

Kémiai Közlemények

51
kötet
1-2

Főszerkesztő
Beck Mihály

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1979

KEKOAS 51(1-2) 1-234 (1979)

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

51. KÖTET 1—2. SZÁM

Főszerkesztő:

BECK MIHÁLY

Szerkesztő:

CSÁKVÁRI BÉLA

A szerkesztő bizottság tagjai:

HOLLÓ JÁNOS, LENGYEL BÉLA, PUNGOR ERNŐ,
SCHAY GÉZA, SZABÓ ZOLTÁN, SZÁNTAY CSABA,
TÜDŐS FERENC, VAJTA LÁSZLÓ, 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 Tudományos 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, nemzetközi rendezvényekről szóló beszámolók, 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 84 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.

BESZÁMOLÓ A KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK TEVÉKENYSÉGÉRŐL*

BECK MIHÁLY

akadémikus, osztályelnök

TARTALOMJEGYZÉK

1. Bevezetés	1
2. Az Osztály felépítése	2
3. A kémiai tudományok helyzete	4
4. Káderhelyzet	6
5. Az Osztály hazai kapcsolatai	8
6. Az Osztály nemzetközi kapcsolatai	12
7. Könyv- és folyóirat-kiadás	14
8. Az Osztály kapcsolata oktatási rendszerünkkel	17

I. Bevezetés

A Magyar Tudományos Akadémiának már 1831-ben — mikor az Akadémia még a nyelv-, a történet- és irodalomtudományok ápolását tartotta fő céljának — volt vegyész tagja, SCHUSTER JÁNOS személyében, de a felszabadulásig az Akadémia *mint testület* nem játszott lényeges szerepet a hazai kémikus társadalom életében, illetve ez a jelentősebb dolgozatok bemutatására korlátozódott. Alapvető fordulatot hozott az Akadémia újjászervezése, majd az 1951. évi közgyűlés, mely elhatározta az önálló Kémiai Osztály szervezését. Ekkor a VII. Osztálynak 7 rendes és 9 levelező tagja volt. Az Osztály létszámában az elmúlt negyedszázad során bekövetkezett változásokat az 1. sz. melléklet tükrözi; jelenleg az Osztálynak 13 rendes, 12 levelező, 12 tiszteleti és 9 tanácskozó tagja van. Természetes az, hogy ma a Kémiai Tudományok Osztályának mint testületnek, továbbá az Osztály tagjainak különböző, beosztásukból adódó funkciójuk folytán valamennyi hazai kémiai vonatkozású kérdésben közvetlenül vagy közvetve szerepük van. E beszámoló azonban elsősorban annak elemzésére szorítkozik, hogy milyen közvetlen szerepet játszik a Kémiai Osztály mint testület, a hazai kémiai kutatásban, a különböző szintű oktatásban és a vegyipar fejlődésében.

*A beszámolót a MTA Elnöksége 1978. január 31-i ülése megvitatta és elfogadta.

2. Az Osztály felépítése

Az Osztály tevékenysége érdemben az osztályülések, a bizottsági, valamint a munkabizottsági ülések szintjén folyik.

2.1. Évente 8–10 alkalommal tartunk osztályülést. Az osztályülések napi-rendjén a székfoglaló előadások, egy-egy nagyobb tudományterület problémáit elemző tanulmány megvitatása, tudománypolitikai kérdések megbeszélése, valamint az ún. osztályvéleményt igénylő kérdések (minősítési ügyek, egyetemi tanári és docensi kinevezések, valamint kutatóintézeti igazgatói és igazgató-helyettesi pályázatok véleményezése) szerepelnek.

A székfoglaló előadások a magyar kémikus társadalom eseményeit jelentették és többször még a Nagyterem is kicsinek bizonyult a hallgatóság befogadására. A zárt osztályüléseken az Osztály tagjainak megjelenése közel 100%-os. Tervezzük, hogy az osztályüléseken bemutatásra kerüljenek a bizottságok, ill. munkabizottságok ülésein eredeti kutatásokról fiatal kutatók részéről elhangzott legértékesebb beszámolók. Ez serkentően hatna a fiatal kandidátusokra és a még nem minősített kutatókra.

2.2. Az Osztálynak hat tudományos bizottsága van:

Analitikai Kémiai Bizottság,
 Fizikai-Kémiai és Szervetlen Kémiai Bizottság,
 Makromolekuláris Kémiai Bizottság,
 Műszaki Kémiai Bizottság,
 Radiokémiai Bizottság,
 Szerves Kémiai Bizottság,

Az Agrártudományok Osztályával közös bizottság az Élelmiszertudományi Komplex Bizottság.

A Matematikai és Fizikai Tudományok, valamint a Műszaki Tudományok Osztályával közös bizottságunk a Szilárdtestfizikai Komplex Bizottság.

A II., III., VI. és X. osztályokkal közös bizottságunk a Tudomány- és Technikatörténeti Komplex Bizottság.

A következőkben részletesebben csak hat bizottságunk, valamint az Élelmiszertudományi Komplex Bizottság munkájáról fogunk szólni.

Bizottsági ülésekre általában évente 2–3-szor kerül sor, de vannak bizottságok, melyek gyakrabban üléseznek. A bizottsági üléseken részben eredeti tudományos előadásokra és azok megvitatására, részben pedig a munkabizottságok tevékenységének elemzésére kerül sor, *bizottságaink tehát egyaránt tekinthetők tudományos fórumoknak és a tudományszervezés műhelyeinek*. A bizottsági ülésekre kutatóhelyeken és gyakran — a Műszaki Kémiai Bizottság esetében csaknem mindig — vegyipari üzemekben kerül sor.

2.3. A hét bizottságnak összesen 37 munkabizottsága működik. A munkabizottságok felsorolását, tagjaiknak számát és megoszlását a 2. sz. melléklet mutatja be. A munkabizottságok csaknem kizárólag eredeti kutatásokról szóló

előadások megvitatásával foglalkoznak. Évente ugyancsak 2—3 alkalommal tartanak ülést, ezek közül egy általában kétnapos, jobbra vidéken sorra kerülő ülészak, melyen számos, a megvitatott témával kapcsolatban álló meghívott is részt vesz. Az elmúlt időszakban a tudományos beszámolók és tervek értékelésére is munkabizottsági üléseken került sor. Közel egy évtizedes szokás, mely ma már csaknem általános gyakorlattá vált, hogy a kandidátusi értekezések előzetes vitájára munkabizottsági üléseken kerül sor. Sőt — noha ezt a vonatkozó rendelet nem írja elő — a tudományok doktora fokozat elnyerésére benyújtandó értekezést is előzetes munkabizottsági üléseken ismertetik a szerzők. A munkabizottsági üléseken általában élénk, színvonalas, kötetlen, őszinte tudományos vitákra kerül sor, melyek légköre nem hasonlítható össze az ún. védési viták többségének álmodásával és érdektelenségével.

A bizottsági és a munkabizottsági üléseken elhangzott előadások egy része a bizottsági, ill. munkabizottsági elnökök javaslatára a Kémiai Közleményekben megjelenik.

Számos esetben kerül sor, elsősorban munkabizottsági, olykor bizottsági üléseken is, külföldi előadók előadásaira. Ezek jelentősége nemcsak abban van, hogy egy-egy terület jeles képviselője tart előadást munkájáról, hanem abban is, hogy ez alkalmat ad azon fiatal kutatóknak, akik még nem juthattak külföldre, személyes kapcsolatok kialakítására. Úgy véljük, a 37 munkabizottsággal munkabizottsági hálózatunk teljesnek tekinthető, újabb bizottság létrehozása az erők szétforgácsolására vezetne.

Foglalkozunk esetleges összevonási lehetőségek megvizsgálásával is. Erre már példa is akadt, mert bár munkabizottsági hálózatunk az 1976. évi közgyűlést követően végeredményét tekintve kiszélesedett, két munkabizottság összevonására is sor került.

Helyesnek bizonyult az a kezdeményezés, hogy esetenként két munkabizottság együttesen tartson ülést határterületi kérdések többoldalú megvitatása céljából. Ilyen együttes ülésekre került sor például a Reakciókinetikai és Katalízis-, valamint a Koordinációs Kémiai Munkabizottság esetében. Sőt, arra is volt példa, hogy nem ugyanahhoz a bizottsághoz tartozó munkabizottságok tartottak együttes ülést. Ezekben számos olyan együttműködésre került sor, melyek különben aligha valósultak volna meg. Ezen a téren azonban még sok a tennivaló, mert az ilyen jellegű munka még jobbra ötletszerű és egyéni kezdeményezésen alapul, célszerű lenne ezt, mint erre a Radiokémiai és az Analitikai Kémiai Bizottságok munkabizottságai nyújtanak példát, tervszerűbben végezni.

Egyes munkabizottságok kapcsolatban vannak a Magyar Kémikusok Egyesülete megfelelő bizottságaival és számos esetben került sor közös rendezvényekre, azonban e tekintetben is nagyobb fokú összehangoltságra lenne szükség.

2.4. Az előbbieken jelzett tevékenység mellett esetenként más természetű ülésekre is sor kerül. Így pl. a bizottsági és munkabizottsági tevékenység összehangolására ülést tartottunk valamennyi bizottsági, munkabizottsági elnök és titkár részvételével. E szervezési jellegű megbeszélésnél lényegesen fontosabb az ugyancsak nem szokványos osztályankét, melyet megfelelő előkészítés után egy-egy fontos kérdés megtárgyalására hívunk össze. A százhalombattai aromás ankét ismertetésére ipari kapcsolataink tárgyalásakor térünk vissza.

Bár nem lehetünk teljesen megelégedve az egyes bizottságok, ill. munkabizottságok közötti kapcsolattal, megállapítható, hogy ezek gyakran támaszkodnak egymás munkájára. Példaként említjük, hogy a Szilárdtestfizikai Komplex Bizottság egyik ülésén felvetette a hazai finomvegyszer-gyártás egyes kérdése megvizsgálásának szükségességét. Röviddel ezután az Analitikai Kémiai Bizottság megszervezte a Finomvegyszer Ankétot, mely e fontos kérdést a külkereskedelmi szervek, a felhasználók (kutatás, ipar) és az analitikai kémia szemszögéből vizsgálta meg.

3. A kémiai tudományok helyzete

3.1. A kémiai tudományok helyzetében meghatározó szerepe volt és van a kémiai iparnak. Míg a felszabadulás előtt a kutatás kizárólag egyetemi tanszékeken, ill. egy-két nagyüzem (Egyesült Izzó, Chinoin, Kőbányai Gyógyszerárugyár) kutatólaboratóriumaiban folyt, ma a kémiai iparnak az iparon belül is kiugróan gyors fejlődése következtében a kutatóbázis jelentősen kiszélesedett. Ma az Osztály területén négy akadémiai kutatóintézet működik és ezekkel párhuzamosan mennyiségében és minőségében is jelentősen fejlődött a tanszéki kutatás. A tanszéki kutatásokat az Akadémia hat tanszéki kutatócsoporttal, ill. munkaközösséggel erősíti. Számos kémiai kutatóintézet működik más főhatóságok — elsősorban a Nehézipari Minisztérium — felügyelete alatt. Igen nagy jelentőséget tulajdonítunk kutatásainkban az Osztály által maximálisan támogatott — habár nem elsősorban MTA-gondozású — kiemelt témáknak, így a Biológiai Aktív Vegyületek Kutatásának és a Petrolkémiai Célprogramnak. Az Osztály véleménye szerint a Biológiai Aktív Vegyületek Kutatása vonatkozásában, ezen belül is különösen a gyógyszer- és növényvédőszer-iparban, a kémiai intermedierek gyártásában, ill. a petrolkémiai iparban várható viszonylag rövid átfutási idővel realizálható tudományos eredmények, minthogy e területeken rendelkezünk a legkiegyensúlyozottabb anyagi és szellemi bázissal.

Természetesen kívánatos mindazon kutatási területek további művelése, melyekben az országnak kutatási hagyományai, neves iskolái vannak, valamint az olyan új témák megindítása, melyek a nemzetközi tudományos élethez való

felzárkózásunkhoz igényeltetnének. Ezeket — nem a teljesség igényével — a 3.2. alpontjaiban soroljuk fel.

3.2. A kémiai kutatások jelenlegi állapotáról a Kémiai Közlemények 47. kötetének 1—2. száma ad áttekintést. A több mint 300 oldalas kötetből kitűnik, hogy valamennyi területen intenzív és eredményes kutatómunka folyik és számos jelentős, nemzetközileg is számon tartott, Állami-díjjal is elismert eredmény született, de az is megállapítható, hogy átütő jelentőségű felfedezésre a közelmúltban nem került sor.

A különböző területeken elért eredményeket a beszámolóban — épp e kötet mellékelése folytán — nem szükséges ismertetni, néhány általános — a teljességre legkevésbé sem törekvő — megállapítás azonban helyénvalónak látszik.

3.2.1. Hazánkban jelentős analitikai iskolák működtek, és részben ezért, részben pedig az analitikai kutatások iránt megmutatkozó sokoldalú igény miatt igen intenzív kutatások folynak és az elért eredmények ma is nemzetközi elismerésnek örvendenek. Ezen a téren különösen jelentősek a különböző optikai és elektroanalitikai, valamint termo- és radioanalitikai vizsgálatok.

3.2.2. Egy-egy kiemelkedő jelentőségű kutató munkája nyomán a fizikai kémia területén korábban is születtek jelentős eredmények, e téren azonban valóban ugrásszerű a fejlődés. Különösen a reakciókinetikai és katalíziskutatások, az oldatokban lejátszódó egyensúlyi folyamatok, a nem-egyensúlyi termodinamika, az anyagszerkezet, a kolloidika és az adszorpció területén folynak jelenleg is igen széles körű és eredményes kutatások. A nagy hagyományokkal rendelkező elektrokémiai kutatások lehetőségei különféle objektív és szubjektív okok folytán az utóbbi időben sajnálatos módon korlátozódtak; kívánatos lenne az akadályok elhárításával e kutatások újabb kibontakozását biztosítani.

3.2.3. A makromolekuláris kutatásoknak korábban nem volt hazánkban kutatóbázisa; a műanyagipar fejlődése önmagában is szükségessé tette az e téren folyó alap kutatásokat, amelyek több kutatóintézetben és tanszéken is igen eredményesen folynak. Jelentős szerepe volt e fejlődésben annak a prognosztikai tanulmánynak, melyet a Makromolekuláris Kémiai Bizottság készített s melynek ajánlásai — az elnökség jóváhagyásával és a NIM jelentős támogatásával — a további fejlődést meghatározták.

3.2.4. A felszabadulás előtt is voltak nemzetközi jelentőségű technológiai eredményeink, azonban a kémiai technológiának, mint önálló tudománynak, a művelése csak a felszabadulás után kezdődött és új lendületet nyert az MTA Műszaki Kémiai Kutatóintézetének megalapításával. A műszaki kémiai kutatások elmélyülése szükségszerű következménye a vegyipar rendkívüli, az általános ipari fejlődés átlagát lényegesen meghaladó fejlődésének és megtermékenyítő hatást gyakorolt az egyébként hagyományokra visszatekintő mezőgazdasági kémiai és élelmiszerkémiai kutatásokra is.

3.2.5. Noha az izotópos indikáció felfedezése HEVESY GYÖRGY nevéhez fűződik és a felszabadulás előtt is folyt szűk keretek között ilyen irányú kutatás, igazá-

ban csak az ötvenes évek után vált jelentőssé az e téren folyó hazai radiokémiai kutatómunka. Annál figyelemre méltóbb, hogy jelenleg ilyen természetű kutatások nemcsak akadémiai intézetekben, elsősorban az Izotóp Intézetben, hanem számos tanszéken is folynak.

3.2.6. A szerves kémia területén a felszabadulás előtt is jelentős eredmények születtek, elegendő a világhírű Zemplén- és Zechmeister-iskolára utalni, a felszabadulás után pedig az egyetemi tanszékeken, a kutatóintézetekben folyt rendkívül széles körű kutatómunka. A kutatások gyakran irányultak új, potenciálisan gyógyszerként is alkalmazható vegyületek előállítására. Különösen intenzív és eredményes kutatómunka folyik a peptidek, az alkaloidok és más heterociklusos vegyületek, a szénhidrátok, valamint a szteroidok területén és örömmel nyugtázzhatjuk, hogy a kutatás elég rugalmas ahhoz, hogy a nemzetközi irányzatoknak megfelelő átcsoportosításokat hajtson végre (utalunk itt az utóbbi években létrejött prosztaglandin-, juvenil-hormon- és folyadékfázisú fotokémiai kutatások megindítására).

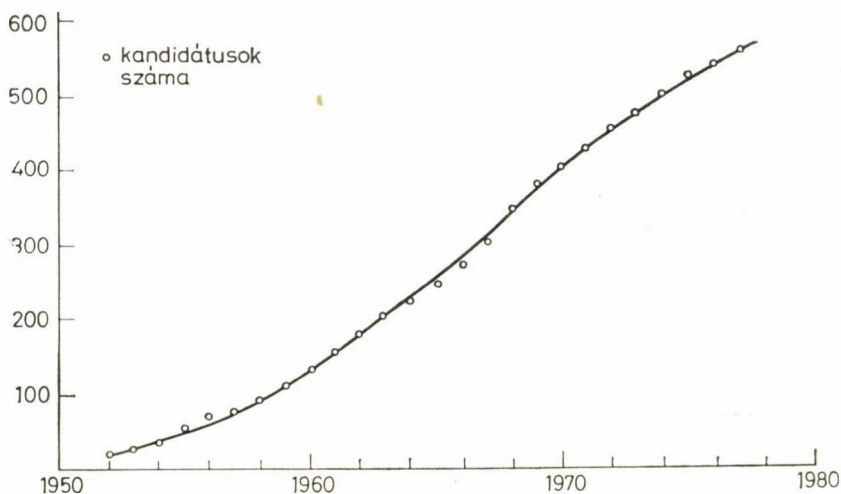
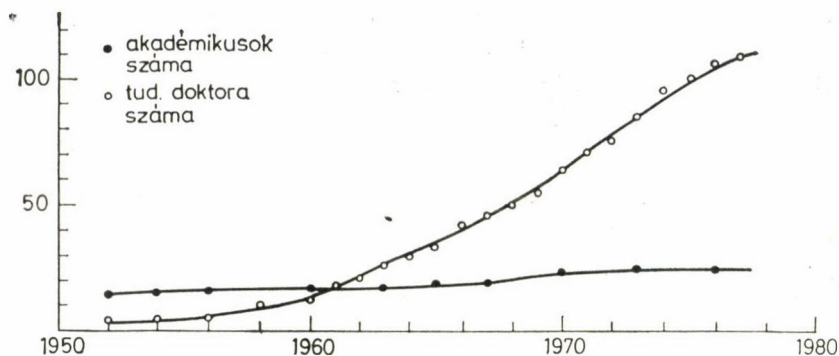
3.2.7. Az élelmiszertudományi kutatások is jelentősen fejlődtek az utóbbi években. Az Élelmiszertudományi Komplex Bizottság évente tíz alkalommal tart tudományos ülést, nagy érdeklődés mellett. A szakosodás e területen is előrehaladt, ezt követte munkabizottsági hálózatunkban a Lipidkémiai és az Élelmiszervehérjekémiai Munkabizottság létrehozatala.

3.3. A hazai kémiai kutatások sokrétű és élénk kapcsolatban vannak a nemzetközi kutatásokkal. Számos területről elfogulatlanul állíthatjuk, hogy a kutatók és a kutatások eredményei belekerültek a nemzetközi tudományos vérkeringésbe. Ezzel kapcsolatban jegyezzük meg, hogy az Osztály tagjai közül hatan más akadémiai tiszteleti tagjai és 32 nemzetközi folyóirat szerkesztőbizottságában 15-en vesznek részt.

A hazai kutatások nemzetközi megbecsülésének egyik jele, hogy számos jelentős nemzetközi tudományos konferencia megrendezésre került sor hazánkban; a rendezés munkájában mindig részt vettek bizottságok, ill. munkabizottságok.

4. Káderhelyzet

Tudományterületünk jellemzője, hogy az Osztály létszámához képest igen nagy a kutatóbázis és a kutatók közül sokan minősítettek. Jelenleg 565 kandidátus és 108 tudományok doktora van területünkön. A tudományosan minősítettek számának alakulását ugyancsak az 1. ábra szemlélteti. Az adatokból nem következik, hogy területünkön megalapozottan lehetne infalódásról beszélni, hiszen az utóbbi időben a növekedés kisebb mérvű, mint korábban. Az 1969 óta kandidátusi fokozatot szerzettek közül még senki nem nyerte el a doktori fokozatot. A tudományos fokozatok értécsökkenésével



I. ábra. A minősítettek számának alakulása az Osztályon

kapcsolatos nézeteknek az az alapja, hogy elvétve előfordul, hogy a tudományos közvélemény megítélése szerint egyesek érdemtelenül jutnak minősítéshez. A különböző bizottságok és munkabizottságok — elsősorban a Fizikai-Kémiai-és Szervetlen Kémiai Bizottság — rendszeresen foglalkozik a szűkebb terület minősítési helyzetének értékelésével és olykor személyre szólóan is felhívja a figyelmet a fokozat megszerzésének időszerűségére.

A tudományos bizottságokban és munkabizottságokban összesen 945 tag van, ezek 80%-a minősített. Munkahelyét tekintve 20%-uk akadémiai állományú, 43%-uk tanszékeken dolgozik, 37%-uk pedig egyéb, zömmel ipari munkahelyen. (A bizottsági tagok 12%-a nő.) Megjegyzendő, hogy a többszörös tagságok miatt, a bizottságokban nem 945, hanem közel 700 személy működik. Lényegesen növekedett az elmúlt időben a viszonylag fiatal tagok

száma. Úgy tűnik, hogy az utánpótlás minden területen és minden szinten biztosítottnak tekinthető. Feladatunk a jövőre nézve az, hogy e nagylétszámú, közel 700 fős apparátust még nagyobb mértékben sikerüljön aktuális problémáink megoldásába bevonni.

5. Az Osztály hazai kapcsolatai

5.1. Kapcsolatok más osztályokkal. Noha más osztályokkal való kapcsolataink lényegében jónak mondhatók, amennyiben mindig készséggel vettünk részt különböző kérdések együttes megtárgyalásában és hasonló készséget tapasztaltunk a többi osztály részéről is, nem lehetünk megelégedve az együttes fellépések gyakoriságát illetően. Az osztályokkal való kapcsolatunk többrétű; egyrészt működnek több osztályhoz tartozó komplex bizottságok, másrészt pedig egy-egy feladattal kapcsolatban keressük az együttműködést. Az utóbbi időben élénkebbé váltak kapcsolataink az Agrártudományok Osztályával és a Biológiai Tudományok Osztályával a növényvédőszer kutatás kérdéseit illetően, a Műszaki Tudományok Osztályával pedig a kémiai áramforrások vonatkozásában. A Matematikai és Fizikai Tudományok Osztályával való kapcsolatra már korábban utaltunk.

5.2. Kapcsolat a Szakigazgatással. Örömmel állapíthatjuk meg, hogy a Szakigazgatással, közelebbről a Természettudományi I. Főosztállyal kapcsolatunk zavartalan és remélhetően egyre inkább fog tartalmi kérdésekkel kapcsolatos munkára, véleményezésre irányulni.

