Pl.: $CH_3COO^-$ acetáto.

**Szerves** vegyületekből protonvesztéssel származtatott **ligandumok** neve (7.314.). Pl.: $C_5H_7O_2$— pentándionáto.

-es **Oxosavak** nevében az alacsonyabb oxidációs állapot jelölése (5.21.). Pl.: $H_2SO_3$ kénessav, $H_3AsO_3$ arzénessav.

-id **Elemcsoportok gyűjtőneve** (1.21.). Pl.: halogenid, kalkogenid.

**Egyatomos** és homopoliatomos **elektronegatív összetevők** neve (2.22.› 3.21., bővített IV. táblázat). Pl.: $Cl^-$ kloridion, $S^{2-}$ szulfidion, $N_3^-$ azidion.

Kivételként **több atomos elektronegatív összetevők** neve (3.221.). Pl.: $OH^-$ hidroxidion, $CN^-$ cianidion.

-ido Id-re végződő **anionos ligandumok** neve (7.311.). Pl.: $CH_3CONH^-$ acetamido.

-il Oxigént vagy kalkogént tartalmazó **semleges és kationos csoportok** neve (3.32., bővített IV. táblázat). Pl.: CO karbonil, HO hidroxil, $UO_2^{2+}$ uranil(2+)ion

**Bórcsoportok** neve (Bo-4.). Pl.: $H_2B$— boril, $H_5B_2$— diboranil.

-in Kivételként **illó hidridek** neve (2.3.): $AsH_3$ arzin, $BiH_3$ bizmutin, $PH_3$ foszfin, $SbH_3$ sztibin.

-io Két- vagy több magvú vegyületekben a **nem centrális atomnak tekintett fém** neve (7.711., II. táblázat). Pl.: ClHg— kloro-merkurio.

**Bórcsoportok** neve (Bo-4.). Pl.: $H_2B$— dihidrido-bório, OB— oxo-bório.

-it **Anionok triviális nevében** az alacsonyabb oxidációs állapot jelölése (3.224., bővített IV. táblázat). Pl.: $NO_2^-$ nitrition, $SeO_3^{2-}$ szelenition.

-ito It-re végződő **anionos ligandumok** neve (7.311.). Pl.: $CH_3OSOO^-$ metil-szulfito.

-ium Számos **elem nevének végződése** (I. táblázat). Pl.: Al alumínium, Be berillium, Ca kalcium, Si szilícium.

Minden újonnan megismert **fémes elem** neve -ium-ra végződik (1.13.).

A 100-nál nagyobb rendszámú **elemek szisztematikus nevének** végződése. Pl.: 105 Unp unnilpentium, 107 Uns unnilszeptium.

**Nitrogénbázisból keletkező kationok** neve (3.153.). Pl.: $N_2H_5^+$ hidrazinium(1+)ion.

**Protonaddícióval keletkező kationok** neve (3.16.). Pl.: $(CH_3)_2COH^+$ acetoniumion.

L. még -acídium, -ónium.

-o Szervetlen és szerves **anionos ligandumok** neve (2.24., 7.311., 7.312., bővített IV. táblázat). Pl.: $Cl^-$ kloro, $NO_3^-$ nitráto, $S_2^{2-}$ diszulfido, $OH^-$ hidroxo.

**Előtagok** végződése:
Oxigén helyett más **kalkogént tartalmazó** névben (3.32., 5.23.). Pl.: CSe szelenokarbonil, $H_2S_2O_2$ tiokénessav.

**Heteropolianionok** nevében (4.2.). Pl.: $[O_3As-O-AsO_2-O-PO_3]^{5-}$ [diarzenáto-foszfát](5−)-ion, $[O_3S-O-CrO_3]^{2-}$ [kromáto-szulfát](2−)-ion.

**Boránszármazékok** neve (Bo-3.1.). Pl.: $BCl_2H$ dikloro-borán, $BCl(OCH_3)_2$ kloro-dimetoxi-borán.

L. még -áto, -ido, -io, -ito.

-oid **Elemcsoportok gyűjtőneve** (1.21.). Pl.: lantanoid, aktinoid.

L. még -id.

-ónium Egyatomos anionból több proton addíciója révén keletkező **több atomos kation** neve (3.14.). Pl.: $PH_4^+$ foszfóniumion, $H_3O^+$ oxóniumion.

L. még -ium.

-os **Oxosavak** nevében az alacsonyabb oxidációs állapot jelölése (5.21.). Pl.: $HNO_2$ salétromossav, $HClO_2$ klórossav.