5.3. A Tudományos Minősítő Bizottsággal való kapcsolatunk folyamatos és zavartalan. A doktori fokozatok és a bírálókat színvonalának emelése érdekében a TMB-vel egyetértésben elhatároztuk, hogy a jövőben a doktori értekezések vitáiról rövid, de értékelő közlés jelenik meg a Kémiai Közleményekben.

A doktori kérelmek elbírálásakor ritkán mutatkozik különbség az Osztály véleménye és a TMB döntése között. Az Osztály véleményét mindig kikérték és figyelembe vették az aspiráns pályázati témák kiírásakor. Hasonlóképpen az Osztály véleményének figyelembevételével történik meg az illetékes szakbizottságok összeállítása is.

5.4. A különböző minisztériumokkal való kapcsolatunk általában jónak mondható. Tanácskozó tagjaink között van a NIM és az OM egy-egy magas beosztású munkatársa is.

A NIM felkérésére rendeztük meg az igen sikeres Aromás Ankétot, melynek ajánlásait az Osztály megtárgyalta és a minisztériumhoz továbbította. A minisztérium visszajelzései szerint az ankét ajánlásait a további fejlesztési és iparpolitikai intézkedésekben messzemenően felhasználják. Ugyancsak a NIM felkérésére foglalkozunk a növényvédőszer-gyártás kérdéseivel és javaslatot teszünk egy osztályközi komplex bizottság összehívására.

Az OM-mel való kapcsolatunk rendszeres ugyan, de testületi szinten jelenleg csak az egyetemi tanári és docensi pályázatokkal kapcsolatos véleményadásra, valamint a kutatóhelyek középtávú kutatási terveinek és beszámolóinak — meglehetősen formális — értékelésére korlátozódik. A minisztériummal egyetértésben tervezzük, hogy a jövőben rendszeresen tartunk osztályüléseket egy-egy egyetemen, hogy az ott folyó kémiai kutatásokról és képzésről az Osztálynak közelebbi tapasztalata, nagyobb áttekintése legyen.

A MÉM-mel való kapcsolatunk kiépítésében az Agrártudományok Osztálya volt segítségünkre és a tárgyalások alapján tervezzük, hogy a két osztály együttesen vizsgál meg több fontos kérdést (az agráregyetemek és a tudományegyetemek kémiai tanszékei közötti együttműködés lehetőségeinek vizsgálata, megfelelő szakemberek képzése érdekében; a mikroelem kérdés tanulmányozása stb.).

5.5. Az Országos Műszaki Fejlesztési Bizottsággal szerződésben rögzítettük együttműködésünk főbb elveit. Ez a szerződés volt egyébként az első, mely az Akadémia elnöksége és az OMFB között 1972-ben kötött megállapodást követte és egy adott tudományterületre konkretizálta. Reméljük, hogy ez jelentősen hozzá fog járulni az Osztály és bizottságaiban rejlő tudományos érték ésszerű felhasználásához és különösen a népgazdasági szempontból is fontos kutatási feladatok kitűzéséhez és megoldásához. Eddig is sok esetben véleményeztünk OMFB-tanulmányokat. A korábbi ügymenet azonban jóformán lehetetlenné tette, hogy az Osztály véleménye a döntés hozatala előtt rendelkezésre álljon. A jövőben egy-egy illetékes munkabizottság feladata lesz, hogy tanulmányt dolgozzon ki az OMFB számára; megjegyzendő azonban, hogy ez a munka csak kevés számú munkabizottságot érint és nem csökkentheti az érdekelt munkabizottságok egyéb irányú tevékenységét.

5.6. A Magyar Kémikusok Egyesületével kapcsolatunk jó, az MKE elnöke az Osztály tanácskozó tagja, az Egyesület Elnökségében több akadémikus működik tevékenyen, több egyesületi bizottságnak akadémikus a vezetője, az Osztály véleményét fontos kérdésekben többször is kikérték és figyelembe vették.

5.7. Ipari kapcsolatok. Az Osztály az Országos Távlati Tudományos Kutatási Terv célprogramjai és főirányai keretében folyó legfontosabb kutatási kérdésekkel behatóan foglalkozik. Tevékenysége nyomán ezeknek a kutatásoknak színvonala folyamatosan emelkedik az Akadémián belüli, de azon kívüli kutatóhelyeken is.

A bizottságokban és munkabizottságokban jelentős létszámban — összességében 37%-ban — működnek ipari kutatóintézetek és üzemek munkatársai. Az ipari kapcsolatok fejlesztését szolgálja, hogy számos alkalommal került sor bizottsági, munkabizottsági ülésekre üzemekben. A százhalombattai ankét is, de más tapasztalatunk is azt mutatja, hogy az iparban dolgozó kollégák nagy szakértelemmel foglalkoznak különböző tudományos kérdésekkel, és egyben igénylik azt a támogatást, amit a munkabizottságoktól, az Akadémiától kaphatnak. Ugyanakkor természetesen az Osztály is igényli az ipar érdeklődését

a tudományos munka iránt és nagyra értékeli azt, hogy utóbbi támaszkodni óhajt az Osztályra problémáinak megoldásában. A vegyipar rendkívüli mértékű fejlődése azzal jellemezhető, hogy az elmúlt 25 év során termelési értéke mintegy ötvenszeresére növekedett. A fejlődés tudományos bázisának kialakításában az Osztály jelentős szerepet játszott. Az Osztály továbbra is igényli, hogy a vegyipar fejlesztésének tudományos vonatkozásában véleményére támaszkodjanak és bizottságain keresztül képes a hazai kutatóbázist a kívánt területek felé irányítani. Az Osztály megalakulása óta foglalkozott a népgazdaság igényeivel és olykor az Akadémián belül még a praktikizmus vádjával is illették. Az Akadémia és az ipar közötti közvetlen kapcsolat természetesen elsősorban az akadémiai intézetek és az ipar közötti kapcsolatban jelentkezhet. Az Osztály álláspontja meglehetősen egységes abban, hogy a kutatóknak — az alapkutatásokkal foglalkozóknak is — meg kell fontolniuk a gyakorlat felvetette igényeket, problémákat. A kémia egész fejlődése példázza ennek az alkotó kapcsolatnak a jelentőségét.

Hibás a gyakorlatnak és a tudományos kutatásnak a szembeállítás. A döntő kérdés a kutatási eredmények minősége. A magas színvonalú kutatások előbb vagy utóbb a gyakorlat számára is érdekesek, felhasználhatók lesznek, a gyakorlat által felvetett problémák tudományos igényű vizsgálata pedig megtermékenyítőleg hat az alapkutatásokra. Az ipari kutatások tekintetében inkább az tűnik veszélyesnek, hogy a kutatók, ill. kutatóhelyek egy része a könnyebb ellenállás irányában és kevésbé igényesen dolgozik és témaválasztását olykor az intézmény anyagi érdeke és nem a népgazdasági érdek motiválja. A KK-(KMB)-rendszer nélkül ma már sem a kutatóintézetek, sem a tanszékek nem dolgozhatnak eredményesen, az e csatornákon befolyó jövedelmek nélkül ugyanis nem lenne fenntartható a korszerű kutatás, ill. oktatás. A szerződéses munkák rendszere lényegében bevált, a megbízások többsége hosszútávú s így jól tervezhető kutatást eredményez.

Itt említjük meg, hogy a gyakorlati célkitűzésű kutatások eredményességének tekintetében valamelyest a találmányi bejelentések számára és a hasznosításra kerülő szabadalmak számára is lehet támaszkodni. Az elmúlt 10 évben 109 találmányi bejelentésre került sor az akadémiai intézetek és akadémiai támogatású kutatócsoportok részéről. Ezek közül 91-re adtak szabadalmat. E szabadalmakból belső felhasználásra került 23, a termelésben licencia útján 32 szabadalmat értékesítettek (35%), ami az országos átlagnál (20–25%) jóval nagyobb és az Akadémián belül is meglehetősen jónak mondható. A kifizetett licencia-díj 10,5 millió forint, ami kb. 200 millió termelési értéknek felel meg. Ezek az adatok azonban a valóságosnál jóval kisebb szabadalmi tevékenységet tükröznek. Ugyanis az akadémikusok, ill. akadémiai állományú dolgozók szabadalmainak túlnyomó része eleve társintézetek, ill. vállalatok tulajdonában van és ez fokozottan érvényes a megvalósított szabadalmakra. [Ilyen pl. az Alkaloidkémiai Tanszéki Kutatócsoportnak a Kőbányai Gyógyszerárugyárban

1. táblázat

A bizottságok és munkabizottságok személyi összetétele

Bizottság	Tagok száma	Tagok megoszlása munkahely szerint			Tagok megoszlása minősítés szerint			
		Kutatóhely			akadé- mikus	tud. doktora	kandi- dátus	nem minősít- ett
		akadé- miai	egyetem- i	ipari				
1. Analitikai Kémiai Bizottság	24	2	19	3	2	7	15	—
Automatikus Elemzés Munkabiz.	10	4	3	3	—	2	5	3
Elektroanalitikai Munkabiz.	22	4	5	13	—	3	12	7
Kromatográfiai Munkabiz.	23	3	8	12	—	3	8	12
Radioanalitikai Munkabiz.	21	7	9	5	—	1	13	7
Spektrokémiai Munkabiz.	21	2	13	6	—	4	14	3
Szerves- és Gyógyszeranal. Munkabiz.	29	2	15	12	—	5	20	4
Termoanalitikai Munkabiz.	16	4	6	6	1	2	13	1
2. Fizikai Kémiai és Szervetlen Kémiai Bizottság	23	8	14	1	7	14	2	—
Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabiz.	17	8	7	2	—	7	8	2
Elektrokémiai Munkabiz.	20	2	12	6	—	8	9	3
Kolloidkémiai Munkabiz.	31	3	16	12	1	7	16	7
Koordinációs Kémiai Munkabiz. Reaktorkinetikai és Katalízis Munkabiz.	21	3	16	2	1	7	13	—
Szilárdtestkémiai Munkabiz.	20	9	7	4	5	5	8	2
Szilárdtestkémiai Munkabiz.	25	9	6	10	1	6	11	7
Kovalens Szervetlen Vegyületek Munkabiz.	20	7	13	—	1	2	14	3
3. Makromolekuláris Kémiai Bizottság	17	3	6	8	3	7	7	—
Műanyagfizikai Munkabiz.	24	2	7	15	—	1	11	12
Műanyagkémiai Munkabiz.	33	10	7	16	1	—	24	8
Természetes Polimerek Munkabiz.	20	2	12	6	—	7	11	2
4. Műszaki Kémiai Bizottság	32	6	14	12	7	10	9	6
Biomérnöki Munkabizottság	30	2	11	17	3	3	14	10
Kémiai Technológiai és Vegyi Környezetvédelmi Munkabiz.	22	1	9	12	—	5	8	9
Kőolaj- és Petrolkémiai Munkabiz.	19	3	4	12	1	1	13	4
Szilikátkémiai Munkabiz.	23	—	13	10	—	3	15	5
Vegyipari Gépészeti Munkabiz.	24	2	5	17	—	2	15	7
Vegyipari Műveleti Munkabiz.	30	8	14	8	1	4	19	6
Vegyipari Rendszertechnikai Munkabiz.	26	7	14	5	1	3	13	9
5. Radiokémiai Bizottság	23	10	8	5	2	10	10	1
Izotópalkalmazási Munkabiz.	11	5	5	1	—	2	9	—
Izotóptechnikai Munkabiz.	12	4	5	3	—	1	6	5
Sugárhatáskémiai Munkabiz.	10	5	1	4	—	2	8	—

A bizottságok és munkabizottságok személyi összetétele (folytatás)

Bizottság	Tagok száma	Tagok megoszlása munkahely szerint			Tagok megoszlása minősítés szerint			
		Kutatóhely			akadémikus	tud. doktora	kandidátus	nem minősített
		akadémiai	egyetemi	ipari				
6. Szerves Kémiai Bizottság	29	8	14	7	10	11	7	1
Alkaloidkémiai Munkabiz.	28	1	14	13	2	4	13	9
Bioorganikus Kémiai Munkabiz.	26	9	11	6	2	8	11	5
Elméleti Szerves Kémiai Munkabiz.	22	10	8	4	1	8	12	1
Flavonoidkémiai Munkabiz.	18	3	10	5	2	—	9	7
Heterociklusos Kémiai Munkabiz.	18	5	8	5	1	4	11	2
Szénhidrátkémiai Munkabiz.	14	7	5	2	3	8	3	—
Peptidkémiai Munkabiz.	17	6	3	8	1	4	8	4
Szteroidkémiai Munkabiz.	21	—	11	10	1	6	7	7
7. Élelmiszertudományi Komplex Bizottság	27	—	7	20	2	6	16	3
Fehérjekémiai Munkabiz.	10	—	5	5	—	2	4	4
Lipidkémiai Munkabiz.	16	2	4	10	1	3	11	1

megvalósított Vinkamin szintézise (nyolc szabadalom; az 1977. évi termelési érték kb. 60 millió Ft), a Műszaki Analitikai Kémiai Tanszéki Kutatócsoportnak műszerkonstrukcióból eredményezett évi 250 millió Ft termelési értéke, stb.]

6. Az Osztály nemzetközi kapcsolatai

Az Osztály közvetlen és közvetett nemzetközi kapcsolatai meglehetősen sokrétűek. A meghívások keretében sikerült a nemzetközileg legtekintélyesebb tudósokat hazai előadások tartására megnyerni és nagyszámú előadásra került sor külföldi előadók részéről a különböző bizottsági és munkabizottsági üléseken is. Sajnos, meghívási lehetőségeink szűkösek, ezért fokozottan törekedtünk arra, hogy a más szervek meghívása alapján Magyarországon tartózkodó jelentős kutatók bizottsági üléseken való szereplését biztosítsuk.

Az Osztály minden alkalommal körültekintően véleményezte a külföldi kiutazási kérelmeket, de fel kell hívnunk a figyelmet arra, hogy a mai rendkívül élénk nemzetközi tudományos életben, amikor területünkön több mint 700 tudományosan minősített kutató dolgozik, a konferenciákon való megfelelő magyar részvétel nem biztosítható. A devizás nehézségek különösen a fiatal kutatókat sújtják, akik nehezen tudnak nemzetközi tapasztalatra szert tenni. A legutóbbi időben a kiutazások anyagi nehézségei tovább súlyosbodtak. Cél-szerű lenne, ha a külföldi utazásokkal kapcsolatos jelentések elkészítésére és azok elbírálására nagyobb gondot fordítanának és minden jelentésről visszajelzés érkeznek.

Az Osztály és bizottságai rendszeresen működnek közre jelentősebb nemzetközi részvételű konferenciák, szimpóziumok rendezésében. E munka során általában szorosan együttműködünk a Magyar Kémikusok Egyesületével.

A legutóbbi időben a következő jelentősebb rendezvényekre került sor: Euranalysis II. 1975.

Colloid and Surface Chemistry Conf. 1975.

Kromatográfiás Duna Konferencia 1976.

Ionszelektív Elektródok 1977.

V. Magyar Bioflavonoid Szimpózium 1977.

Most folynak az előkészületek az ISE soron következő kongresszusának, a Coulometriás Szimpóziumnak és a IUPAC 1.4.1. albizottsága ülésének megrendezésére.

Az Osztály a következő nemzetközi tudományos szervezeteknek tagja:

International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC),

The Combustion Institute,

International Society of Electrochemistry (ISE),

International Congress on Catalysis (ICC),

International Corrosion Council (ICC),

International Association on Water Pollution Research.

Az Osztály Nemzeti Bizottságai a következő szervezetek keretein belül dolgoznak:

International Union of Pure and Applied Chemistry,

International Society of Electrochemistry,

The Combustion Institute.

A közelmúltig az Osztály gondozásában volt a World Petroleum Congresses hazai nemzeti bizottsága is, de az illetékesek egyetértő elhatározása folytán ez átkerült a NIM kötelékébe. Megemlítjük, hogy ez volt az első nemzeti bizottság, mely sikeresen működött közre nemcsak a hazai szakembereknek a nemzetközi tudományos élet vérkeringésébe való bekapcsolásában, hanem a szocialista és a tőkés országok szakemberei közötti tudományos kapcsolatok kialakítását is szolgálta.

A IUPAC-ban két évtizede újult meg tagságunk. Sajnos, hosszú ideig rendkívül kevés választott magyar tagja volt a különböző IUPAC-bizottságoknak és még a nemzeti képviselők megbízásának lehetőségével sem éltünk mindig megfelelően. Az utóbbi időben, különösen az 1975-ös madridi konferencia óta, jelentősen megnövekedett a választott tagok száma és ami még fontosabb, a magyar tagok fontos IUPAC-projektek kimunkálásában vesznek részt. Célszerű lenne a jövőben tervszerűen megvizsgálni a nemzeti képviselők kiküldetését a IUPAC egyes bizottságaiba, mert ez azt is eredményezné, hogy a bizottsági munkában intenzíven részt vevő nemzeti képviselőket a bizottságok tagként választanák meg. Ez természetesen feltételezi, hogy mód legyen a javaslatba hozott személyeknek a IUPAC-rendezvényen való részvételére. A IUPAC-

tevékenységgel kapcsolatos az a rendkívüli munka is, mely a magyar kémiai helyesírás és elnevezés rendszeres feldolgozására irányult s melynek eredményeként a vonatkozó szabályzat 3 vaskos kötetben jelent meg.

A jövő év folyamán az egyik IUPAC-munkabizottság — akadémiai meghívásra — Magyarországon tartja ülését.

Megfelelő intenzitással működik a The Combustion Institute és az International Society of Electrochemistry magyar nemzeti bizottsága is. Az előbbi ülésein tudományos beszámolók is elhangzanak, az utóbbi pedig most a soron következő ISE-konferencia előkészítésével van elfoglalva.

A különböző bi- és multilaterális egyezmények gondozásában az Osztálynak csak közvetve van szerepe, mert az ezekkel járó együttműködést — helyesen — a témához legközelebb álló akadémiai kutatóhelyekre telepítették. Mivel a szocialista akadémiák közötti fontos tudományos feladatok megoldásában való együttműködésnek igen nagy jelentőséget tulajdonítunk, célszerű lenne, folytatott kutatásokról való beszámolók. Ezzel kapcsolatban jegyezzük meg, hogy kisebb nemzetközi részvételű tudományos megbeszélések rendezésével kapcsolatban nehézkesebbek vagyunk, mint a többi szocialista akadémia. Különösen a csak szocialista országokból való részvétel esetén lenne célszerű növelni a lehetőségeket a korlátozott részvételű megbeszélések megrendezésére.

7. Könyv- és folyóirat-kiadás

A felszabadulás előtt kémiai tárgyú könyvkiadás alig volt Magyarországon, ez lényegében a Természettudományi Társulat könyv- és folyóirat kiadói tevékenységére korlátozódott. Az Akadémiai Kiadó kiadásában negyedszázada rendszeresen jelennek meg magyarul és idegen nyelven monográfiák. Igen sikeresnek bizonyult „A kémiai újabb eredményei” sorozat, melynek 41 kötete jelent meg eddig. A könyvek közül több ismételt kiadásban vagy több nyelven is megjelent és a legtöbb könyv igen elismerő értékelést kapott a hazai és külföldi szaklapokban. Előfordult azonban elmarasztaló bírálat is és az Akadémiai Kiadó magas erkölcsi színvonalát mutatja, hogy kritikai nívódíjban részesítették az egyik, az Akadémiai Kiadó által kiadott munkáról írt elmarasztaló bírálat szerzőjét. Az utóbbi néhány évben megjelent könyvekről számszerűen a következő táblázat ad áttekintést:

	1970/72	1973/75
Monográfia	16	34
Könyvsorozat	13	16
Konferenciakiadvány	7	1
Táblázatok	2	—
Nomenklatúra szab.	1	—

2. táblázat

*Az Akadémiai Kiadó és külföldi kiadók közös gondozásában
1975—1977 között megjelent könyvek*

1975

- | | | |
|---|---|--|
| BRAUN T.—GERSHINI
BUZÁSNE (editor)
DOBOS FARKAS—
GÁBOR—KÁLLAY
(editors) | Extraction Chromatography
Thermal Analysis Vol. 1—3
Electrochemical Tables
Topics in Flavonoid
Chemistry and Biochemistry
Proceedings of the Fourth
Hungarian Bioflavonoid
Symposium, Keszthely, 1973. | Elsevier
Heyden and Son
Elsevier
Elsevier |
| HEDVIG P. | Experimental Quantum Chemistry | Academic Press, New
York |
| LIPTAY GY. (editor)
MÁRTA F.—KALLÓ D.
(editors) | Atlas of Thermoanalytical Curves Vol. 4.
Mechanisms of Hydrocarbon Reactions
(Symposium; 5—7 June 1973. Siófok,
Hungary). | Heyden and Son
Elsevier |
| MÁZOR L. | Analytical Chemistry of Organic Halo-
gen Compounds | Pergamon Press |
| NÉMETH B.
WOLFRAM E. (editor) | Chemical Tables
Proceedings of the International Con-
ference on Colloid and Surface Science
(15—20 Sept. 1975. Budapest). | Hilger
Elsevier |

1976

- | | | |
|--|---|--|
| HARGITTAI I.—HAR-
GITTAI M.
INCZÉDY J. | The Molecular Geometries of Coordina-
tion Compounds in the Vapour Phase
Analytical Applications of Complex
Equilibria | Elsevier
Ellis Horwood |
| LIPTAY GY. (editor)
SZABÓ—KALLÓ D.
(editors)
SZEJTLI J. | Atlas of Thermoanalytical Curves Vol. 5.
Contact Catalysis I—II.

Säurenhydrolyse glykosidischer Bind-
ungen. Einfluss von Struktur und
Reaktionsbedingungen auf die Säure-
spaltung von Glykosiden, Disacchari-
den, Oligo- und Polysacchariden | Heyden and Son
Elsevier
Fachbuchverlag |
| VUKOV K. | Physics and Chemistry of Sugar — Beet
in Sugar Manufacture | Elsevier |

1977

- | | | |
|--|--|---------------------------------------|
| BENEDEK P. | SIMUL—ein Programm für die mathe-
matische Simulation von verfahren-
technischen Systemen | Akademie Verlag |
| PRESENIUS (editor) | Reviews on Analytical Chemistry pre-
sented at the Euroanalysis Conference
II. held in Budapest, Hungary 25—30
August, 1975. | Masson et Cie |
| FARKAS—GÁBOR—
KÁLLAY (editors) | Flavonoids and Bioflavonoids Current
Research Trends Proceedings of the
Fifth Hungarian Bioflavonoid Sym-
posium Mátrafüred, Hungary, May
25—27, 1977. | Elsevier |
| GÖRÖG S.—SZÁSZ K.
HEDVIG P.
SOLYMOSSI F. | Analysis of Steroid Hormone Drugs
Dielectric Spectroscopy of Polymers
Structure and Stability of Salts of Halo-
gen Oxyacids in the Solid Phase | Elsevier
Adam Hilger Ltd.
Wiley |

Az évi osztálykeret 170 ív, de ténylegesen több íven jelenik meg kémiai szakkönyv, így 1977-ben csaknem 500 íven. (Ennek fele kiadói ívkereten.)

Az Osztálynak két folyóirata van.

A Kémiai Közlemények évenként 60 ív terjedelemben jelenik meg és hazai és külföldi szerzők magas színvonalú összefoglaló jellegű közleményeit, valamint bizottsági üléseken elhangzott jelentéseket és előadásokat közöl. Ezen kívül ismertetést ad a bizottsági tevékenységről, valamint a jelentősebb nemzetközi konferenciákról. Könyvbírálatok és „Az Osztály hírei” rovat egészíti ki a lap anyagát.

Az *Acta Chimica Hungarica* az Osztály idegen nyelvű folyóirata, évenként 108 ív terjedelemben jelenik meg. Az *Acta* megindításának az volt a célja, hogy publikálási lehetőséget biztosítson a jelentős magyar kémiai eredményeknek és a magyar kémiai tudomány reprezentatív kémiai folyóirata legyen. Ilyen című és a Magyar Tudományos Akadémia kiadásában megjelenő folyóirattól joggal várjuk el, hogy valóban reprezentálja a magyar kémiai tudományt. Sajnos, ez nincs így. Ennek okai összetettek. Illúzióknak bizonyultak azok az elképzelések, hogy az *Acta* nagy publicitású folyóirattá válik. A szerzők — ha tehetik — jelentősebbnek ítélt közleményeiket inkább ismeretebb és szakosított nemzetközi folyóiratokban közlik. (Ezzel kapcsolatban hívjuk fel a figyelmet arra, hogy a külföldi közlést szabályozó akadémiai, ill. minisztériumi rendeleteket célszerű lenne felülvizsgálni, hiszen azok már közel másfél évtizedesek, és ez idő alatt jelentős változások következtek be a nemzetközi publikációs lehetőségekben és a szakfolyóiratok rendszerében.)

Sajnálatosan hosszú a közleményeknek a beküldéstől számított megjelenési ideje, aminek egyik, de csak egyik oka a nyomdai átfutás lassúsága. Csökkent az *Acta* színvonala néhány fejlődő ország már hazájában sem élvonalba tartozó kutatóinak olthatatlan közlési vágya miatt. Bár e tekintetben az igen igényes lektori munka folytán az utóbbi időben lényeges javulás következett be, az *Acta* helyzetét célszerű lenne felülvizsgálni és olyan megoldást találni, amely lehetővé teszi az Akadémiát reprezentáló és elegendően nagy publicitású folyóirat megjelenését.

Színvonal és publicitás tekintetében egyaránt lényegesen kedvezőbb a helyzet öt másik folyóirat esetében, melyek ugyan nem az Osztály folyóiratai, de amelyek az Akadémiai Kiadó gondozásában jelennek meg és amelyek megindításában és szerkesztési munkálataiban az Osztálynak, ill. a különböző bizottságoknak lényeges szerep tulajdonítható. Ezek a következők:

Journal of Radioanalytical Chemistry,
Radiochemical and Radioanalytical Letters,
Journal of Thermoanalysis,
Reaction Kinetics and Catalysis Letters,
Acta Alimentaria.

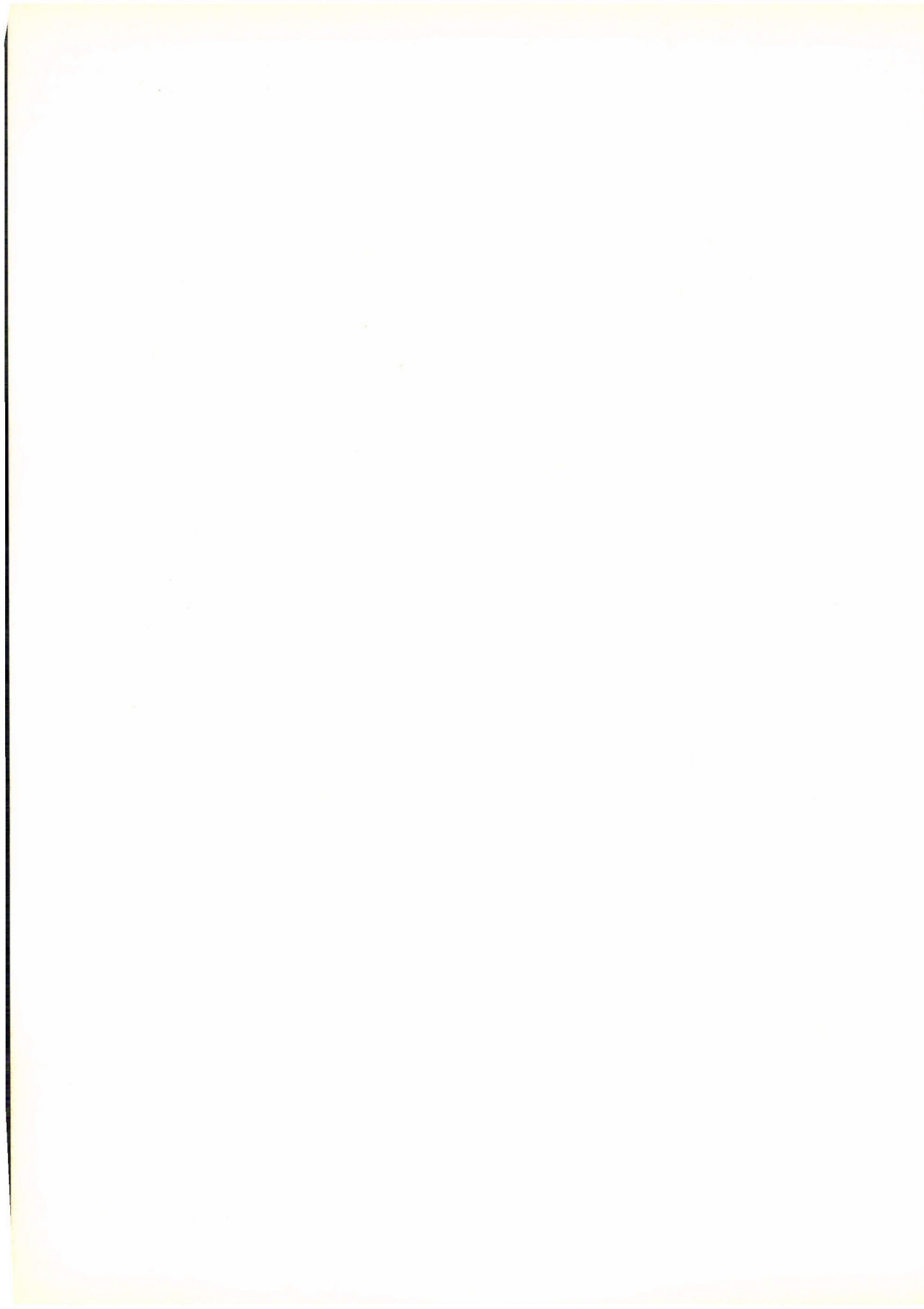
A Current Comments értékelése alapján a Journal of Radioanalytical Chemistry tekinthető jelenleg a legtekintélyesebb és legismertebb hazai kiadású kémiai folyóiratnak.

8. Az Osztály kapcsolata oktatási rendszerünkkel

A tudományterületen folyó oktatómunkát közvetlenül befolyásolja az a tény, hogy bizottsági hálózatunk tagjainak jelentős része az egyetemi oktatással közvetlenül kapcsolatban van. Az Osztály tagjai részt vettek a felsőoktatási helyzet megvizsgálásában és a reformok kidolgozásában. Az Osztály foglalkozott a vegyészmérnökképzéssel. Alkalmi és állandó bizottságokban foglalkoztak a különböző szintű szakember-továbbképzéssel. Vannak területek, ahol az utánpótlás kérdése csak posztgraduális képzéssel oldható meg. Ezek szervezésével az Osztály egyetértett.

Az Osztály eddig nem tudott megfelelő befolyást gyakorolni az alsó- és középfokú kémiai oktatás területére, mely alapvetően fontos a jövő szakembereinek képzése szempontjából.

Minthogy a szakemberképzés minőségének és volumenének helyes megállapítását és annak a gyakorlatba való átültetését az Osztály igen nagy horderejű kérdésnek tartja, a közeljövőben külön osztályülésein kíván ezzel foglalkozni és ajánlásait az Elnökség felé továbbítani fogja.



ÚJABB EREDMÉNYEK A KARBOSZILÁNOK ÉS SZILILFOSZFÁNOK KÉMIAJA TERÜLETÉN*

GERHARD FRITZ

(*Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe, Karlsruhe, BRD*)

Érkezett 1977. szeptember 30-án

Vizsgálataink során abból indultunk ki, hogy az SiH_4 400 °C feletti hőmérsékleten szilícium és hidrogén keletkezése közben bomlik és a bomlás különböző gyökök (pl. SiH_3-) átmeneti keletkezése útján valósul meg. Kutatásaink során elsősorban azt akartuk megállapítani, hogy a termikusan keletkező gyökök képesek-e újabb reakciókra és egyesülésük útján kialakulnak-e új vegyületek, vagy a gyökök bomlása annyira gyors, hogy ilyen lehetőségek eleve kizártak. Kísérleteink során a szilánt és foszfint tartalmazó gázelegyet olyan hőmérsékletre hevítettünk, amelyen az SiH_4 már számottevő mértékben bomlik, de a PH_3 bomlása még elhanyagolható mértékű. A kísérletek az $\text{H}_3\text{Si}-\text{PH}_2$ felfedezéséhez vezettek [1], amelynek képződése az alábbi egyenletek alapján értelmezhető:



A $\text{H}_3\text{Si}-\text{PH}_2$ birtokában kezdtük el a szililfoszfánok kémiai sajátosságainak tanulmányozását.

A $\text{H}_3\text{Si}-\text{PH}_2$ képződéséhez hasonló mechanizmussal, de az átmenetileg képződő szilil-gyök egyéb vegyületekkel történő reagáltatásával különféle szilíciumtartalmú elemorganikus vegyületeket állítottunk elő. Ezt a lehetőséget használtuk fel például az Si—C kötések kialakítására is, amelynek érdekében az SiH_4 és C_2H_4 elegyét 450°C-ra melegítettük. Ekkor a párhuzamosan végbemenő reakciók következtében egy bonyolult, máig sem teljesen tisztázott összetételű termékkeveréket kapunk, amelyről azonban biztosan megállapítható, hogy

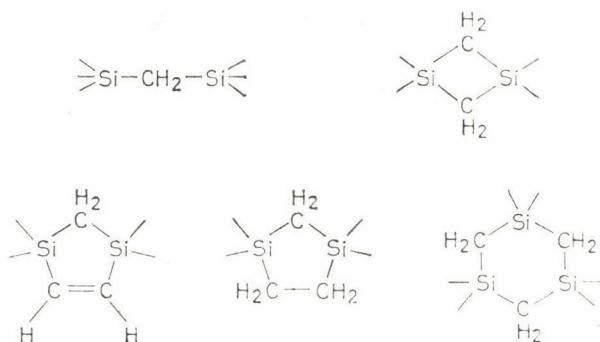
*A Kovalens Szervetlen Vegyületek Munkabizottság 1977. szeptember 30-i ülésén tartott előadás nyomán.

gyökös mechanizmussal jön létre és nem az etilén kettőskötésén bekövetkező addícióval [2].

Mivel az SiH_4 -ből kiinduló átalakítások nem voltak problémamentesek, ezért további kísérleteink céljára olyan szilíciumvegyületet kerestünk, amely kevésbé érzékeny. Választásunk az SiMe_4 -re ($\text{Me} = \text{CH}_3$) esett, amelyről a korábbi kinetikai vizsgálatokból ismert, hogy pirolízise gyökös mechanizmus szerint megy végbe, és a primer bomlástermék az SiMe_3 -gyök [3]. Várhatóan az SiMe_4 -ből keletkező szililgyökök is további reakciókban vesznek részt. Eredményeink szerint az SiMe_4 bomlástermékei önmagukban is nagyon sokféle vegyület képződését teszik lehetővé. Ezzel kezdődtek a tetrametil-szilán pirolízisével kapcsolatos kutatásaink.

Ha a SiMe_4 700 °C hőmérsékleten bekövetkező pirolízisét úgy hajtjuk végre, hogy az át nem alakult tetrametil-szilánt a keletkező bomlástermékekkel együtt folyamatosan visszavezetjük a reakcióterbe, akkor stabil és kevésbé stabil vegyületek keverékét kapjuk, amelyek csaknem kizárólag $\text{Si}-\text{C}-\text{Si}$ csoportokból épülnek fel. Ezeket a vegyületeket nevezzük karboszilánoknak [4]. A kapott pirolizációs termékek szétválasztása kromatográfiai módszerekkel lehetséges. Egyes, még elpárologtatható vegyületek kromatográfiai elválasztása során további reakciók játszódhatnak le. A könnyen elpárologtatható karboszilánok szerkezetét ma általában már ismerjük, de a magasabb olvadáspontú, bomlás nélkül gőzzé nem alakítható vegyületeké még nem tisztázott.

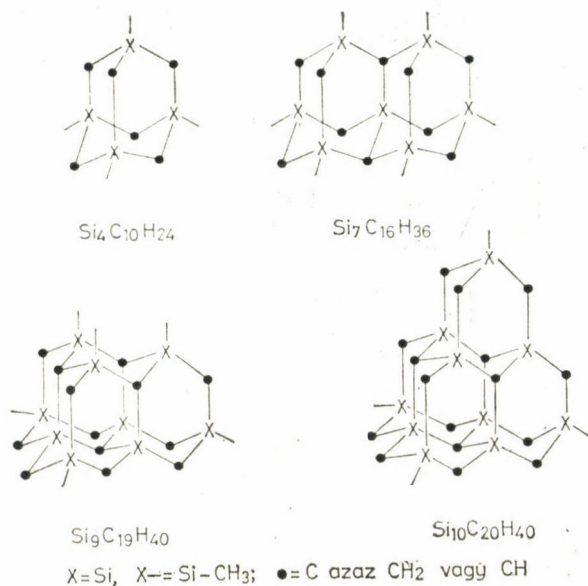
Az SiMe_4 -ből előállítható, legfeljebb három Si-atomot tartalmazó karboszilánok szerkezete a következő molekulavázakra vezethető vissza:



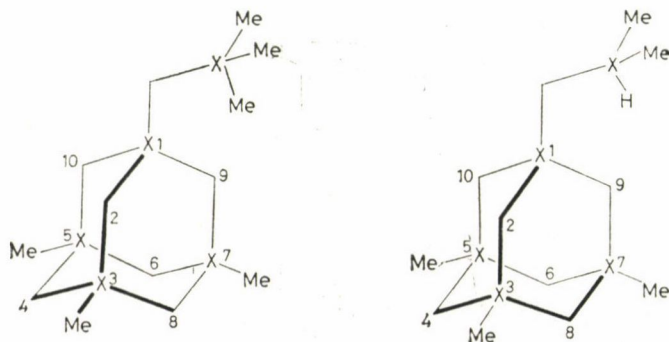
Az Si-atomok szabad vegyértékei általában metilcsoportokhoz, néha azonban hidrogénhez kapcsolódnak. Lineáris felépítésű, három vagy több Si-atomot tartalmazó vegyületek elhanyagolható mennyiségben keletkeznek. Hasonlóképpen a C—C kötést tartalmazó vegyületek mennyisége is jelentéktelen.

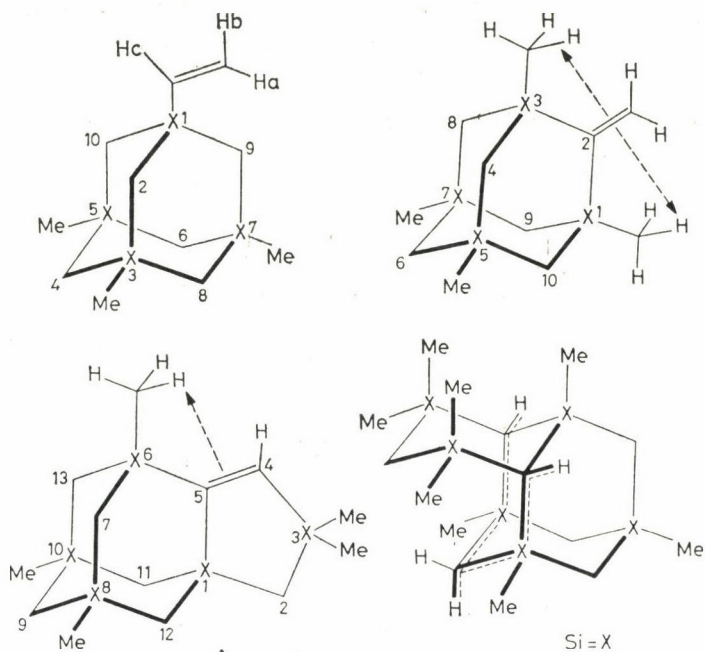
Leggyakoribb az 1,3,5-triszila-ciklohexán és az 1,3,5,7-tetraszila-adamantán alapvázú vegyületek képződése. Az Si-atomokon permetilezett vegyületek mellett Si—H kötésekkel is keletkeznek.

Az 1,3,5,7-adamantánban megfigyelhető felépítési elv a következő vegyületekben is felismerhető [6]:

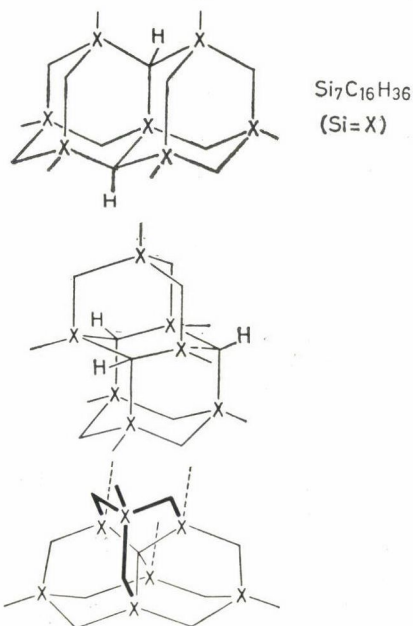


Ezek a molekulavázak a karborund-rács kisebb részleteiként is felfoghatóak, ezért az ilyen szerkezetű vegyületeket karborundánoknak nevezzük [5]. Az adott molekulából a vázban szereplő Si és C atomokon végzett helyettesítésekkel további vegyületek is származtathatók, amelyek főbb típusai a következők:

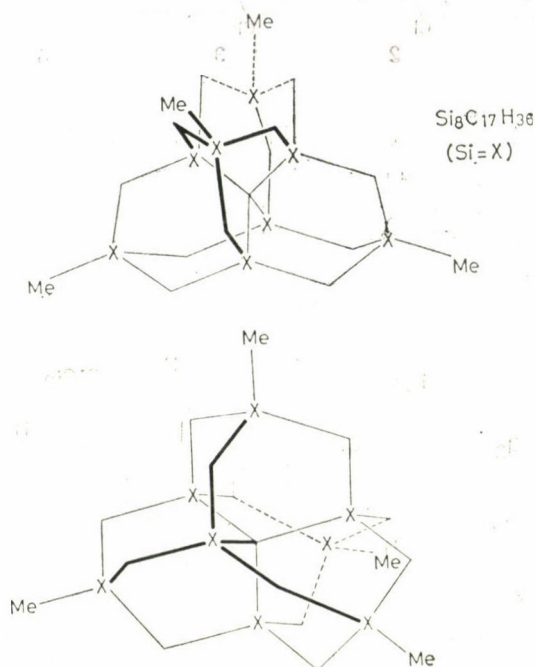




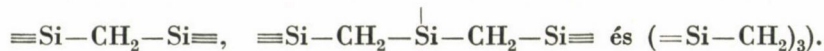
Az Si- és C-atomokat váltakozva tartalmazó hatos gyűrűk szék-konformációja, amely a karborundánokra jellemző szerkezeti egység, nem az egyetlen lehetséges szerkezet. A gyűrűt kád-konformációban tartalmazó vegyületek is léteznek, amint azt az $\text{Si}_7\text{C}_{16}\text{H}_{36}$ következő lehetséges sztereoizomerjei is szemléltetik [7]:



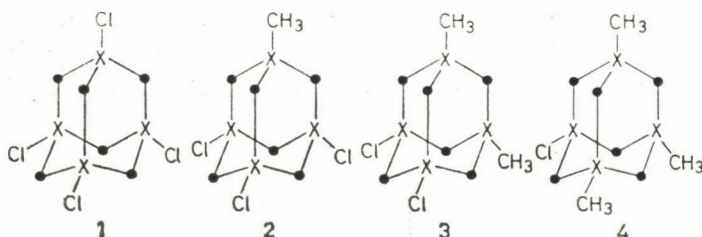
Az Si—C kötésekől felépülő hatos gyűrűket kád-konformációban tartalmazó vegyületek talán legszebb példája a teljesen szimmetrikus felépítésű $\text{Si}_8\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ (ezt a vegyületet szerkezete alapján szilaszkafánként is felfoghatjuk):



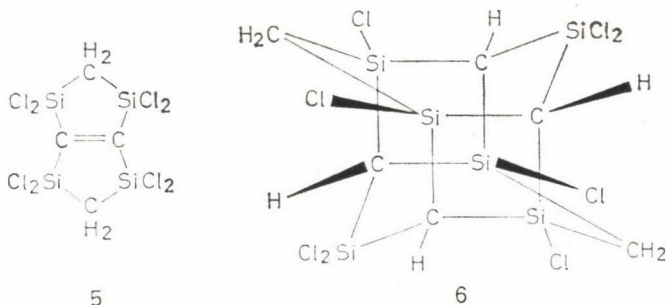
A metilkloszilánokból (Me_3SiCl , Me_2SiCl_2 és MeSiCl_3) képződő karboszilánok szerkezete annál inkább eltér az SiMe_4 -ből keletkező vegyületekétől, minél kevesebb metilcsoport van a kiindulási vegyületben. Az alacsonyabb molekulásúlyú termékek jellemző szerkezeti egységei a következők:



Az Si-atomok szabad vegyértékei itt részben metilcsoportokhoz, részben klórhoz kapcsolódnak. A lehetséges vegyületek közül elsősorban az olyan Si-atomon perklórozott molekulák mint pl. az $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ és az $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$ elsősorban a MeSiCl_3 -ből keletkeznek [8]. Szerkezeti eltérések a több mint három Si-atomot tartalmazó vegyületeknél léphetnek fel. Az Me_3SiCl -ből a következő 1,3,5,7-tetraszila-adamantán vázú vegyületek képződhetnek:

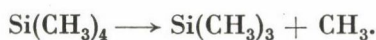


Kimutatható, hogy ezek közül az 1 vegyület keletkezik a legnagyobb mennyiségben [9]. Az Me_2SiCl_2 -ből még hasonló szerkezetű termékek keletkeznek, de már számolni kell az 5 és 6 vegyületek képződésével is. Az MeSiCl_3 pirolízistermékeiben az 1,3,5,7-tetraszila-adamantán vázú vegyületek mennyisége lényegesen lecsökken és helyettük az 5 és 6 vegyületek keletkeznek [10, 11].



A pirolízistermékekben az eddig említett karboszilánok mellett további vegyületek is megtalálhatók, de azok szerkezete még nem teljesen tisztázott.