FODORNÉ CSÁNYI PIROSKA

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki szerkesztő: Marton Andor
A kézirat nyomdába érkezett: 1980. XI. 26. – Terjedelem: 17,85 (A/5) ív

81.9004 Akadémiai Nyomda, Budapest – Felelős vezető: Bernát György

## СОДЕРЖАНИЕ

*Б. Лендьел:* Десять лет серии книг «Новые результаты в химии». По случаю выпуска тома номер 50 ..... 277

*Доклады*

*И. Надьпал, М. Бек:* Закономерности, регулирующие распределение концентрации в равновесных системах комплексов ..... 285

*Г. Кемень, Й. Минк:* Специальные применения ИК-спектроскопии. I. Определение веществ в микро и ультрамикро количествах с помощью ИК-спектроскопии .. 299

*Обзоры*

*Ш. Лендел, И. Дярмати:* Нелинейное термодинамическое изучение реакционных сеток, состоящих из элементарных шагов ..... 311

*Ф. Йоо, З. Тот:* Каталитические свойства растворимых в воде фосфинных комплексов ионов переходных металлов в гомогенных водных растворах, в двухфазных системах и на ионообменных носителях ..... 353

*Й. Минк, П. Л. Гоггин:* Тетрагональная-плоская структура в неорганической и координационной химии I. ..... 373

*Физико-химические определения и обозначения. II. Приложение. Определения и обозначения в коллоидной и поверхностной химии* ..... 397

*Правила венгерского химического обозначения и правописания. II. Правила обозначения органических соединений. Правила обозначения соединений с модифицированным изотопным составом* ..... 453

*Правила венгерского химического обозначения и правописания. Окончания, встречающиеся в неорганической химии* ..... 475

## CONTENTS

*B. Lengyel:* Ten years of the series "Advances in Chemistry". On the occasion of the edition of the 50th volume ..... 277

*Lectures*

*Nagypál, I., Beck, M.:* Correlations controlling the distribution of the concentration of complex equilibrium systems ..... 285

*Kemény, G., Mink, J.:* Special applications of infrared spectroscopy. I. Measurement of micro and ultramicro amounts of substances by infrared spectroscopy ..... 299

*Reviews*

*Lengyel, S., Gyarmati, I.:* Non-linear thermodynamical investigation of reaction nets consisting of elementary steps ..... 311

*Joó, F., Tóth, Z.:* Catalytic properties of the water-soluble phosphine complexes of transition metal ions in homogeneous aqueous solutions, in biphasis systems and on ion exchanger carriers ..... 353

*Mink, J., Goggin, P. L.:* A tetragonal-planar structure in inorganic and coordination chemistry I. ..... 373

*Physico-chemical definitions and denotations. II. Appendix. The colloid-chemical and surface-chemical definitions and denotations* ..... 397

*Rules of the Hungarian chemical nomenclature and orthography. II. Rules of the nomenclature of the organic compounds. Rules of the nomenclature of compounds with a modified isotope composition* ..... 453

*Rules of the Hungarian chemical nomenclature and orthography. Endings occurring in inorganic chemistry* ..... 475

*50,— Ft*

TARTALOMJEGYZÉK

*Lengyel Béla:* Tíz éves „A kémia újabb eredményei" könyvsorozat. Az 50. kötet megjelenése alkalmából ..... 277

*Előadások*

*Nagypál István, Beck Mihály:* A komplex egyensúlyi rendszerek koncentrációeloszlását szabályozó törvényszerűségek ..... 285

*Kemény Gábor, Mink János, László Ferenc:* Az infravörös spektroszkópia speciális alkalmazásai, I. Mikro- és ultramikro mennyiségű anyagok infravörös spektroszkópiai mérése ..... 299

*Összefoglaló értekezések*

*Lengyel Sándor, Gyarmati István:* Elemi lépésekből álló reakcióhálók nemlineáris termodinamikai vizsgálata ..... 311

*Joó Ferenc, Tóth Zoltán:* Átmenetifémionok vízoldható foszfinkomplexeinek katalitikus tulajdonságai homogén vizes oldatokban, kétfázisú rendszerekben és ioncserélő hordozókon ..... 353

*Mink János, P. L. Goggin:* Tetragonális-planáris szerkezet a szervetlen és koordinációs kémiában I. ..... 373

*A fizikai-kémiai definíciók és jelölések II. Függelék. A kolloid- és felületkémiai definíciók és jelölések* ..... 397

*A magyar kémiai elnevezés és helyesírás szabályai II. A szerves vegyületek elnevezési szabályai. H. Módosított izotóp-összetételű vegyületek elnevezési szabályai* ..... 453

*A magyar kémiai elnevezés és helyesírás szabályai. A szervetlen kémiában előforduló végződések* 475

*Megjelent 1981. VIII. 19-én.*

**Index: 26.406**

**ISSN 0022—9814**