Az előzőekben leírt típusú vegyületek képződésének mechanizmusa nagyon bonyolult, és arról mind ez ideig csak nagyon kevés konkrétumot sikerült megállapítani. Az azonban bizonyos, hogy a 700 °C hőmérsékleten gázfázisban keletkező sok-sok vegyület mindegyike gyökös mechanizmus szerint képződik. A bomlás első lépésében egy metil-csoport lehasadása következik be:



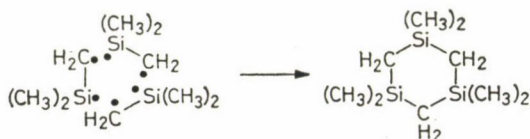
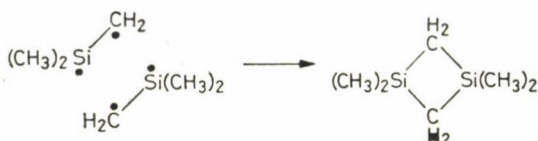
Az Si—C—Si váz kialakulása a következő reakció szerint következhet be:



A váz továbbépülése pedig az eddig említett gyökök egyesülése útján történhet:



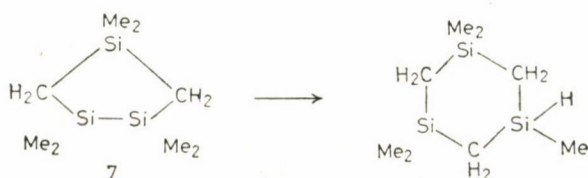
Mindezek alapján még nem érthető az 1,2-diszila-ciklobután és 1,3,5-triszila-ciklohexán típusú gyűrűs vegyületek képződése. Ehhez a következő reakciólépéseket is fel kell tételezni:



Az átmenetileg képződő reakcióképes termékek (gyökök, többszörös Si—C kötést tartalmazó vegyületek) természetéről még kevés adat áll rendelkezésünkre.

Az előzőekben vázoltnál még bonyolultabb mechanizmus szerint képződnek a nagyobb molekulásúlyú termékek. Biztos, hogy ezek olyan, többé-kevésbé állandó közti termékeken keresztül keletkeznek, amelyeket a pirolízis-termékekből izolálni is lehet. Olyan jellegzetes vegyületekről van szó, mint az $(\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$ és az Si-atomokon metilezett 1,3,5,7-tetraszila-admantán származékok, amelyek az 1,2-diszila-ciklobutánból az SiMe_4 pirolízisének körülményei között, illetve annál alacsonyabb hőmérsékleten is keletkeznek.

Feltűnhet, hogy az SiMe_4 pirolízise során Si—Si kötést tartalmazó vegyületek gyakorlatilag nincsenek, ugyanakkor az Si—H kötést tartalmazó 1,3,5-triszila-ciklohexán viszont keletkezik. Ez arra vezethető vissza, hogy az Si—Si kötést tartalmazó és a szilíciumon metilezett vegyületek a pirolízis körülményei között könnyen átrendeződnek, amint azt a 1,3,4-triszila-ciklopentán (7) példája is szemlélteti [12]:



Az átrendeződés kedvező voltát a kötési energiák összevetése (Si—Si: 42 Kcal; Si—C: 70 Kcal) is bizonyítja.

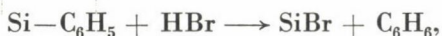
A metilszilánok termikus bomlása során keletkező karboszilánokkal kapcsolatban felmerül a C—C kötések szerepének a kérdése, amellyel pl. a $C_2H_5SiCl_3$ pirolízise során kell számolnunk. A vizsgálatok azt mutatják, hogy a $C_2H_5SiCl_3$ -ból az előzőekhez hasonló körülmények között nem keletkeznek karboszilánok, hanem olyan lineáris, illetve gyűrűs vegyületek képződnek, amelyek egy C—C kötést is tartalmaznak [13]. A $C_2H_5SiCl_3$ pirolízise során is az első lépés az Si—C kötés felhasadása, de ekkor C_2H_5 gyök keletkezik. Lényegében a C—C kötés nagy stabilitása és a C=C és C≡C kötések kialakulásának a lehetősége az oka annak, hogy nem karboszilánok keletkeznek, hanem olyan vegyületek, amelyek az említett C—C kötést is tartalmazzák.

A karboszilánok termikus képződésének kérdése még egyáltalán nem lezárt kérdés. Sem a keletkező vegyületeket, sem azok képződésének mechanizmusát nem ismerjük teljes részletességgel. Biztosan csak azt állíthatjuk, hogy az $SiMe_4$ és a metilklórszilánok pirolízise során csak a legegyszerűbb „tisztá” szénhidrogének keletkeznek (pl. metán és etán) és Si—Si kötést tartalmazó vegyületek sem keletkeznek említésre méltó mennyiségben.

2. A karboszilánok fémorganikus szintézise

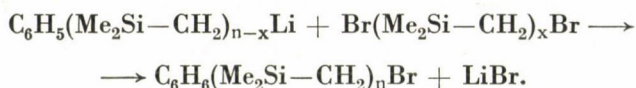
A karboszilánok általános kémiai tulajdonságainak vizsgálata mellett törekedtünk azok lépcsőzetes fémorganikus szintézisét is megvalósítani. A szintézis néhány esetben a pirolízistermékek szerkezetének a felderítését is megkönnyíti és segítségével olyan karboszilánok is előállíthatók, amelyek a termikus bomlás során nem keletkeznek, illetve olyanok, amelyeknek az azonosítása még nem sikerült.

Könnyen megvalósítható az $Me_3Si-CH_2-SiMe_3$, Me_3SiCl -ből és Me_3Si-CH_2Li -ből történő szintézise. A gyűrűs karboszilánok és a bonyolultabb lineáris láncú lépcsőzetes szintézise során azonban olyan vegyületekre van szükség, amelyekben úgy a Si-atomokon, mint a C-atomokon vannak reakcióképes csoportok, amelyekből a több Si-atomot tartalmazó karboszilánok is felépíthetők oly módon, hogy a kívánt Si-atomhoz kapcsolódjon a funkcionális csoport. A nehézséget a megfelelő Si-vegyületek előállítása és a funkcionális csoportok nemkívánatos mellékreakcióinak a visszaszorítása jelenti. Az Si-fenil kötés halogénnel és hidrogénhalogenidekkel való felhasításának lehetősége ismert reakció [14], amely a következő egyenletek szerint játszódik le:



Ez HBr-dal már -78°C -on lejátszódó reakció végbemegy a Si—H kötés brómozódása nélkül, de a reakció lefutását nagyon befolyásolják a Si-atomhoz kapcsolódó szubsztituensek. Minél negatívabb a szilíciumhoz kapcsolódó szubsztituens, annál nehezebb az Si—C₆H₅ kötés felhasítása. Ennek megfelelően az (C₆H₅)₂SiH₂ reakcióját úgy is vezethetjük, hogy C₆H₅SiH₂Br keletkezzen, de kivitelezhetjük úgy is, hogy a termék SiH₂Br₂ legyen. Az elmondottakat felhasználva a több Si—C₆H₅ csoportot tartalmazó karbozilánokból a kiválasztott Si-atomhoz kapcsolódó csoport megfelelő megválasztásával a reakció a kívánt termékek irányába eltolható. Az elmondottak következtében a C₆H₅Me₂—CH₂Li és a (C₆H₅)MeSi—CH₂Li kiemelkedő szerepet játszanak egy adott Si-atomon funkcionális csoportot tartalmazó karbozilánok szintézisében. Amíg a C₆H₅Me₂Si—CH₂Cl lítiummal nem nagyon reagál, addig a C₆H₅Me₂Si—CH₂Br nagyon könnyen, mintegy 90% kitermeléssel C₆H₅Me₂Si—CH₂Li-má alakítható.

A monociklusos karbozilánok szintézise során először valamilyen lineáris molekula keletkezik, amelyben a láncvégeken Si—Br, illetve CH₂Br csoportok vannak, majd megvalósul a lánc záródása. Először általában egy Si—C₆H₅ kötéssel védett karbozilánt kell szintetizálni, ami a következő egyenlet alapján valósítható meg:



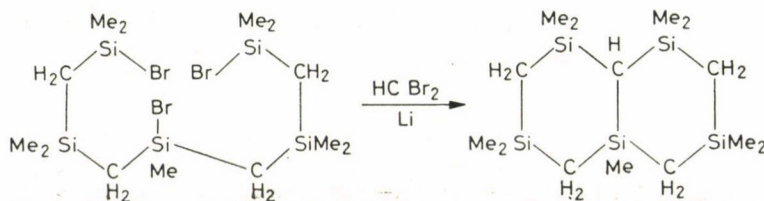
Ezt követi a fenilcsoport lehasítása



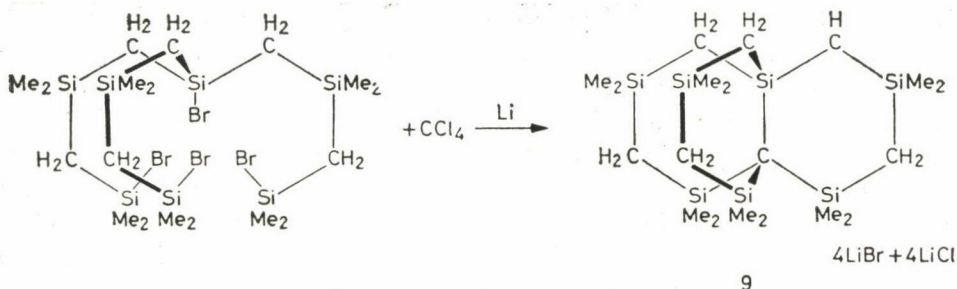
majd megtörténik a gyűrűzáródás:



Ezt az eljárást ki lehet terjeszteni a több gyűrűt tartalmazó karbozilánok előállítására is. Ezt szemlélteti a 8 és 9 vegyületek szintézise, amelyet a következő reakciók alapján végezhetünk el:



8



Itt csupán a szintézisek utolsó lépését képező gyűrűzáródási reakciókat tüntetjük fel. A 8 vegyületnek izolálható a *cis* és *transz* izomerje is. A 9 vegyület ^1H -NMR szinképéből arra következtethetünk, hogy a vegyület nagyon szimmetrikus és merev felépítésű. A röntgendiffrakciós vizsgálatok eredményei szerint az Si- és C-atomokból felépülő hatos gyűrűk kád-konformációban rendeződnek és a molekula merevsége az így kialakuló szerkezetnek a következménye [15]. Minden szerkezeti sajáttság arra mutat, hogy a gyűrűk deformációja, a síkgyűrűk kialakulása és az egész rendszer merevsége végeredményben a különböző CH_3 -csoportok, valamint a CH_3 és CH_2 csoportok között fellépő kölcsönhatásoknak a következménye.

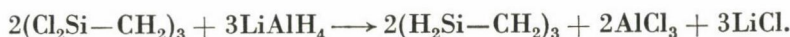
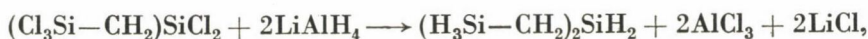
A leírt elvek alapján további több gyűrűt tartalmazó karboszilánok is előállíthatók [16], de az eljárás csak olyan vegyületek esetén alkalmazható, amelyekben a váz felépülése az Si-atomokhoz kapcsolódó funkcionális csoportokból történik és ezáltal az Si-és C-atomok felcserélésével nyerhető vegyület keletkezése nem jöhet számításba.

3. A karboszilánok reakciói

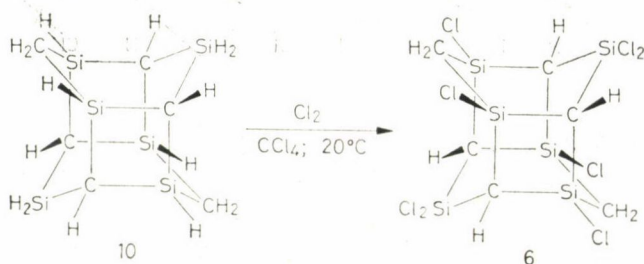
A szubsztituensek hatása a gyűrű stabilitására

Az Si-atomokon metilezett karboszilánok, mint például az $(\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$ vagy az Si-atomokon metilezett 1,3,5,7-tetraszila-adamantán származékok stabilis vegyületek, de ezek reakciói nem valósíthatók meg bizonyos nehézségek leküzdése nélkül. Az Si-Cl kötést is tartalmazó karboszilánok ezzel szemben a klórszilánokéhoz hasonló nagy reakcióképességgel rendelkeznek, ezért ezekből a vegyületekből LiAlH_4 felhasználásával történő átalakításokkal a sorozat további alapvegyületei is előállíthatók.

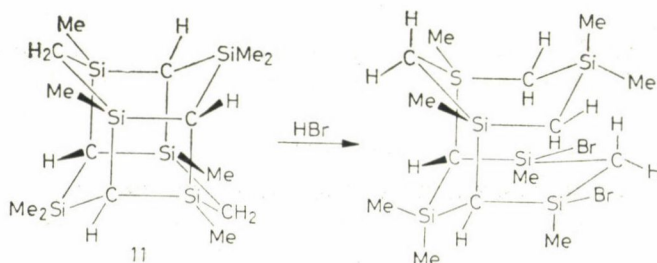
Például:



Ezekben a reakciókban az Si—C—Si váz még nem hasad fel. Az Si—Cl csoportok fémorganikus vegyületekkel történő reakciójával az Si-atomon alkilezett, illetve arilezett karboszilánok is előállíthatók. Az olyan lineáris és gyűrűs vegyületek, mint például az $(\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$ brómmal, illetve HBr-dal szemben ellenállóak és ezek hatására a hatos gyűrű hasadása nem következik be. Ezzel szemben az $(\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$ -ben található 1,3-diszila-ciklobután gyűrű brómmal és hidrogénhalogenidekkel könnyen felhasítható és a megfelelő lineáris vegyületekké alakítható. Vizsgáljuk meg végül a **6** vegyületet, amely egy hexaszilaszterán származék. A molekula két Si- és C-atomokat tartalmazó négyes gyűrűből és hatos gyűrűből épül fel, ezért a halogénnel és hidrogénhalogenidekkel szemben ellenálló. Ez a vegyület megfelelő körülmények között az Si—H kötések tartalmazó **10** vegyületté alakítható, amelyből kíméletes körülmények között a váz felhasadása nélkül ismét visszanyerhető a **6** vegyület.

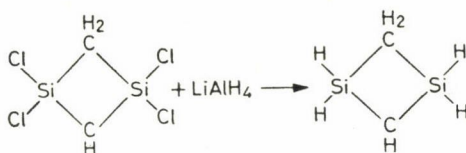


Hasonló módon a **6** vegyület a **11** keletkezése közben metilezhető, amely azonban HBr-dal csak az egyik négyes gyűrű felhasadása közben reagál [17]:

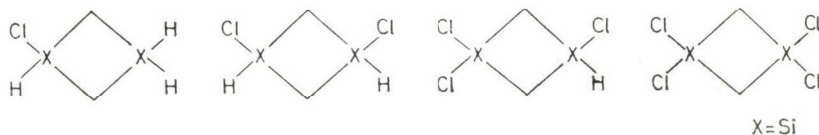


A **6** vegyületben levő négyes gyűrű ellenállóképessége és **11** vegyületben levő gyűrű felhasíthatósága okainak felderítése érdekében részletesen tanulmányoztuk az 1,3-diszila-ciklobután tulajdonságait.

A $(\text{Cl}_3\text{Si})_2\text{CH}_2$ és a $\text{MeCl}_2\text{Si}-\text{SiCl}_3$ keverékének pirolízisével sikerült előállítani a $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$ vegyületet, amelyben a gyűrű brómmal és hidrogénbromiddal is felhasítható. A reakció megfelelő vezetésével elérhető, hogy a **12** vegyület keletkezzen:



A LiAlH_4 feleslegének hatására a négyes gyűrű felhasadása is bekövetkezik. A $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$ még -30°C hőmérsékleten is heves robbanás közben reagál a Cl_2 és N_2 1:1 arányú elegyből álló gázáramban. Ha egy NMR próbacsőben -10°C és -15°C közötti hőmérsékleten a $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$ CCl_4 -os oldatához szobahőmérsékleten klórral telített CCl_4 -ot csepegtetünk, akkor a hidrogének fokozatosan klórra cserélődnek ki anélkül, hogy a gyűrűfelhasadás mértéke meghaladná az 1,5%-ot. Közben a következő vegyületek keletkeznek [18]:



Hasonló megállapításokat tehetünk az analóg $\text{Si}-\text{Br}$ kötések tartalmazó 1,3-diszila-ciklobután származékokkal kapcsolatban is. Mindebből megállapítható, hogy az $\text{Si}-\text{H}$ kötés halogénezése a gyűrű felhasadásával szemben annyira kedvezőbb, hogy a gyűrűfelhasadás gyakorlatilag nem is következik be. Az 1,3-diszila-ciklobután származékok brómmal, illetve HBr -dal szembeni ellenállóképessége az Si -atomokhoz kapcsolódó szubsztituens elektronegativitásával arányos, amint azt az 1. táblázatban összefoglalt tapasztalataink is mutatják. Az eredményekből az következik, hogy az 1,3-diszila-ciklobután származékok gyűrűfelhasadásra való hajlama szoros összefüggésben van a gyűrű feszültségével, azonban az $(\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$ típusú feszültség nélküli vegyületek vagy a lineáris karboszilánok hasonló reakcióit mindez nem indokolja.

1. táblázat

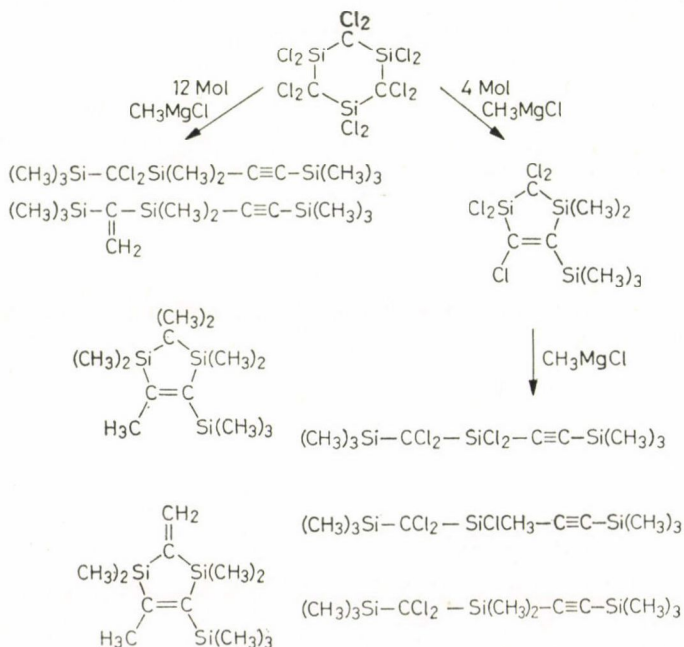
Az 1,3-diszila-ciklobután származékok viselkedése brómmal és HBr -dal szemben

Csoport	Vegyület	Reakció HBr -dal	Reakció brómmal
1	$(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$ $(\text{Br}_2\text{Si}-\text{OH}_2)_2$ $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{BrSi}-\text{CH}_2]_2$ $(\text{MeBrSi}-\text{OH}_2)_2$	nincs	nincs
2	$[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Si}-\text{CH}_2]_2$ $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$ $[(\text{C}_6\text{H}_5)\text{HSi}-\text{CH}_2]_2$ $(\text{MeHSi}-\text{CH}_2)_2$	a gyűrű felhasad	a gyűrű nem hasad, Si szubsztitúció
3	$[\text{Me}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Si}-\text{CH}_2]_2$ $(\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$	a gyűrű felhasad	a gyűrű felhasad

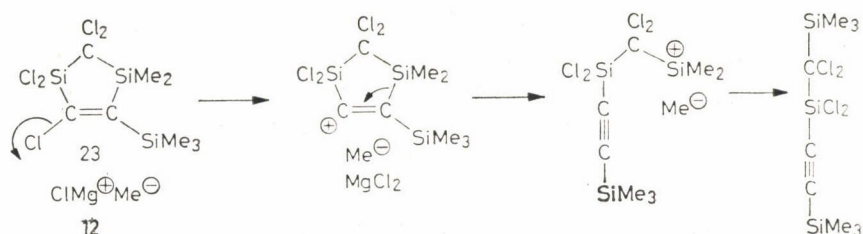
Az $\text{Si}^+ - \text{C}^-$ kötéspolarizáció egy további tényező, amellyel a hasonló molekulaszerkezetű, de nagyon eltérő sajátságú vegyületek reakciói megmagyarázhatók. Például a $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$, amely brómmal nem reagál, és a $(\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$, amelyben a gyűrű brómmal könnyen felhasítható. Az Si-atomhoz kapcsolódó erősen elektronszívó szubsztituens az Si-C kötés polározottságát csökkenti, és ezzel nehezíti az Si-atomon a nukleofil, a C-atomon pedig az elektrofil támadás megvalósulását. A $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$ Si-atomján eredményes lehet a nukleofil támadás és kialakulhat egy ötös gyűrűt tartalmazó átmeneti vegyület, ez azonban nem eredményezi a gyűrű felhasadását, hanem a megfelelő mennyiségben jelen levő, elég hosszú ideig ható bróm hatására halogéncsere következik be, és $(\text{BrClSi}-\text{CH}_2)_2$ keletkezik. Az Si-atomhoz kapcsolódó elektronegatív szubsztituensek stabilizálják a négyes gyűrűt. Az Si-H kötést tartalmazó Si-azetrán (10 vegyület) négyes gyűrűjének viselkedés klórral szemben hasonlít a $(\text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_2$ viselkedéséhez, de ez nem vezethető vissza a 10 vegyület vázának befolyására.

Az Si-atomon és a C-atomon klórozott karboszilánok reakciói

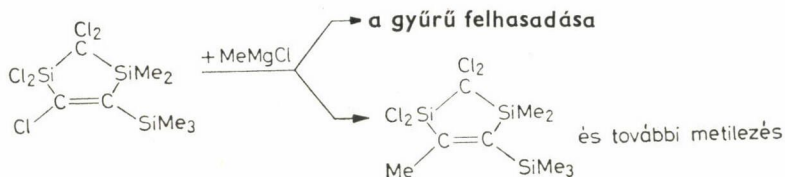
A gyűrűs karboszilánokkal kapcsolatos szintézislehetőségek során, amikor a gyűrű kialakulása a C-atomhoz kapcsolódó funkcionális csoportokon keresztül valósul meg, fontos volt a pentahalogénezett karboszilánok szerkezetének és kémiai tulajdonságainak a tisztázása. A $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_2$ MeMgCl -dal éteres közegben végbemenő reakciója során a következő vegyületek keletkeznek [19]:



Meg kell jegyezni, hogy a 4 mól MeMgCl -dal való reakció során 98%-ban az 1,3-diszila-ciklopentán keletkezik. Minden reakciótermék tartalmazza a kiindulási vegyületben megtalálható három Si-atomot, és csak a gyűrű átrendeződésével és felhasadásával kapcsolatos átalakulások következnek be. A **12** vegyület fontos szerepet játszik a reakciók lefutása során, mivel az MeMgCl -dal acetilén-származékok keletkezése közben reagál, amelyek az $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_2$ -nel feleslegben levő MeMgCl -dal való reakciója során közvetlenül is keletkeznek. A **12** vegyületnek fémorganikus vegyületek hatására bekövetkező felhasadása a következő egyenletek szerint játszódik le [20]:

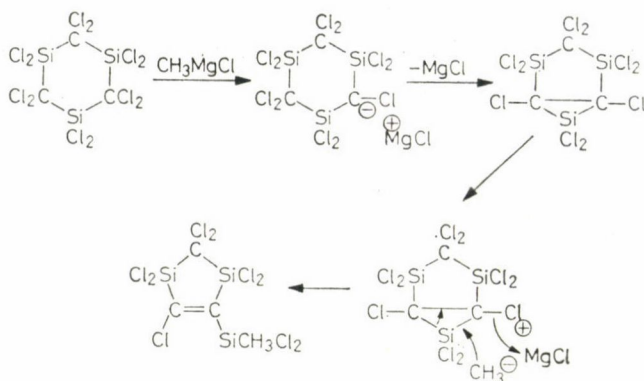


A kezdő lépés a Cl^- anionlehasadása MgCl_2 keletkezése közben. A keletkező kation $\text{C}\equiv\text{C}$ kötés kialakulása közben stabilizálódik és ezután addicionálja a nucleofil metil-aniont, az Si-atomon megvalósuló metilezés közben. Másik lehetőség, hogy a vinilcsoporthoz kapcsolódó klór indítja el a reakciót, majd a $\text{C}=\text{C}$ kötéson metilezett származék az MeMgCl hatására tovább metileződik a gyűrű felhasadása nélkül. A megvalósuló bruttó reakciót nyilvánvalóan az első lépésben megvalósuló átalakulás szabja meg:



Az egyéb lineáris vegyületek képződése az első reakciólépésben keletkező lineáris vázhoz kapcsolódó funkcionális csoportok átrendeződésével értelmezhető.

Már csak azt kell tisztázni, hogy az ötös gyűrűt tartalmazó **12** vegyület miként keletkezik a hatos gyűrűt tartalmazó $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$ -ból. Az NMR vizsgálatok segítségével sikerült kimutatnunk, hogy a $(\text{Cl}_2\text{Si}-\text{CCl}_2)_3$ és a MeMgCl közötti reakció a váz C-atomjának Grignard-reakciójával indul. A C-atomon bekövetkező klórozás hatására az Si-Cl csoport reakcióképessége annyira lecsökken, hogy az Si-atom metilezése a továbbiak során nem következik be. Ezt figyelembe véve a gyűrű leépülésére a következő mechanizmust tételvezethetjük fel [19]:



Rá kell mutatni arra, hogy az 1,3,5-triszila-ciklohexánban már meglevő két $-\text{CCl}_2-$ híd teszi lehetővé a gyűrű leépülését.

Az 1,3,5-triszila-ciklohexán előzőekben ismertetett reakciói nem különlegességek, hanem hasonló átalakulások a lineáris karboszilánok esetében is megfigyelhetők. Ezt a 2. táblázatban összefoglalt reakciók is szemléltetik. Amint látható a $(\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CCl}_2)_2\text{SiCl}_2$ feleslegben levő MeMgCl -dal történő reagáltatása során különböző reakciótermékek keletkeznek. Az átalakulás első lépése ebben az esetben is a CCl_2 csoport Grignard-reakciója, amint az az 1 mól

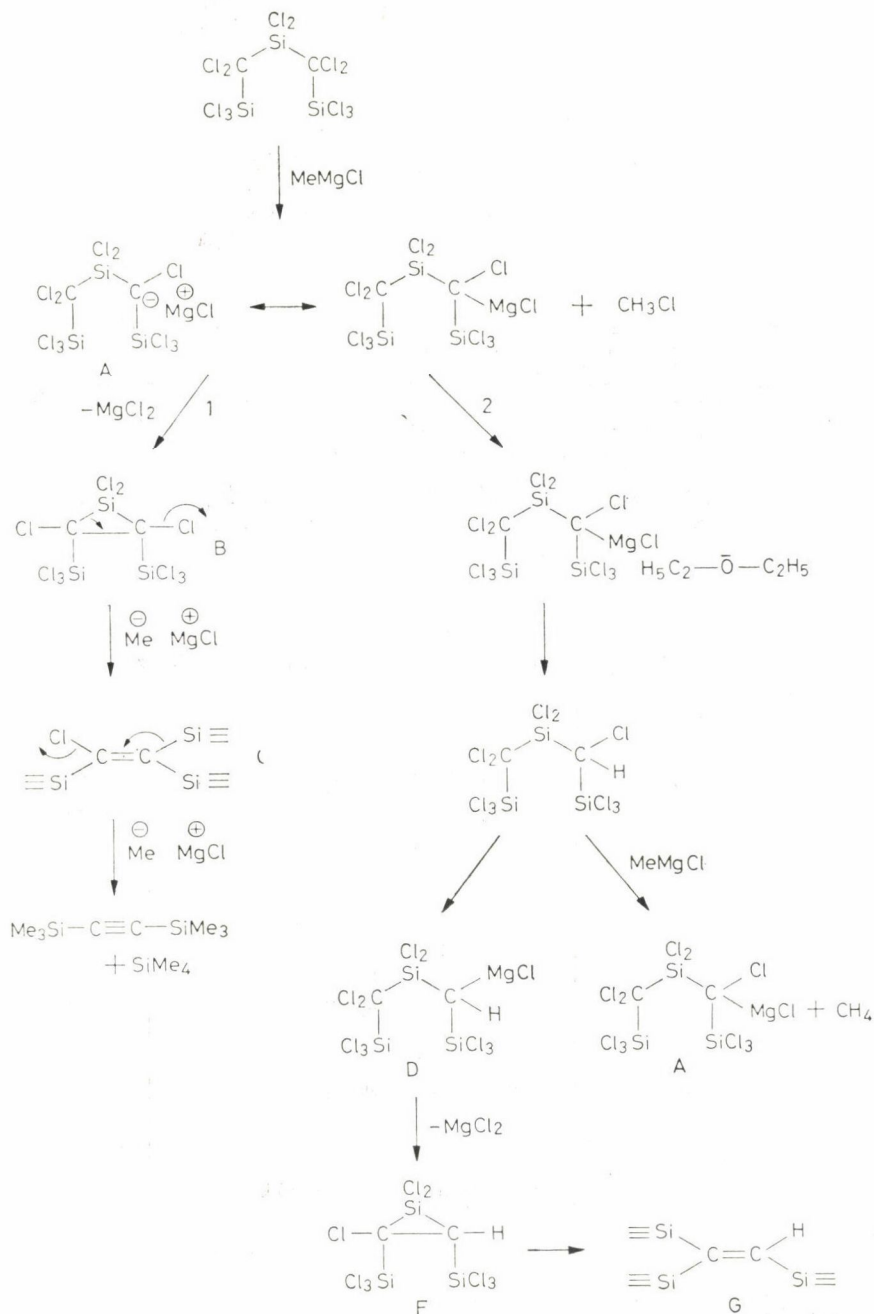
2. táblázat

$A (\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CCl}_2)_2\text{SiCl}_2$ és MeMgCl ($\text{Me} = \text{CH}_3$) között reakció terméke

$(\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CCl}_2)_2\text{SiCl}_2 : \text{MeMgCl}$ arány	Termék	% a reakció-elegyben
1 : 18	$\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$	47
	SiMe_4	
	$\text{H}_2\text{C}=\begin{matrix} \text{CH}(\text{SiMe}_3) \\ \text{SiMe}_3 \end{matrix}$	24
	$\begin{matrix} \text{Me}_3\text{Si} \\ \text{Me}_3\text{Si} \end{matrix} \text{C}=\text{C} \begin{matrix} \text{SiMe}_3 \\ \text{H} \end{matrix}$	
	$\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}=\text{C}-\text{SiMe}_3$	
1 : 8	$\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}=\text{C}-\text{SiMe}_2-\text{C}=\text{C}-\text{SiMe}_3$	5
	$\begin{matrix} \parallel \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \quad \begin{matrix} \parallel \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$	
1 : 8	$\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$	18
1 : 4	SiMe_4	>10 ^{a)}
	Me_3SiCl és Me_2SiCl_2 nyomokban	
1 : 4	$\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$	2
1 : 1	$\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SiCl}_2-\text{CHCl}-\text{SiCl}_3$	

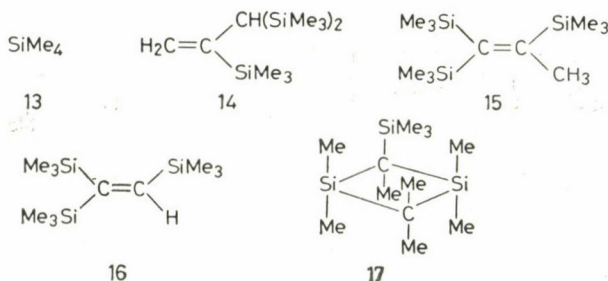
^{a)} A megadott érték túl kicsi, mivel az SiMe_4 az oldószerrel (éter) együtt is ledestillál és a sok éter mellett a PMR színképből kimutatható.

meMgCl-dal való reakció során is történik. A =CCl—MgCl csoportból (C₂H₅)₂O hatására =CHCl csoport alakul ki és végül Cl₃Si—CCl₂—SiCl₂—CHCl—SiCl₃ képződik. Ez az előzőek alapján a következő mechanizmus alapján képzelhető el:

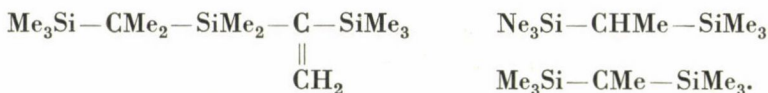


A Grignard-reakció *A* átmeneti terméke két különböző úton alakulhat a vég-eredményben keletkező vegyületekké. Az első lehetőség az, hogy az *MgCl* csoport lehasad és a *B* közti terméken keresztül létrejön a *C* vegyület, amely az *MeMgCl* hatására a vinilcsoporthoz kapcsolódó klór kilépésével $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$ és SiMe_4 keletkezése közben reagál. Ez a reakció analóg az 1,3-diszila-ciklopentán gyűrűfelhasadási reakciójával, amely az $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SiCl}_2-\text{C}=\text{C}-\text{SiMe}_3$ keletkezése mellett játszódik le.

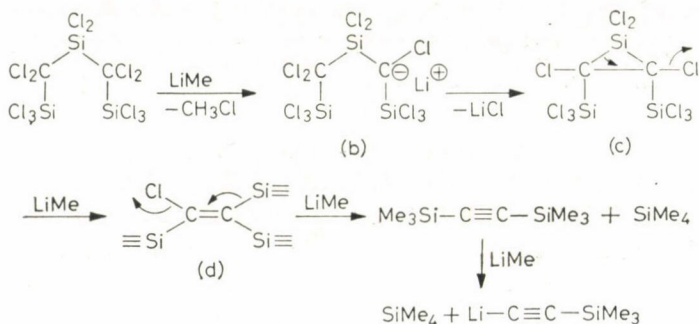
Az $(\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CCl}_2)_2\text{SiCl}_2$ *LiMe* feleslegének hatására bekövetkező átalakulásai során a következő vegyületek keletkeznek:



A melléktermékek pedig elsősorban a következők:



A megadott vegyületeken kívül nagyobb molekulahúlyú vegyületek is képződnek [21]. A 13, 14 és 15 vegyületek keletkezése a következő reakciók feltételezésével magyarázható:



Amint látható a lejátszódó folyamatok nagyon hasonlóak a $(\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CCl}_2)_2\text{SiCl}_2$ és *MeMgCl* között lejátszódó reakciókhoz. Meg kell jegyezni, hogy az $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$ reagál a *LiMe* feleslegével is:



ismét csökken. Ennek megfelelően a $\text{H}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SiH}_2-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ -ból első sorban $\text{MeH}_2\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SiH}_2-\text{CH}_2\text{SiH}_3$ és $\text{H}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SHMe}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ keletkezik. A C-atomon klórozott származékokban, például a $(\text{H}_3\text{Si})_2\text{CCl}_2$ -ben vagy a $(\text{Me}_3\text{Si}-\text{CCl}_2)_2\text{SiH}_2$ -ben MeMgCl hatására etiléteres közegben felhasad az Si—C kötés és ezt sok esetben nagyobb molekulák kialakulása követi. Például az előbb említett vegyületekből $\text{Me}_2\text{HSi}-\text{CCl}_2-\text{SiHMe}-\text{CH}_2-\text{SiH}_3$ keletkezik. Az Si—C kötés felhasadása mellett bekövetkezik a CCl_2 -hidaknak CHCl vagy CH_2 csoportokká alakulása is. Ezt a reakciót a ciklopentánná való alakulás lehetősége teszi kedvezővé, és így a bomlási reakció az adott feltételek mellett visszaszorul [23].

A megfigyelés, hogy polárosabb oldószer alkalmazása esetén az Si—H szubsztitúció és az Si—C kötés felhasadása könnyebbé válik arra mutat, hogy a molekulákban kialakuló polarizációs viszonyok meghatározó szerepet játszanak a reakció lefutása során. Abból indulhatunk ki, hogy a karboszilánokban az elektronegativitások alapján az egyes kötések polaritása várhatóan a következő: $\text{Si}^+ - \text{H}^-$, $\text{C}^- - \text{H}^+$, $\text{Si}^+ - \text{C}^-$. A C-atom klórozása (pl. $(\text{H}_3\text{Si}-\text{CCl}_2)_2\text{SiH}_2$) árnyékoltságát csökkenti, a $\delta^{13}\text{C}$ a negatív terek irányában tolódik el. Következésképpen az Si-atom árnyékoltsága is csökken (a $\delta^{29}\text{Si}$ is a negatív terek irányába tolódik el) és megnövekedik az Si—H kötés polaritása. Mindez magyarázza az Si—H kötés reakcióképességének növekedését, ha az Si-atommal szomszédos C-atomon klór-szubsztitúciót hajtunk végre. Az is érthető, hogy a klórozott vegyületekben az Si—C kötés is könnyebben felhasíthatóvá válik. Ugyancsak a kötések polarizáltságával magyarázható, hogy a nukleofil metilcsoport hatására csökken az ugyanazon Si-atomhoz kapcsolódó hidrogén reakcióképessége, és az Si—C kötés felhasadása is visszaszorul.

A mind az Si-, mind a C-atomon klórozott származékok abban különböznek az Si—H kötést tartalmazó, de a C-atomon klórozott származékoktól, hogy a klórozás hatására a klóratomok elektronjai jobban árnyékolják az Si-atomokat (az árnyékolás mértéke a klórozottság mértékének arányában növekedik), és ezzel az Si—Cl kötés kevésbé poláros lesz és a reakciókészsége is lecsökken. Mindez érthetővé teszi az Si—H és C—Cl, valamint az Si—Cl és C—Cl kötések tartalmazó karboszilánok eltérő tulajdonságait.

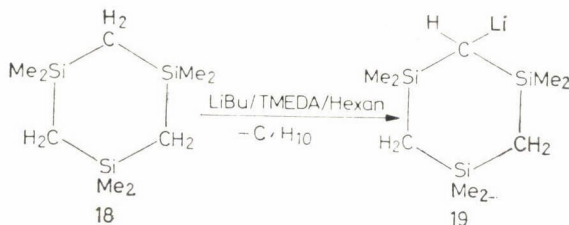
Az Si—F és C—Cl kötések tartalmazó karboszilánok (pl. $(\text{F}_3\text{Si}-\text{CCl}_2)_2\text{SiF}_2$) kémiai tulajdonságai közelebb állnak az Si—H és C—Cl kötések tartalmazókéhoz (pl. $(\text{H}_3\text{Si}-\text{CCl}_2)_2\text{SiH}_2$) mint az Si—Cl és C—Cl kötések tartalmazókéhoz (pl. $(\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CCl}_2)_2\text{SiCl}_2$). Az $\text{F}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SiF}_2-\text{CH}_2-\text{SiF}_3$ és MeMgCl reakciója az Si-atom metilézésével indul és nem a C-fém kötés kialakulásával, amint az a megfelelő Si—Cl és C—Cl kötések tartalmazó vegyületeknél megfigyelhető. Ezt a CCl_2 csoport hidrogénezése követi és így a kiindulási vegyületből az $\text{Me}_3\text{Si}-\text{CCl}_2-\text{SiMe}_2-\text{CH}_2\text{SiMe}_3$ jön létre. Az $(\text{F}_3\text{Si}-\text{CCl}_2)_2\text{SiF}_2$ és MeMgCl reakciója egy Si—C kötés felhasadása mellett az 1,2-diszilapropán keletkezéséhez vezet [24].

A szén-fém kötések szelektív kialakítása karboszilánokban

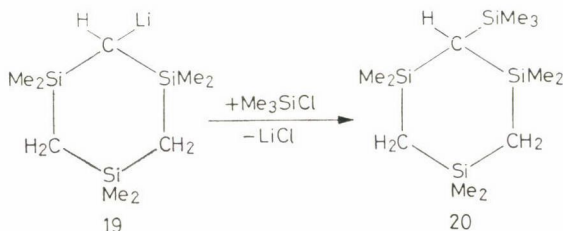
Új szintézisek szempontjából fontos és érdekes probléma a karboszilánok C-atomjának szelektív reakciója fémorganikus vegyületekkel. Például



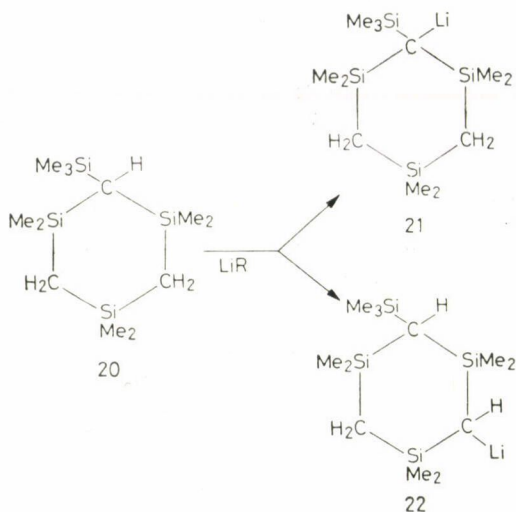
A probléma megoldásához egy olyan lítiumtartalmú reagens szükséges, amely szelektív módon az Si—CH₂—Si csoportoknak csak a C-atomjaival reagál és nem lép reakcióba az ≡SiMe₃, =SiMe₂ és —SiMe₃ csoportokkal. Vizsgálataink azt mutatták, hogy az *n*-butil Li (N,N,N,N-tetrametilén-diamin) komplex (TMEDA) megfelel ezeknek a kívánalmaknak. Modellvegyületként az 1,1,3,3,5,5-hexametil-1,3,5-triszila-ciklohexánt választottuk, amelyben a lítium bevitele és a szililezés egyszerű módon és lépcsőzetesen valósítható meg [25].



A 18 vegyület *n*-buti/TMEDA-val hexános oldatban, 30 °C hőmérsékleten, 2–3 óra alatt végbemenő reakciója során kvantitatív mennyiségű monolítiumozott 19 vegyület keletkezik. A reakció termodinamikailag ellenőrzött és a keletkezett karbaniont a két SiMe₂—CH₂ csoport stabilizálja. A kinetikusan szabályozott reakcióban lehetséges Si—CH₂Li keletkezése nem figyelhető meg. Az LiBu feleslegének hatására szobahőmérsékleten további Li-atom beépülése nem történik meg. A 19 vegyület heteken keresztül eltartható és az NMR színképek alapján egyértelműen azonosítható. A Li-tartalmú 19 vegyület NMR színképében a karbanionban fellépő induktív effektus következtében az összes NMR jelnek a nagyobb frekvenciák való eltolódása figyelhető meg, amely során az egyes csoportok kémiai eltolódása a karbaniontól való távolsággal fordítottan arányos. A 19 vegyület és az Me₃SiCl reakciója a következő egyenlet szerint zajlik le, miközben a 20 vegyület kvantitatív mennyiségben keletkezik:



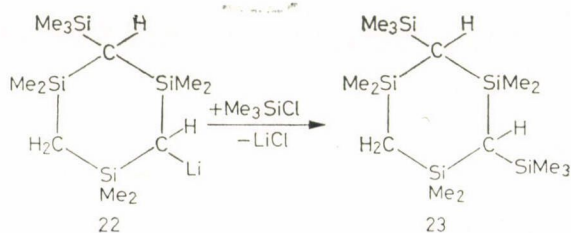
Melléktermékek keletkezése nem figyelhető meg. A 20 vegyület és a LiR reakciója során két termék keletkezhet:



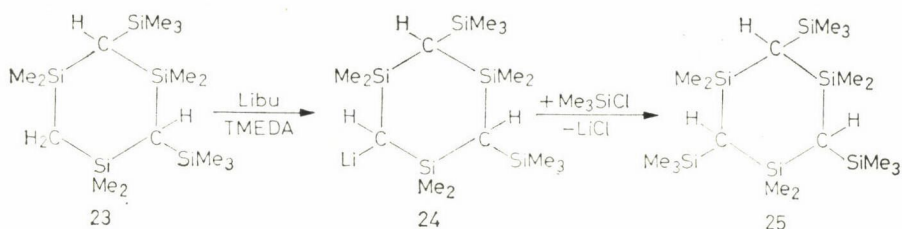
Termodinamikai szempontból stabil a 21 vegyület. Az $(\equiv\text{Si})_3\text{C}^-$ karbanion stabilizálódása a szabad elektronpároknak a három Si-atom d-pályáin való delokalizációjával hozható kapcsolatba.

A kinetikus szempontokból kedvező a Si—CHLi—Si csoportot tartalmazó 22 vegyület, amely a lítiumozó reagens szférikus gátoltsága következtében keletkezik. Az *n*-butil Li (TMEDA) alkalmazásakor a 22 vegyületet kapjuk, amely a komplex megnövekedett térigénye és a tercier $(\equiv\text{Si})_3\text{—CH}$ csoport nagy árnyékoltasága miatt keletkezik. A fémnek —SiMe₃, vagy =SiMe₂ csoportokhoz való kapcsolódása nem következik be.

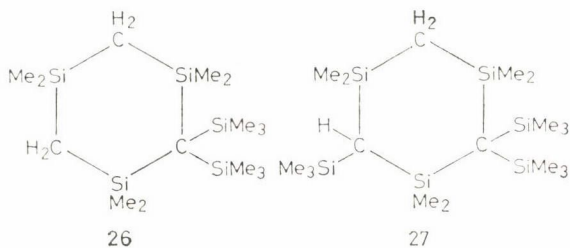
A 22 vegyület és Me₃SiCl reakciója során 80%-nál nagyobb kitermeléssel a 23 vegyület keletkezik:



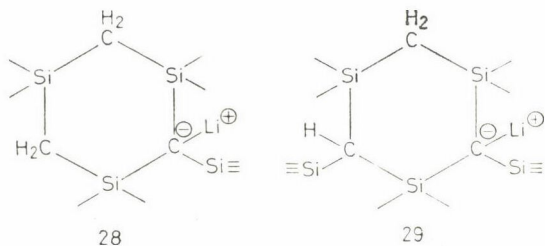
Hasonló módon kapható meg a 23 vegyületből a 24, majd ennek metilézésével a 25 vegyület:



A fémet tartalmazó 19, 22 és 24 vegyületek az NMR vizsgálatok szerint kvantitatív mennyiségben keletkeznek. Az Me_3SiCl -dal való reakciójuk során a várt 20, 23 és 25 vegyületek mellett a 20 esetében 20%-ban a 26 vegyület, a 24 esetében 30%-ban a 27 vegyület keletkezik.



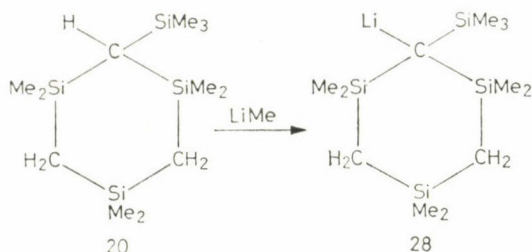
A 26 és 27 vegyületek keletkezése a 22 vegyület 28 vegyületté és a 24 vegyület 29 vegyületté való alakulásával kapcsolatos.



A 28 és 29 vegyületek a 22 és 24 stabilis karbanionjainak tekinthetők. Az anionokat a három SiMe_3 csoport stabilizálja. Az átrendeződés a hőmérséklet emelésével elősegíthető.

A $(\text{Me}_2\text{Si}-\text{CH}_2)_3$ primer, szekunder és tercier szénatomokat tartalmaz. Ezért ez a vegyület modelként szolgálhat az $(\equiv\text{Si})_3\text{CH}$, $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}$ és $\equiv\text{Si}-\text{CH}_3$ csoportokat tartalmazó vegyületek savasságának termodinamikai viszonyainak a vizsgálatához.

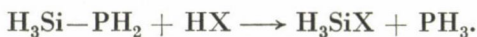
Az Lime egy alkalmas reagens a fémnek az $(\equiv\text{Si})_3\text{-CH}$ gyökökbe való beépítésére [26]. A THF-ben oldott Lime egy erős bázis hasonlóképpen, mint a hexánban oldott *n*-butil- Li/TMEDA, de az előbbi szférikus szempontokból kevésbé kompakt. Ezért a 20 vegyületnek LiMe-mel való reakciója inkább remodinamikailag szabályozott, nem úgy, mint a *n*-butil- Li/TMEDA-val végbemenő reakció, amely kinetikusan kontrollált. A 20 vegyület és LiMe THF és éter 7: 1: 1 arányú elegyében 20 °C hőmérsékleten végbemenő reakciója alátámasztja ezt a megállapítást, mivel a reakció során a 28 vegyület keletkezik:



Az elmondottakból következik, hogy a reakciók termodinamikailag és kinetikusan szabályozott változatai további karboszilán-rendszerek felépítését teszik lehetővé. Ezek a fém beépítését célzó reakciók időközben az Si-adamantán [27] és az $(\text{Me}_3\text{Si-CH}_2)_2\text{-SiMe}_2$ előállítását [28] is lehetővé tették. Ezeketől a kutatásoktól azt várjuk, hogy mélyebb betekintést nyerhetünk a karboszilánok kémiájába.

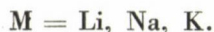
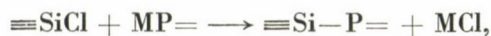
4. A szililfoszfánok

A $\text{H}_3\text{Si-Ph}_2$ képződése az SiH_4 és PH_3 elegyének pirolízise során lehetővé tette az Si-P kötés reakcióinak tanulmányozását. A szililfoszfán hidrogén-halogenidekkel a következő egyenlet szerint reagál:



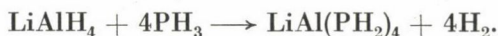
Lúgos közegben a bomlás PH_3 keletkezése közben megy végbe.

A szililfoszfánok kémiai tulajdonságainak további tanulmányozása céljából olyan preparatív célokra is alkalmas reakciók kidolgozására volt szükség, amelyek a poláros kiindulási vegyületek között a következő egyenlet szerint megvalósulhatnak:



Az Si—Cl kötést és hidrogént is tartalmazó vegyületek előállításánál nehézségek lépnek fel. A LiPEt_2 alkalmazásával az $=\text{Si}-\text{PEt}_2$ klórozott és H-tartalmú származékainak képződése és azok reakcióinak tanulmányozása vált lehetővé [29]. A SiH_3-PH_2 előállítása $\text{H}_3\text{SiX} + \text{KPH}_2$ -ből nem lehetséges a fém beépülésével kapcsolatos reakciók miatt [30]. Az enyhébb hatású foszforilezőszer utáni kutatások során az AlCl_3 , illetve AlHCl_2 és LiPEt_2 közötti reakciók oldható alumínium-foszfor vegyületek képződéséhez vezettek [31]. A reakciók során a kiindulási vegyületek mólarányának megfelelő összetételű polimer termékek keletkeztek, pl. $(\text{Cl}_2\text{Al}-\text{PEt}_2)_3$ és $\text{LiAl}(\text{PEt}_2)_4$. Hasonlóképpen az AlH_2Cl -ből kiindulva a $\text{LiAl}(\text{PEt}_2)_2\text{H}_2$ állítható elő.

A $\text{LiAl}(\text{PEt})_4$ a PEt_2 csoport átadása közben reagál az Me_3SiCl -dal, miközben $\text{Me}_3\text{Si}-\text{PEt}_2$ keletkezik. A $\text{LiAl}(\text{PH}_2)_4$ mint az első ilyen típusú P—H kötést tartalmazó vegyület a LiAlH_4 és PH_3 egymásra való hatásakor keletkezett [32]:



Preparatív méretekben történő előállítás céljaira ez a reakció nem alkalmas, mivel a reakcióidő túl hosszú és egy nehezen kezelhető LiAlH_4 -ből, $\text{LiAlH}_n(\text{PH}_2)_{4-n}$ -ből és $\text{LiAl}(\text{PH}_2)_4$ -ből álló keverék keletkezik. Preparatív célokra jobban megfelel a PH_3 reakciója fémnátriummal, cseppfolyós ammóniában.



Az NH_3 elpárologtatása után kapott NaPH_2 -t Diglyme-ben (diétilén-glikoldimetil-éter) oldottuk és AlCl_3 -mal reagáltattuk [33]:



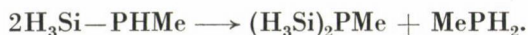
Hasonló módon állítható elő az $\text{NaAl}(\text{HPMe})_4$ MePH_2 -ből, és az $\text{NaAl}(\text{PMe}_2)_4$ Me_2PH -ből kiindulva. Ezen vegyületek Diglyme-ben és Triglyme-ben oldhatók. Az előállítás során a mikrokristályos alakban leváló NaCl -től tejszerűen opálos szuszpenziót kapunk, amelyet sok esetben további tisztítás nélkül használhatunk fel a további reakciók céljaira. Az oldat összetétele a következő egyenlet alapján határozható meg:



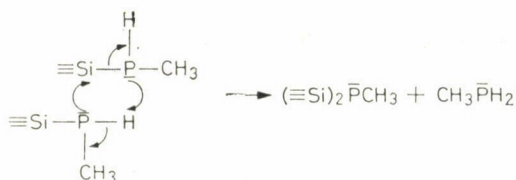
Az említett vegyületek felhasználásával már lehetőség van a P—H és Si—H kötések tartalmazó egyszerű, preparatív célokra alkalmas szintézisre. A következő egyenlet egy PHMe csoportot tartalmazó szililfoszfán képződését írja le:



A kapott vegyületek nem állandóak, hanem a következő egyenlet szerint diszproporcionálódnak:



Ez a reakció különösen a reakciókeverékben megy végbe. A tisztán izolált vegyületek diszproporciója lényegesen kisebb sebességgel megy végbe. A diszproporciós reakció valószínűleg a következő mechanizmus szerint játszódik le:



Fémfoszfor kötés kialakítás a PH_3 -ban és az MePH_2 -ben, majd a kapott termékek AlCl_3 -dal való reagáltatása volt a járható út a PH_2 csoportot tartalmazó szililfoszfánok preparatív előállítására. Most röviden kitérek a fémek szililfoszfánokban történő beépítésének lehetőségeire.

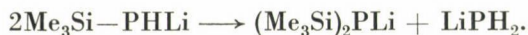
Amíg például az $\text{Me}_2\text{HSi}-\text{PH}_2$ és a LiPEt_2 reakciója során két lítiumot tartalmazó vegyület keletkezik



addig a LiPHMe -val monoglyme, vagy diglyme oldatban lejátszódó reakció csak monolítiumozott terméket eredményez:



A reakciót -60°C és -40°C közötti hőmérsékleten kell végezni mivel a termékek a hőmérsékletemeléssel, vagy apoláros oldószer hatására a következő egyenlet szerint diszproporcionálódnak:



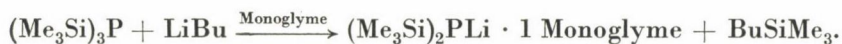
Ily módon egy valódi egyensúly alakul ki. Az oldatból egy monoglymet tartalmazó kristályos $(\text{Me}_3\text{Si})_2-\text{PLi}$ izolálható. Az $\text{MeH}_2\text{Si}-\text{PHLi}$ és AlCl_3 reakciója a következő egyenlet szerint játszódik le:



A keletkezett vegyületekben a PHSiH_2Me csoport pl. halogenidekkel lecserélhető. Az $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{PLi} \cdot 2\text{THF}$ összetételű kristályos anyag egy preparatív szempontokból érdekes vegyület, annak ellenére, hogy előzőekben vázolt reakciók preparatív célokra nem nagyon felelnek meg. Az Si—P kötést tartalmazó vegyületek reakcióképességére végzett vizsgálatokból ismert, hogy pl. az $\text{me}_3\text{Si—PEt}_2$ LiBu-al a következőképpen reagál:



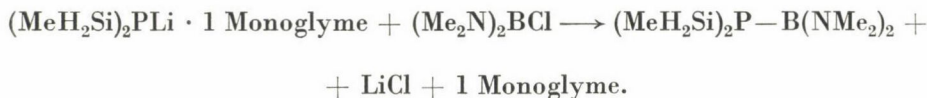
Ez a reakció az $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{P}$ -al is lejátszódhat [35]:



A reakció különböző éterekben történő megvalósításakor kristályos adduktok keletkeznek. A bomlási reakció a megadott fokon megáll. Az $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{P}$ előállításának egyik könnyen megvalósítható módszere az, hogy Na/K ötvözetet sárga foszforral reagáltatunk, majd a kapott terméket Me_3SiCl -dal reagáltatjuk [36]. Ezzel az $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{PLi}$ előállításának lehetősége is adott. A binér halogenidekkel lejátszódó reakciók a szililfoszfino-elemorganikus vegyületek kémiai sajátosságainak megismerését teszi lehetővé [37]. A lehetőségek vázlatosan a következők:



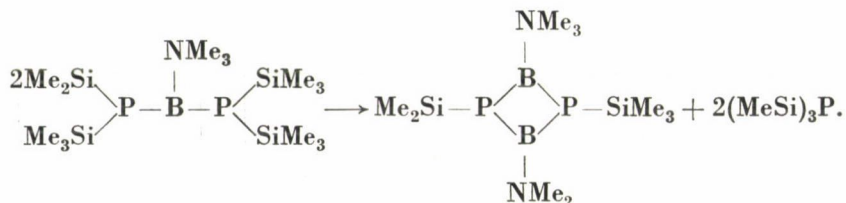
A megfelelő bórhalogenidekkel való reagáltatással a szililfoszfino-boránokat állíthatjuk elő [38]. A következőkben ezek kémiai sajátosságait szemléltetjük néhány példával. Előállításuk a következő egyenlet szerint lehetséges:



Az ilyen vegyületek fontos jellemzője, hogy diszproporcionálódásra hajlamosak:

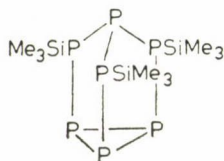


Hasonló diszproporció figyelhető meg az $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{P}-\text{B}(\text{NMe}_2)-\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ összetételű vegyület esetében is, amely az $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{PLi} \cdot 2\text{THF}$ és $(\text{Me}_2\text{N})\text{BCl}_2$ reakciójával állítható elő. A diszproporció a következő egyenlet szerint történik:

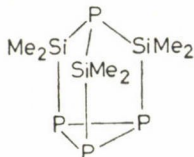


Teljesen hasonló módon viselkedik a $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{P}-\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{P}(\text{SiMe}_3)_2$ [38].

Az utóbbi időben az is lehetővé vált, hogy a gyűrűs és policiklusos szililfoszfánok sajátosságait is elkezdjük tanulmányozni. Az egyik lehetőség szoros összefüggésben van az $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{P}$ Na/k ötvözetből Me_3SiCl -dal történő előállításával. A koncentrációviszonyok változtatásával lehetséges volt az $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{P}_7$, az $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{P}_{14}$ és az $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{P}_{13}$ összetételű vegyületek izolálása [39]. Ezek közül az $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{P}_7$ -tel kezdtünk foglalkozni, és az összetételét röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározással is igazoltuk [40]. Az NMR vizsgálatokkal is alátámasztott szerkezetből az látszik, hogy a P_4S_3 -ra visszavezethető vegyület, amelyben az S-atomokat $\text{P}-\text{SiMe}_3$ -csoportokkal helyettesítettük.

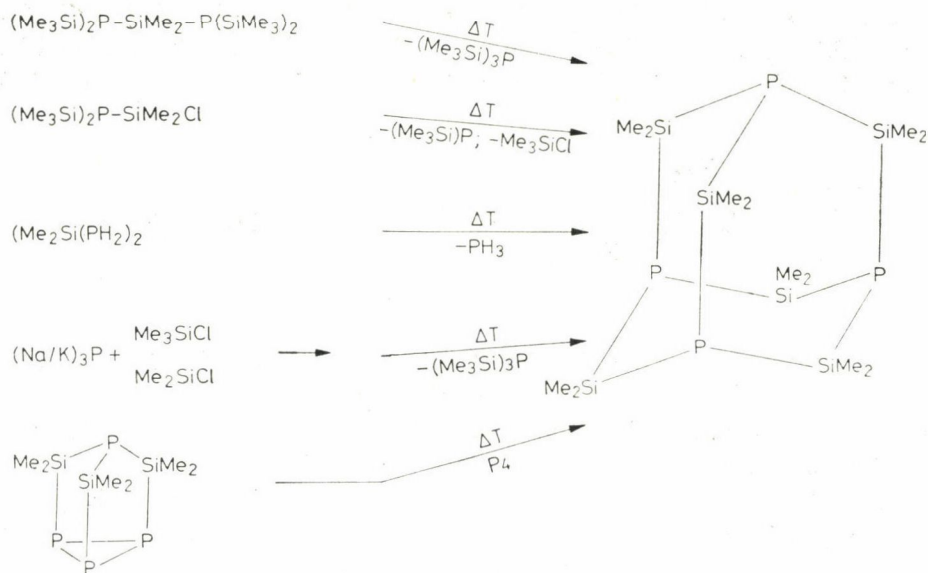


Az Na/K ötvözet sárga foszforral való reakciójával kapott termékeket Me_2SiCl_2 -dal reagáltatva előállítható az $(\text{SiMe}_2)_3\text{P}_4$ összetételű vegyület [41], amelynek szerkezete az NMR és röntgendiffrakciós vizsgálatok szerint:



A reakciómechanizmust jelenleg még nem tudjuk megadni. Nem nehéz azonban belátni, hogy ezen vegyületek előállítása a szililfoszfánok és a foszforvegyületek kémiájának új és érdekes lehetőségeit tárják fel.

A gyűrűs szililfoszfánok előállításának másik lehetősége a diszproporciós reakción alapszik, amely azonban részleteiben még egyáltalán nem tisztázott. A következő ábrán feltüntettük mindazon vegyületeket, amelyekből hőmérsékletemelés hatására $(\text{Me}_2\text{Si})_6\text{P}_4$ keletkezik.



A kapott szililfoszfán adamantán szerkezetű és nagy termikus stabilitású [42].

Összefoglalómban vizsgálataink preparatív vonatkozásait ismertettem, de néha hivatkoztam az NMR és röntgendiffrakciós vizsgálatokkal kapcsolatos diskussziókra. Munkatársaimnak (lásd irodalomjegyzék) ezúttal is megköszönöm segítőkész együttműködésüket.

Összefoglalás

Az előadás azokat a preparatív módszereket ismerteti, amelyek az SiH_4 termikus bomlásából indulnak ki és szililgyök képződésén keresztül szililfoszfánok és karboszilánok előállítását teszik lehetővé. Mindkét vegyülettípus nagyon fontos a fémorganikus szintézisek szempontjából. A perklórozott karboszilánok és az $\text{Si}-\text{H}$ kötést tartalmazó, C-atomon klórozott vegyületek meMgCl ($\text{me}=\text{CH}_3$) hatására bekövetkező átalakulásainak vizsgálatával tanulmányozható a szubsztituenseknek a karboszilánok váz reakcióképességére gyakorolt hatása. Egy szén-fém kötés kialakítása a karboszilánokban új típusú szintézisek megvalósítását teszi lehetővé.

Miután sikerült kidolgozni a $\text{LiAl}(\text{PH}_2)_4$ és az $\text{NaAl}(\text{PHme})_4$ előállításának preparatív célokra alkalmas módszereit, lehetővé vált a PH_2 - és PHme -csoportokat tartalmazó szililfoszfánok és azok fémorganikus származékainak az előállítása is. Az $(\text{me}_3\text{Si})_3\text{PLi}$ -monoglyme képződése útján a szililfoszfánok kémiájának új területei tárulnak fel. Végül az $(\text{me}_3\text{Si})_3\text{P}$, az $(\text{me}_2\text{Si})_3\text{P}_4$ és az $(\text{me}_2\text{Si})_6\text{P}_4$ vegyületek izolálásával és azok szerkezetének felderítésével a többgyűrűs foszfor és szililfoszfán vegyületek kémiája alapozódott meg.

Summary

Preparative methods are described which start from the thermal decomposition of SiH_4 and allow the production of silyl phosphanes and carbosilanes through the formation of silyl radicals. Both types of compounds are of importance from the aspect of organometallic syntheses. The effect of substituents on the reactivity of the carbosilane skeleton can be studied by investigating the conversions of prechlorinated carbosilanes and of compounds containing a $\text{Si}-\text{H}$ bond and chlorinated on the C-atom induced by the effect of meMgCl (where $\text{me}=\text{CH}_3$). The creation of carbon-metal bond in the carbosilanes allows the realization of syntheses of novel type.

Since methods were successfully developed for the production of $\text{LiAl}(\text{PH}_2)_4$ and of $\text{NaAl}(\text{PHme})_3$ for preparative purposes, it became possible to produce also silyl phosphanes containing PH_2 - and PHme -groups and their organometallic derivatives as well. By the formation of $(\text{me}_2\text{Si})_3\text{PLi}$ -mono-gly-me new fields of the chemistry of silyl phosphane were disclosed. Finally, by the isolation of the compounds $(\text{me}_3\text{Si})_3\text{P}$, $(\text{me}_3\text{Si})_3\text{P}_4$ and $(\text{me}_2\text{Si})_6\text{P}_4$ and the elucidation of their structure the chemistry of the phosphorus and silyl phosphane compounds carrying several rings has been founded.

IRODALOM

1. G. FRITZ, Z. Naturforsch. 8b, 776 (1953).
Z. anorg. allg. Chem. 280, 332 (1955).
2. G. FRITZ, Z. Naturforsch. 7b, 207 (1952).
3. D. F. HELM, E. MACK, J. Amer. Chem. Soc. 59, 60 (1937).
4. G. FRITZ, G. GÖTZ, Z. anorg. allg. Chem. 375, 171 (1970).
5. G. FRITZ, Angew. 70, 701 (1958).
6. G. FRITZ, H. KÖHLER, D. KUMMER, Z. anorg. allg. Chem. 374, 54 (1970).
7. G. FRITZ, G. MAR UARDT, Z. anorg. allg. Chem. 404, 1 (1974).
8. G. FRITZ, J. GROBE, D. KUMMER, Advan. in inorg. chem. & radiochem 7, 349 (1965).
9. G. FRITZ, W. KÖNIG, H. SCHEER, Z. anorg. allg. Chem. 377, 240 (1970).
10. G. FRITZ, R. HAASE, D. KUMMER, Z. anorg. allg. Chem. 365, 1 (1969).
11. G. FRITZ, R. HAASE, H. SCHEER, Angew. 80, 397 (1968).
12. G. FRITZ, B. GRUNERT, Z. anorg. allg. Chem. 419, 249 (1976).
13. G. FRITZ, R. HUBER, Z. anorg. allg. Chem. 421, 163 (1976).
14. G. FRITZ, D. KUMMER, Z. anorg. allg. Chem. 308, 105 (1961).
15. A. LIPKA, H. G. v. SCHENERING, Z. anorg. allg. Chem. 419, 9 (1976).
16. G. FRITZ, Topics in Curr. Chem. 50, 43 (1974).
17. G. FRITZ, H. J. DANNAPPEL, E. MATERN, E. anorg. allg. Chem. 399, 263 (1973).
18. G. FRITZ, E. MATERN, Z. anorg. allg. Chem. 426, 28 (1976).
19. G. FRITZ, N. SZCEPANSKI, Z. anorg. allg. Chem. 367, 44 (1969).
G. FRITZ, N. BRAUNAGEL, Z. anorg. allg. Chem. 399, 280 (1973).
20. G. FRITZ, P. BÖTTINGER, Z. anorg. allg. Chem. 395, 159 (1973).
21. G. FRITZ, J. W. CHANG, N. BRAUNAGEL, Z. anorg. allg. Chem. 416, 211 (1975).
22. G. FRITZ, H. FRÖHLICH, Z. anorg. allg. Chem. 382, 9 (1971).
23. G. FRITZ, K. H. SCHMIT, Z. anorg. allg. Chem., Előkészületben.
24. G. FRITZ, W. DRESEL, Z. anorg. allg. Chem., Előkészületben.
25. G. FRITZ, U. FINKE, Z. anorg. allg. Chem. 424, 238 (1976).
26. M. A. COOK, C. EABORN, A. E. JUKES, D. R. M. WALTON, J. Organometal. Chem. 24, 529 (1970).
27. G. FRITZ, K. KREILEIN, Z. anorg. allg. Chem., Nyomtatásban
28. G. FRITZ, MACK, unveröffentlicht.
29. G. FRITZ, G. BECKER, G. POPPENBURG, M. ROCHOLL, G. TRENCZEK, Angew. 78, 80 (1966).
30. E. EMBERGER, K. BOETERS, Angew. Chem. 74, 32 (1962).
C. GLIDE&ELL, G. M. SHELDRIK, J. chem. Soc. London Sect. A 1969, 359.
31. G. FRITZ, G. TRENCZEK, Z. anorg. allg. Chem. 331, 206 (1964).
32. A. E. FINHOLT, G. HELLING, V. IMHOF, L. NIELSON, E. JACOBSON, Inorg. Chem. 3, 504 (1963).
33. G. FRITZ, H. SCHÄFER, Z. anorg. allg. Chem. 385, 243 (1971).
34. G. FRITZ, H. SCHÄFER, W. HÖLDERICH, Z. anorg. allg. Chem. 407, 266 (1974).
35. G. FRITZ, W. HÖLDERICH, Z. anorg. allg. Chem. 422, 104 (1976).
36. G. BECKER, W. HÖLDERICH, Chem. Ber. 108, 2484 (1975).
37. G. FRITZ, W. HÖLDERICH, Z. anorg. allg. Chem. 431, 76 (1977).
38. G. FRITZ, W. HÖLDERICH, Z. anorg. allg. Chem. 431, 61 (1977).
39. G. FRITZ, W. HÖLDERICH, Naturwissensch. 62, 573 (1975).
40. W. HÖNLE, H. G. v. SCHNERING, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
41. G. FRITZ, R. UHLMANN, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.
42. G. FRITZ, R. UHLMANN, W. HÖLDERICH, H. G. v. SCHNERING, W. HÖNLE, Z. anorg. allg. Chem., Előkészületben

Fordította: CSÁSZÁR PÁL.

LANTANIDAIONOK ALKALMAZÁSA KALCIUMPRÓBAKÉNT PROTEINEKBEN*

R. BRUCE MARTIN

(Chemistry Department University of Virginia Charlottesville,
Virginia 22901, USA)

Érkezett 1977. szeptember 30-án

Bevezetés

Az élő szervezetek számára a kalcium(II)ion nélkülözhetetlen. Nagy mennyiségben található a csontokban, kagylókban és páncélokban. A sejtmembránok Ca^{2+} -koncentrációgradienst tartanak fenn, a sejtben kisebb a Ca^{2+} -koncentráció. Szerepe van a Ca^{2+} -nak az izom összehúzódásban és a véráldásban is. A proteinekkel történő kölcsönhatása következtében — melyeket stabilizál, aktivál és modulál — fontos szabályozó szerepe van sok egyéb folyamatban. Mivel nincs megfelelő fizikai módszer a Ca^{2+} vizsgálatára, ezért nem kapott a fontosságának megfelelő figyelmet. A Ca^{2+} elektronátmenetei nem tanulmányozhatók a szokásos optikai — abszorpciós és emissziós — módszerekkel és a párosítatlan elektronok hiánya miatt a mágneses rezonancia-módszerek sem használhatók a Ca^{2+} kötési helyek vizsgálatára.

Szerencsére több, mintegy 12 lantanidaionnak (Ln^{3+}) vannak olyan tulajdonságai, melyek következtében kitűnően használhatók Ca^{2+} -próbaként [1]. Komplexképzéskor mind a Ca^{2+} - és mind a Ln^{3+} -ionok a nitrogén donoratomokkal szemben a töltéssel rendelkező vagy töltés nélküli oxigén donoratomokat részesítik előnyben. Vizes oldatban néhány többfogú ligandum kivételével mindig bekövetkezik a hidroxó komplexek képződése az amin nitrogén koordinációja előtt [2]. A Ca^{2+} -és Ln^{3+} -ionoknak is változó a koordinációs száma és a donoresoportokkal létrehozott kötéseik nem rendelkeznek határozott irányítottsággal. A Ca^{2+} -és Ln^{3+} -ionok mérete hasonló. Az ionsugaraknak a koordinációs számtól való függését lennebb tárgyaljuk. Az említett hasonlóságokat szem előtt tartva a továbbiakban áttekintjük a Ca^{2+} -nak a biológiai rendszerekben Ln^{3+} -ionokkal történő helyettesítésére vonatkozó eredményeket.

Ln^{3+} -ionok a biológiai rendszerekben

A sejtrendszerekben a lantanidaionok ugyanolyan szerepet játszanak mint a Ca^{2+} , néha még hatásosabban és gátolhatják is azokat a folyamatokat melyek Ca^{2+} -ot igényelnek. Ezt mutatja a következő néhány példa.

*A 11. Komplexkémiai kollokviumon, 1977. május 24-én tartott előadás alapján.

Mivel a Ho^{3+} -mal azonos méretű és töltésű Y^{3+} helyettesítheti a Ca^{2+} -ot a csont proteinekben az aszparaginát és glutaminát kötési helyeken, így várható, hogy a többi Ln^{3+} -ion is hasonlóan viselkedik [3]. A Ca^{2+} -hoz hasonlóan a La^{3+} gátolja a gabonagyökerek K^+ -felvételét [4]. A Tb^{3+} kapcsolódhat preparált eritrocita membrán fehérjék nagy affinitású Ca^{2+} kötőhelyeihez [5]. A La^{3+} a Ca^{2+} helyett a tengeri rákok axon membránjához kötődve a Ca^{2+} -nál jelentékenyebben növeli a membrán vezetőképességét. Ugyanakkor a La^{3+} gátolja a Ca^{2+} transzportot a tintahal axon membránban, a béka vázizomban, a patkány máj mitokondriumban, az emlősök esetében a sima és szívizomban. A La^{3+} által okozott inhibíciót felhasználták a Ca^{2+} beáramlás közvetlen szerepének az igazolására a neutrofil sejtek kemotaxisában.

Mivel a lantanidaionok a Ca^{2+} egyes meghatározott szerepe esetében fejtenek ki hatást, míg más esetekben nem, ezért hasznos eszközt jelentenek a Ca^{2+} biológiai rendszerekben játszott sokféle funkciója tisztázásában.

A Ln^{3+} -ionok fehérjékkel történő kölcsönhatása négy nagy csoportba sorolható. Valamennyi csoportnak megfelelő példa az 1. táblázatban található. Az első csoportba azok a Ca^{2+} (vagy Mg^{2+}) tartalmú proteinek tartoznak,

1. táblázat

*Lantanidaionok kölcsönhatása proteinnel
(a jobb oldali számok az irodalomra utalnak)*

I. Ln^{3+}-szubsztitúcióval inhibeált Ca^{2+} (vagy Mg^{2+}) proteinek.	
Sztafilokokusz nukleáz	[13]
Véralvadási faktor X	[14]
Pirofoszfatáz (Mg^{2+})	[15]
Kalcium ATPáz	[16]
II. Ln^{3+}-szubsztitúció után változatlanul funkcionáló Ca^{2+} (vagy Mg^{2+}) proteinek.	
Tripszinogén aktiválás	[17]
Tripszin	[18]
Protrombin aktiválás	[19]
Termolizin	[20]
α -Amiláz	[21]
Konkanavalin A	[22]
Izoleucil t-RNA szintetáz (Mg^{2+})	[23]
Aequorin lumineszcencia	[24]
Acetilcolin receptor	[25]
III. Specifikus Ln^{3+}-protein kölcsönhatások, melyekben a Ca^{2+}-nak nincs szerepe.	
Albumin	[26]
Lizozim	[27]
Szubtilizin Carlsberg	[28]
Szubtilizin BPN ²	[28]
Elasztáz	[28]
IV. Más féminomok szubsztitúciója Ln^{3+}-ionokkal.	
Transzferrin, konalbumin (Fe^{3+})	[29]
Piruvát kináz (Mn^{2+})	[20]
Glutamin szintetáz (Mn^{2+})	[31]

melyekben a Ca^{2+} -ot helyettesíthetik a Ln^{3+} -ionok és gyakran megnövelik a különböző szubsztrátok kötődését, továbbá gátolják a Ca^{2+} jelenlétében tapasztalt normál aktivitást. A második csoport olyan fehérjéket tartalmaz, melyek a Ln^{3+} -ionokkal történő szubsztitúció után a Ca^{2+} proteinhez hasonlóan működnek, esetleg még hatásosabbak is. A Ca^{2+} proteineknek az I. és II. csoportba történő sorolása — amit a Ln_3^+ -helyettesítés tesz lehetővé — igen hasznosnak bizonyult. A Ln^{3+} -szubsztitúció nem okoz nagy változást, ha a Ca^{2+} csak szerkezetileg kötődik a proteinhez. A töltés, valamint a Ln^{3+} - és Ca^{2+} -ion közötti kisebb különbségek valószínűleg akkor fontosabbak, ha a Ca^{2+} -nak a protein funkciójában is szerepe van. Így az I. csoportbeli proteinek esetében a Ca^{2+} -nak lehet szerepe a működési mechanizmusban, míg a II. csoportbeli proteineknél a Ca^{2+} -nak nincs ilyen közvetlen szerepe.

A III. csoportbeli proteinek esetében a Ln^{3+} -ionokkal történő reakció specifikus, melyben a Ca^{2+} -ionok nem vesznek részt. Amennyiben a III. csoportbeli proteinek jobban megismerjük, lehetséges, hogy egy részüket az I. és II. csoportba sorolhatjuk. Így a Tb^{3+} -nak a szubtilizinhez és elasztázhoz történő erős és specifikus kapcsolódása azt mutatja, hogy azok szerkezetében a Ca^{2+} jelen lehet és ezt érdemes lenne részletesebben megvizsgálni [28]. A közelmúltban kimutatták, hogy mind a szubtilizin Carlsberg és BPN megköti a Ca^{2+} -ot és az asszociációs állandó az utóbbi enzimmel nagyobb, mint 10^{11} [32].

A fehérjék IV. csoportját azok alkotják, melyekben a Ln^{3+} -ionok nem a Ca^{2+} -ot vagy Mg^{2+} -ot, hanem más fémiont helyettesítenek.

Nyilvánvaló, hogy a Ln^{3+} -ionok könnyen helyettesítik a Ca^{2+} -ot sok biológiai rendszerben, feltehetően úgy, hogy legtöbbször a proteinekkel reagálnak. Egyes esetekben a kölcsönhatás eredményeképpen a Ln^{3+} -ionok gátló hatásúak, míg máskor nem. Érdekes azon elgondolkozni, hogy ha a lantanidák kevésbé ritkák lennének, akkor a természet hogyan választaná ki velük szemben a Ca^{2+} -ot.

A Ca^{2+} és Ln^{3+} ionsugarak összehasonlítása

A Ca^{2+} -ion effektív ionsugara szabályosan nő a koordinációs szám növekedésével és 6-, 7-, 8- és 9-es koordináció esetében 1,00, 1,06, 1,12 és 1,18 Å [33]. Az észlelt ionméreteknek a koordinációs számtól való függése a fémionok sztereokémiájának egy ismert vonása, mégis gyakran eltekintenek ettől a fémionok méretének az összehasonlításakor. (Attól függően, hogy az észlelt kötéstávolságokat hogyan osztják fel a résztvevő atomok vagy ionok között, az ionméretek abszolút értéke eltérő lehet a különböző összeállításokban. Ugyanakkor a kötéstávolság felosztásának elvétől függően egy-egy adott összeállításban a különböző atomok és ionok méretének a különbsége azonos.) Amint a 2. táblázatban látható, a háromvegyértékű lantanidaionok (Ln^{3+}) effektív ionsugara fokozatosan csökken a sorozat elejétől a végéig, így például a La^{3+} ($Z = 57$) ionmérete 1,16 Å, míg a Lu^{3+} ($Z = 71$) ioné 0,98 Å 8-as koordinációs szám

esetében. A Ln^{3+} -ionok koordinációs száma általában 8 és 9, míg a Ca^{2+} 6-, 7- és 8-as koordinációs számmal fordul elő. A 2. táblázat adatai szerint adott koordinációs szám esetében a Ln^{3+} -ionok közül a Ca^{2+} -ionnal közel azonos ionmérettel a Pr^{3+} rendelkezik. Annak következtében, hogy a Ln^{3+} -ionok mérete az atomszám növekedésével csak kismértékben, a Pr^{3+} -tól a Lu^{3+} -ig mindössze 0,15 Å-mal nő, várható, hogy a legtöbb Ln^{3+} -ion komolyabb szerkezeti változás okozása nélkül helyettesítheti a Ca^{2+} -ot mindazokban az esetekben, amikor a kötés kialakításában a fémionok méretének fontos szerepe van. A Ca^{2+} és a Lu^{3+} közötti egységnyi töltéskülönbség másodlagos jelentőségű a Ca^{2+} szuszti-túciója szempontjából. Az ásványokban előforduló izomorf helyettesítés nagyobb mértékben függ az ionmérettől, mint a töltéstől. Ehhez hasonlóan a biológiai rendszerekben a hasonló méretű Na^{+} és Ca^{2+} , valamint a K^{+} és Ba^{2+} is helyettesíthetik egymást [34]. A töltéskülönbségeknek feltehetően a reakciók sebességének az alakulásában lehet nagyobb szerepe, melyek a kötési helyeknél levő tiszta töltésekre érzékenyebbek. A Ca^{2+} - és Ln^{3+} -ionok töltésének az eltérése a reakciók sebességének az eltérésén keresztül a Ca^{2+} proteinek I. és II. csoportba történő besorolásának az alapját képezheti.

2. táblázat

Effektív ionsugarak, Å

Atomszám	Ion	Koordinációs szám			
		6	7	8	9
57	La^{3+}	1,03	1,10	1,16	1,22
59	Pr^{3+}	0,99	—	1,13	1,18
20	Ca^{2+}	1,00	1,06	1,12	1,18
60	Nd^{3+}	0,98	—	1,11	1,16
62	Sm^{3+}	0,96	1,02	1,08	1,13
63	Eu^{3+}	0,95	1,01	1,07	1,12
64	Gd^{3+}	0,94	1,00	1,05	1,11
65	Tb^{3+}	0,92	0,98	1,04	1,10
66	Dy^{3+}	0,91	0,97	1,03	1,08
67	Ho^{3+}	0,90	—	1,02	1,07
68	Er^{3+}	0,89	0,95	1,00	1,06
69	Tm^{3+}	0,88	—	0,99	1,05
70	Yb^{3+}	0,87	0,93	0,99	1,04
71	Lu^{3+}	0,86	—	0,98	1,03
12	Mg^{2+}	0,72	—	0,89	—

R. D. SHANNON, Acta Cryst., A32, 751 (1976)

Érdeemes egy kicsit közelebből megvizsgálni a lantanida kontrakció és a koordinációs szám együttes hatását a 2. táblázatban bemutatott ionméretekre. Adott fémion esetében a koordinációs szám értékének 6-ról 7-re és 8-ról 9-re történő fokozatos növelésekor az ionméret közel 0,06 Å-mal nő (a 8-ról 9-re történő változáskor ez gyakran csak 0,05 Å). Adott koordinációs szám esetében a sorozat elejétől a végéig tapasztalt méretcsökkenés (0,17–0,19 Å) közelí-

tőleg megegyezik a koordinációs szám 6-ról 9-re történő növekedések bekövetkező ionméret növekedéssel. Ezáltal a Ca^{2+} nehezebb Ln^{3+} -ionokkal történő helyettesítések lehetőség van a finomabb kiigazításokra, vagy az ionméret csökkenése vagy a koordinációs szám növekedése alapján. Így, például, ha a Ca^{2+} egy 6-os koordinációs helyet foglal el, amikor ionmérete 1,00 Å, akkor Eu^{3+} -mal vagy Gd^{3+} -mal történő helyettesítések vagy az ionsugár lesz, kisebb 0,05–0,06 Å-mal, vagy a koordinációs szám változik 6-ról 7-re és ekkor az Eu^{3+} és Gd^{3+} ionmérete közel megegyezik a 6-os koordinációs számú Ca^{2+} -ionéval. Az Eu^{3+} , Gd^{3+} (és a Tb^{3+} hasonlóan) általában olyan ionmérettel rendelkezik, mint a Ca^{2+} eggyel kisebb koordinációs számú környezetben. Hasonlóan az Er^{3+} ionmérete a kétszörös kisebb koordinációs számú kalciuménak felel meg. Ha a II. Táblázatban az azonos ionméreteket átlósan összekötjük, akkor látható, hogy a koordinációs szám egy egységgel történő csökkenésekor a lantanidák atomszáma 4–5-tel csökken. Így a Ca^{2+} -nak nehezebb lantanidákkal történő helyettesítések az ionméretek várhatóan kismértékben csökkennek, vagy a koordinációs számok nőnek.

A Ca^{2+} -nak Ln^{3+} -ionokkal történt helyettesítését két protein, a ponty parvalbumin [35] és a termolizin [20] esetében röntgendiffrakciós módszerrel is igazolták. A közölt eredmények csak az utóbbi protein esetében elegendő pontosak ahhoz, hogy a Ca^{2+} és Ln^{3+} tartalmú proteinekben a koordinációs számokat és kötéstávolságokat összehasonlítsuk. A termolizin egy hőstabilis proteolitikus enzim, amely normálisan 4Ca^{2+} -iont tartalmaz. Az enzim az aktivitását 3 Ln^{3+} -ionnal történő helyettesítés után is megtartja. A Ca^{2+} -ionok közül kettő 6-os koordinációjú és egy kettős helyet foglalnak el csak 3,8 Å távolságra egymástól. Ez a Ca^{2+} pár háromszoros karboxilát híddal kapcsolódik össze. A 3 karboxilát csoportot 2 glutaminát és 1 asparagil csoport biztosítja és minden oxigén atomjuk egy-egy Ca^{2+} -ionhoz koordinálódik. A két Ca^{2+} -ion helyét csak egy Ln^{3+} -ion foglalja el, amikor a karboxilát oldallánc elmozdulásával a koordinációs szám valószínűleg nő, és így a másik hely affinitása csökken. Az alább ismertetett oldatban végzett vizsgálatok szerint a Ln^{3+} -ion igen erősen kötődik a két Ca^{2+} -ion helyére, még denaturáló feltételek mellett is. A termolizin másik két Ca^{2+} -ionja egymástól távolabb kötődik. Ezek koordinációs száma 6, illetve 7, és Eu^{3+} -mal történő helyettesítésükkor a koordinációs számok mindkét esetben nőnek. A 6 funkciós csoporttal kötött Ca^{2+} -, Eu^{3+} -ionnal történő helyettesítések a koordinációs szám nő. A víz kisebb elmozdulásával az Eu^{3+} egy asparagil oldallánc karboxilát csoportjának mindkét oxigénjéhez kötő távolságba kerül. A hetes koordinációs számú Ca^{2+} helyettesítések a koordinációs szám egy további vízmolekula felvételével 8-ra nő. Így a termolizin Ca^{2+} -ionjainak Ln^{3+} -ionokkal való szubsztitúciója kétféle hatással, egy oldallánc karboxilát csoportjának a nagyobb mértékű bevonásával, valamint egy további vízmolekulának a koordinációjával jár. A röntgendiffrakciós kritériumok szerint a Ln^{3+} -ionokkal jó izomorfizmussal történhet a Ca^{2+}

szubsztitúció és a nagyobb rendszámú lantanidák esetében a szerkezet módosulása kisebb mértékű [20]. Ezek az eredmények összhangban vannak a fentebbi elvekkel, mivel az Eu^{3+} ionmérete megegyezik az eggyel kisebb koordinációs számú Ca^{2+} -ionéval és az elsősorban 8-as koordinációs számú nehezebb lantanidák ionmérete (2. táblázat) közel azonos a 6-os koordinációs számú Ca^{2+} -ionéval.

A lantanidák vizsgálatára alkalmazható fizikai módszerek

A La^{3+} és Lu^{3+} kivételével valamennyi hozzáférhető lantanida tartalmaz párosítatlan f elektront és így mind a mag-mágneses rezonancia (NMR), mind az elektronspin rezonancia (ESR) módszer alkalmazható a környezetük vizsgálatára. Néhány lantanidaion NMR eltolódási próbaként („shift”-próba) használható, míg a félig telített 4f héjjal rendelkező Gd^{3+} az NMR spektroszkópiában sávszélesítési próbaként és az ESR vizsgálatoknál is alkalmazható. Mivel jelen közleményben a fő hangsúly más fizikai módszereken van, a mágneses rezonancia módszereket a továbbiakban nem tárgyaljuk. A proteinekhez kötött Ln^{3+} -ionokkal kapcsolatos mágneses rezonancia vizsgálatokra a tripszin [36], stafilococcusz nukleáz [37], lizozim [38], albumin [39], piruvát kináz [30] és Myeloma protein MOPC 315 [40] esetében találhatunk példát.

A La^{3+} és Lu^{3+} kivételével valamennyi Ln^{3+} -ionnak van intrakonfigurációs f—f átmenetektől származó abszorpciós spektruma, melyek a szokásos optikai abszorpciós spektroszkópiai módszerekkel könnyen vizsgálhatók. Ugyanakkor annak következtében, hogy az f—f átmenetekkel kapcsolatos extinkciós koeficiensek értéke általában nagyon kicsiny, a Ln^{3+} -proteinekkel végzett vizsgálatoknál 10^{-2} M Ln^{3+} -ionkoncentráció esetében az optikai abszorpciós spektroszkópiai vizsgálatok csak a műszerek érzékenységének a határán végezhetőek. Ezzel szemben a proteinekhez kötött Tb^{3+} -ionok intrakonfigurációs f—f átmeneteiből származó fényemissziója a detektálási határnál még akkor is nagyobb, amikor a Tb^{3+} koncentráció 10^{-5} M körül van. Így az emissziós vizsgálatok legalább három nagyságrenddel nagyobb érzékenységgel végezhetőek az abszorpciós spektroszkópiás vizsgálatoknál. Bár más Ln^{3+} -ionok és komplexek is elég intenzíven emittálnak oldatfázisban, de csak a Tb^{3+} emissziójának az intenzitása elég nagy proteinekhez kapcsolódva vizes oldatokban.

A Tb^{3+} mint lumineszcenciás próba

Protein rendszerekben a Tb^{3+} lumineszcenciája gerjeszthető az aromás oldalláncokról történő energiaátvitellel, amelyek közeli ultraibolya sugárzással közvetlenül gerjeszthetőek [28]. A teljes folyamat a következőképpen írható le: 1. a fenilalanin, tirozin vagy triptofán aromás oldalláncának abszorpciója a 250—300 nm tartományban, 2. sugárzás nélküli energiaátvitel egy aromás oldal-

láncról a közeli Tb^{3+} -ionra, 3. erősen megnövekedett Tb^{3+} lumineszcencia a zöld, 535–555 nm spektrumtartományban. Mivel a 2. lépésben történő energiaátvitel valószínűleg dipolus-kvadropolus mechanizmus szerint folyik le, annak határfoka a donor és akceptor helyek közötti távolsággal (r) feltehetően r^{-8} szerint változik. Ahhoz, hogy az energiaátvitel megtörténjék, az aromás oldalláncnak az emittáló Tb^{3+} -ionhoz közel kell elhelyezkedni. A Tb^{3+} zöld lumineszcenciája felhasználható annak jelzésére, hogy az aromás oldallánc részt vesz-e az energiaátviteli folyamatban, vagy nem. Modellvegyületekkel és ismert kristályszerkezetű proteinekkal végzett vizsgálatokból ismert, hogy a gerjesztési spektrumokban a 259, 280 és 295 nm-nél levő maximumok fenilalanin, tirozin és triptofán oldalláncokról történő energiaátvitelnek felelnek meg [28]. A tirozin ionizált fenolát csoportjáról történő energiaátvitel ugyancsak egy 195 nm körüli gerjesztési spektrumot eredményez, de a fenolcsoport ionizációja savas és semleges oldatban a legtöbb protein esetében nem következik be. A tirozin ionizált fenolát csoportjáról történő energiaátvitel a transferrinben és konalbuminban akkor is bekövetkezhet amikor a Fe^{3+} -iont Tb^{3+} -mal helyettesítik. A Tb^{3+} jellemző zöld lumineszcenciájának a protein közeli ultraibolya fényel történő besugárzásakor tapasztalt növekedése információt szolgáltat a Tb^{3+} kötési állapotáról. A gerjesztési spektrum vizsgálata lehetővé teszi az energiaátviteli folyamatban résztvevő aromás oldallánc minőségének a megállapítását. A fenilalaninról történő energiaátvitel egyértelmű megállapítása annak gyengébb abszorpciója miatt tirozin és triptofán jelentékeny hozzájárulása esetében nem lehetséges.

Az energiaátvitel jelentékeny távolságfüggésén túl a Tb^{3+} lumineszcencia érzékenysége a Ca^{2+} kötési helyek finomabb részleteinek a vizsgálatánál megnövekszik az emittáló Tb^{3+} cirkulárisan polarizált lumineszcenciájának (CPL) a vizsgálatával. A CPL a királis lumineszkáló rendszerek balra és jobbra cirkulárisan polarizált fényemissziójának az eltérésére utal [41]. A CPL az abszorpciós spektrumokkal kapcsolatos cirkuláris dikroizmus emissziós megfelelője és hasonlóan érzékeny a geometria részleteire, de ez az emittáló részecskék gerjesztett állapotára vonatkozik. A Tb^{3+} 535–555 nm közötti emissziója a szabad Tb^{3+} -ion ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ átmenetének (foszforeszcencia) felel meg. Ez egy megengedett, mágneses dipolus átmenet, így várható, hogy jelentékeny optikai aktivitással rendelkezik, ha a Tb^{3+} egy királis ligandum környezetében tartózkodik. Mivel néhány L-aminosavból összetett proteinben a megnövekedett Tb^{3+} emisszió esetében ellentétes előjelű CPL spektrumot észleltek, így az aszimmetrikus α -szénatom abszolút konfigurációjának csak jelentéktelen szerepe van a Tb^{3+} kötőhelyek kiralitásának a meghatározásában [28]. A Tb^{3+} emissziónál tapasztalt CPL valószínűleg a donor csoportok királis elhelyezésének, valamint a kromoforok — mint a Tb^{3+} kötőhelyek közvetlen szomszédságában levő aromás oldalláncok — aszimmetrikus elrendezésével kapcsolatos intenzív elektromos dipol átmeneteknek a következménye. Mivel a legkülső

kötőhelyeken kötött Tb^{3+} a koordinációs szférájában nem királis vízmolekulákat is tartalmaz, a CPL jelentkezése arra utal, hogy a Tb^{3+} belsőbb kötőhelyekhez kapcsolódik. Alacsony szimmetriájú ligandumterekben a ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ átmenet elfajultsága részben megszűnik és a teljes lumineszcencia (TL), valamint a CPL spektrumban felhasadás figyelhető meg. A kiralitás mértékének a mennyiségi jellemzésére a lumineszcencia diszimetria faktor (g_{rum}) adható meg, amely a CPL intenzitás és a TL intenzitás felének a viszonya egy-egy adott hullámhossznál.

A Tb^{3+} lumineszcencia vizsgálatának eredményei

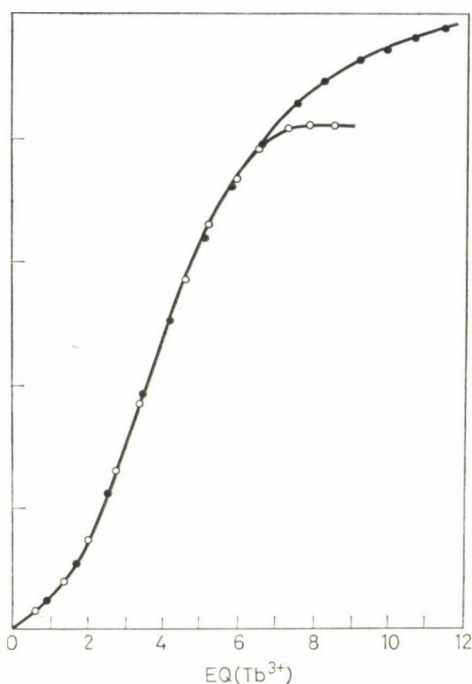
Megvizsgálták a megnövekedett Tb^{3+} lumineszcencia előfordulását 40, a Ca^{2+} -mal többségükben kölcsönhatásba lépő protein esetében [28]. A Tb^{3+} általában erősebben kötődik a Ca^{2+} -nál, de csak a közeli aromás résztől energiát kapó Tb^{3+} észlelhető. Talán meglepő, hogy a vizsgált 40 protein közül 36 esetében jelentkezett az intenzív zöld Tb^{3+} lumineszcencia. Bár a gerjesztési spektrum legáltalánosabban a triptofánról történő energiaátvitelt jelzi, a tirozín és a fenilalanin oldallánc részvételével bekövetkező átvitel is előfordul. A bevitt Tb^{3+} és a közeli aromás kromoforok gyakori előfordulása alapján a Tb^{3+} emisszió sokat ígérő, hasznos próbának látszik a proteinek szerkezeti sajátosságainak a leírásánál. Ráadásul a vizsgált esetek több mint negyedénél jelentkezik a lumineszcencia cirkuláris polarizációja (CPL), ami egy további lehetőséget nyújt a Tb^{3+} kötési helyek geometriájának a részletesebb vizsgálatára.

Az alábbiakban bemutatunk néhány példát a vizsgálataink eredményeiből, melyek illusztrálják a nyerhető információk sokféleségét.

Termolizin. Az oldatvizsgálatok azt mutatják, hogy az első bevitt Tb^{3+} a kettős kötési helyen levő két Ca^{2+} -iont helyettesíti és erősen kötött [42]. Ez a Tb^{3+} nem távolítható el EDTA-val, ami a másik két Ca^{2+} -iont eltávolítja a proteinből. Tb^{3+} -ionokkal végzett titrálásakor a TL görbe intenzitása szabálytalanul nő 5 ekvivalens Tb^{3+} hozzáadásáig. CPL ugyancsak jelentkezik, de a teljes értékét már 1 ekvivalens Tb^{3+} bevitele után eléri [28]. A CPL-t a kettős helyen kötött Tb^{3+} eredményezi, amelyikhez közel egy triptofán (186) helyezkedik el. EDTA felesleg és/vagy L-fenilalanil-fenilalaninamid inhibitor hozzáadása nem változtatja meg a CPL sáv alakját vagy intenzitását. Így a másik két Ca^{2+} eltávolítása és/vagy inhibitor hozzáadása nem befolyásolja jelentékenyen a kettős helyen kötött Tb^{3+} környezetét.

Protrombin. A vérárvadás komplex folyamatában résztvevő protrombin 11 Ca^{2+} -iont köt meg, az első hármat együttesen [43, 44]. Ez a viselkedés az 1. ábrán feltüntetett Tb^{3+} emissziós titrálás eredményében is jelentkezik, ahol az első 3 ekvivalens hozzáadásakor egy indukciós tartomány figyelhető meg, majd 11 ekvivalens körül kiegyenlítődés, ahol mind a triptofán, mind a tirozín

hozzájárul az energiaátvitelhez [28]. 5 : 1 és 18 : 1 Tb^{3+} -protrombin mólarány-nál a teljes Tb^{3+} emisszió kifejlődéséért félideje 22 °C-on 9 perc. Így a Tb^{3+} megkötődés sebességmeghatározó lépése a protein átcsavarodása. Az I. amino terminális protrombin fragmentum olyan Tb^{3+} emissziós titrálási görbét eredményez, amely 7 ekvivalensig megegyezik a protrombinéval, ahonnan a görbe nem változik (1. ábra). Így az I. fragmentum tartalmazza az erős Tb^{3+} kötő-



1. ábra. Az ökör protrombin (—●—) és a protrombin fragmentum (—○—) Tb^{3+} — emissziós titrálási görbéje

helyeket. A gerjesztési spektrum azt mutatja, hogy a platótartományban a triptofán abszorpciója dominál. A Tb^{3+} -ra kapott eredmények jól összehasonlíthatók a 6 ekvivalens Ca^{2+} -nak az I. fragmentumhoz együttesen történő kötődésénél tapasztaltakkal [44]. A Tb^{3+} -nak a protrombinhoz vagy annak az amino terminális fragmentumához történő kötődése vizsgálatának az eredményei megegyeznek a Ca^{2+} kötődésének a vizsgálatára végzett teljesen független kísérletek eredményeivel, még az első néhány ekvivalens együttes kötődése hasonlóságában is. Ez a megegyezés határozottan azt mutatja, hogy a Ca^{2+} szubsztitúciójakor a Tb^{3+} csak a Ca^{2+} kötési helyekhez kapcsolódik.

Parvalbumin. A parvalbuminok a halak és kételtűek fehér izmának a Ca^{2+} -kötő proteinjei, melyek kis molekulásúlyúak és vízben jól oldódnak. A ponty izom Ca^{2+} -kötő parvalbuminja (izotyp B vagy 3) egy ismert szekven-

ciájú [45] 108 aminosavat tartalmazó polipeptid láncból áll, amely 10 fenilalanint tartalmaz, de triptofánt vagy tirozint nem. Kristályszerkezetét 0,19 nm feloldásig megállapították [46]. A közel gömbalakú protein majdnem félig spirális, hat azonos hosszúságú, A—F betűkkel jelölt spirális tartományból áll. A spirális részek közötti hurkok közül kettő tartalmaz Ca^{2+} -ot. Egy Ca^{2+} ion a C és D spirális részek között, 6 protein donor atom által koordinált állapotban található. A második, az E és F spirálok közötti Ca^{2+} 8-as koordinációjú és egy koordinációs helyét vízmolekula foglalja el. Valamennyi Ca^{2+} -ot oxigén donor atomok koordinálják, melyeket az azparaginát és glutaminát oldalláncokon levő négy negatív töltéssel rendelkező karboxilát csoport biztosít. A Ca(CD) esetében az egyik oxigén a Phe-57 karbonil oxigénje. Mivel a Phe-57 aromás oldallánca ráfekszik a Ca(EF)-re 0,5 nm távolságon belül, ez az aminosav rész lehetőséget biztosít a CD és EF hurkok közötti Ca^{2+} -ionok kölcsönhatására.

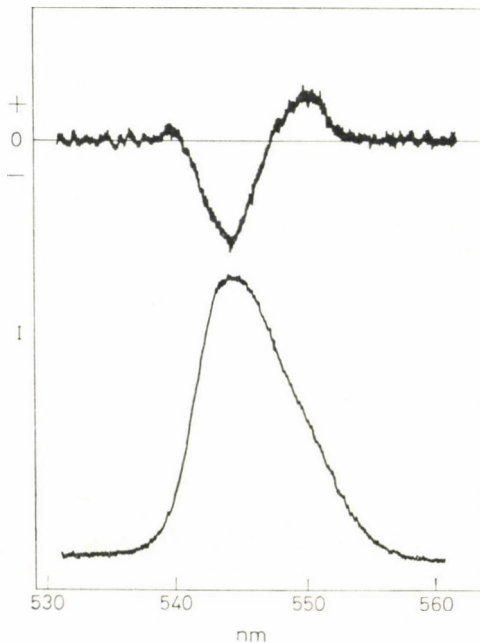
A ponty parvalbumint tartalmazó oldathoz Tb^{3+} -ionokat adva a Ca^{2+} -helyettesítés könnyen végbemegy. Az egyéb proteineknél tapasztaltakhoz hasonlóan a parvalbumin is erősebben köti a Tb^{3+} -ot a Ca^{2+} -nál. A helyettesítést a Tb^{3+} 535—555 nm közötti jellegzetes zöld lumineszcenciájának a protein 259 nm-es UV-fénnyel történő besugárzásakor tapasztalt drámai növekedése jelzi [47]. A Tb^{3+} lumineszcenciát a besugárzott Phe-57 aromás gyűrűről az EF helyen kötött Tb^{3+} -ra történő energiaátvitel eredményezi. A pontyizom kalciumkötő parvalbuminjával végzett kiterjedt vizsgálatok szerint sem a két Ca^{2+} , sem a két Tb^{3+} kötődése nem együttesen történik [48]. A vizsgált 40 protein közül melyek a 250—300 nm közötti tartományban végzett besugárzásra megnövelik a Tb^{3+} lumineszcenciáját, egyedül csak a parvalbumin mutat emisszió intenzitás maximumot 1,6 ekvivalens Tb^{3+} hozzáadásakor. Ezt a Tb(EF) lumineszcenciájától származó intenzitásmaximumot nem a Tb(CD) kioltó hatása eredményezi. Valószínű, hogy a sugárzás nélküli energiaszétosztódást a Tb(EF)-hez kötött vízmolekulák és a szabad Tb^{3+} -ionok közötti kölcsönhatás okozza. A Tb-parvalbumin lumineszcencia intenzitásának Ca^{2+} - és más Ln^{3+} -ionok hozzáadására bekövetkező csökkenését összehasonlították [48].

A Tb-parvalbumin lumineszcenciája részben szintén cirkulárisan polarizált és a CPL, valamint TL spektrumok lényegében azonosak a troponin-C esetében tapasztalttal (2. ábra) [47, 49]. A parvalbuminra kapott g_{rum} disszimmetriafaktorok a 3. táblázat felső részén találhatóak. A TL és CPL spektrumok mint jellemző próbák felhasználhatók a Tb-mal helyettesített parvalbuminok tulajdonságainak a vizsgálatára és más Tb^{3+} -ot tartalmazó Ca^{2+} -izomproteinekkel történő összehasonlításra.

Troponinek. A Ca^{2+} átmeneti áramlása szabályozza az izom kontrakciót. A gerincesek izma troponint tartalmaz. Ez egy Ca^{2+} modulált protein, amelynek kritikus szerepet tulajdonítanak a kontrakció létrejöttében az egyéb izomproteinekkel való asszociációja révén. A troponin 3 különböző polipeptid láncból áll, melyek közül a legkönnyebb a TN—C (mólsúlya 18.000) 4 Ca^{2+} -

iont köt. Ca^{2+} jelenlétében a TN—C megváltoztatja a második komponensnek, a TN—I-nek a hatását, amely az aktomizin ATPáz aktivitását gátolja. A harmadik troponin rész a TN—T, a tropomiozin proteinnel lép kölcsönhatásba.

Egy Ca^{2+} -ion Tb^{3+} -ionnal történő helyettesítése a nyúl vázizom [49] vagy az ökör szívizom TN—C-ben [50] az aromás tartományban történő besugárzás hatására zöld Tb^{3+} lumineszcenciát eredményez 545 nm körül. A Tb^{3+} -lumineszcencia gerjesztési spektrumának a vizsgálata szerint mindkétféle TN—C molekula esetében a gerjesztési maximum 280 nm-nél jelentkezik, ami arra mutat, hogy az energiaátviteli folyamatban egy tirozin oldallánc vesz részt. A Tb^{3+} -lumineszcencia részlegesen szintén cirkulárisan polarizált (2. ábra). A 3. táblázatban a kétféle TN—C-nek és a ponty parvalbuminnak a



2. ábra. Tb_3^+ -mal szubsztituált nyúlizom troponon-C cirkulárisan polarizált lumineszcencia (felső) és a teljes lumineszcencia (alsó) spektruma

CPL szélsőértékeinél megállapított diszimetriafaktor értékeit hasonlítottuk össze. A 3. táblázat szerint a CPL nem jelentkezik a nyúl vázizom troponin trimerje vagy a TN—C-nek az ökör szívizom más troponin komponensével történő kölcsönhatásakor. Az egyéb troponin komponensek részlegesen szintén kioltják a Tb^{3+} -mal szubsztituált TN—C lumineszcenciáját. Így a CPL és TL spektroszkópia lehetőséget nyújt a Tb^{3+} mikrokozonyzatának a vizsgálatára az egyéb troponin komponensekkel másodlagos kölcsönhatásba lépő TN—C esetében. A módszer annyira érzékeny, hogy az olyan szerkezeti változásokról is tudósít, melyek röntgendiffrakciós vizsgálatokkal sem észlelhetők.

3. táblázat

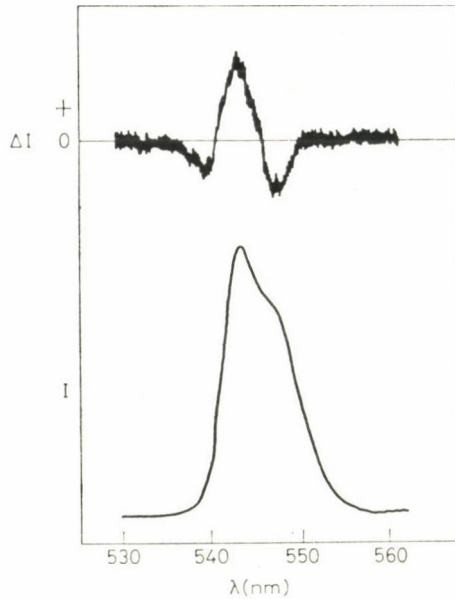
A Tb (III) lumineszcencia disszimmetriafaktorai

	545 nm	550 nm
Ponty parvalbumin	-0,050	+0,058
Nyúlesont TN-C	-0,058	+0,054
Nyúlesont troponin	0	0
Ökör szív TN-C	-0,060	+0,048
TN-C + TN-I	0	0
TN-C + TN-T	0	0
TN-C + TN-I + + TN-T	0	0
Termolizin	+0,142	-0,092
Elasztáz	+0,062	-0,022
α -Amláz, baktericid	-0,062	+0,030

A nyúl vázizom TN-C és az ökör szívizom TN-C Tb³⁺-mal történő szubsztitúciója esetében kapott CPL szélsőértékek hullámhossza és a g értékek gyakorlatilag azonosak, amint ez a 3. táblázatban látható. Ezen túl a mindkét protein gerjesztési spektrumában 280 nm-nél jelentkező maximum arra mutat, hogy a Tb³⁺ lumineszcenciához vezető energiaátviteli folyamatban egy tirozin oldallánc szerepel donor csoportként. Ennek alapján fel lehet tételezni, hogy mindkét proteinben a tirozin oldallánc „ráfekszik” a Tb³⁺-ionra és a Tb³⁺-kötőhely körüli kiralitás mindkét fehérjében gyakorlatilag azonos (ez a CPL spektrumok hasonlóságából következik). A nyúl vázizom TN-C két, a marha szívizom TN-C pedig három tirozin oldalláncot tartalmaz. Az aminosav szekvencia mindkét protein esetében ismert és annak a tirozin részek részvételével kapcsolatos egyezése csak a nyúl vázizom TN-C 109. és az ökör szívizom TN-C 111. helyén található [51]. Így az emissziós kísérleteinkben a Tb³⁺-ra történő energiaátvitelben bizonyára ez a homológ tirozin rész vesz részt. Ennek a megállapításnak a további megerősítését jelenti a Tb³⁺-mal szubsztituált ponty parvalbumin CPL vizsgálatának az eredménye, amely nagyon hasonló a TN-C molekulák esetében kapotthoz. A parvalbumin esetében ugyanakkor a gerjesztési spektrum maximuma 259 nm-nél jelentkezik, ami arra utal, hogy az energiaátviteli folyamatban a fenilalanin-maradék vesz részt [47]. Az aminosav szekvenciákat figyelembe véve a parvalbumin Phe-57 és a nyúl vázizom TN-C Try-109 helyei egyeznek meg [52]. A ponty parvalbumin kristályszerkezete azt mutatja, hogy a Phe-57 aromás oldallánc „ráfekszik” a Ca(EF) helyen levő Tb³⁺-ionra [46]. Így a különböző részekből összetett Ca²⁺-proteinek esetében a Ca²⁺ kötőhely jellemző vonása az aromás oldallánc jelenléte, amely ráilleszkedik egy Tb³⁺-mal könnyen helyettesíthető közel azonos kiralitású Ca²⁺ kötőhelyre.

Szerin proteázok. A Ca²⁺-nak szerepe van a tripszinogénnek tripszinné történő átalakulásában és az utóbbinak az autolízissel szembeni rezisztenciájá-

ban, de ezen túl a szerin proteázok (a proteinek amid kötésének a hidrolízisét katalizáló enzimek) működésében a fémionoknak nincs szerepe. A Ln^{3+} -ionok hatásosabbak a Ca^{2+} -nál a tripszinogénnek tripszinné történő átalakítása gyorsításában [17]. A Gd^{3+} a tripszinhez történő kötődésben verseng a Ca^{2+} -mal, ami jelzi, hogy kapcsolódásuk azonos helyre történik [36]. Valamennyi vizsgált szerin proteáz — a tripszinogén, tripszin, kimotripszinogén, kimotripszin, szubtilizin Carlsberg, szubtilizin BPN' és elasztáz — esetében megnövekedett Tb^{3+} lumineszcenciát észleltünk [28]. A porcin elasztáz Tb^{3+} lumineszcenciája különösen erős és amint a 3. ábra mutatja, szintén cirkulárisan polarizált.



3. ábra. Tb^{3+} -mal szubsztituált elasztáz CPL (felső) és TL spektruma (alsó)

A g_{rum} faktorok a 3. táblázatban vannak feltüntetve. $\text{pH} = 6,5$ -nél L-Ala-L-Ala-L-Ala inhibitort feleslegben hozzáadva a TL 50%-kal, míg a CPL 100%-kal nő. N-acetil, N-acetil-metilészter származékok vagy magának az inhibitornak a hozzáadása $\text{pH} = 8,1$ esetében a Tb^{3+} -emisszió közel teljes kioltásához vezet. Így a protonált ammóniumcsoport jelenléte az inhibitoron lényegesnek tűnik a Tb^{3+} elasztáz esetében észlelt TL és CPL intenzitása szempontjából.

Köszönetnyilvánítás

Az ismertetett vizsgálatokat Prof. FREDERICK S. RICHARDSON érdeklődése és fáradozásai nélkül nem végezhetjük volna el. A munka nem csupán egyszerű együttműködés volt Richardson professzorral, mivel a TL és CPL mérés-

sére alkalmas készüléket Ő tervezte és építette. A vele végzett munka a szerző számára öröm és megtiszteltetés is volt. A készülék építésében és a mérések kivitelezésében sokat közreműködő Dr. HARRY G. BRITAINNEK ugyancsak nagyon sok köszönettel tartozik a szerző.

Összefoglalás

A kalciumion fontos szerepet játszik sok biológiai folyamatban. A Ca^{2+} -ion környezete vizsgálható a Ca^{2+} háromvegyértékű lantanidaionokkal (Ln^{3+}) történő helyettesítésével. A Ca^{2+} -proteinek két csoportba sorolhatók aszerint, hogy a Ln^{3+} -ionokkal végzett helyettesítés gátolja a működésüket, vagy nem. Bár a Ca^{2+} -nak elsősorban a nem-gátolt proteinekben van fontos szerkezeti szerepe, valószínű, hogy részt vesz az gátolt proteinek működési mechanizmusában is. A Ca^{2+} - és Ln^{3+} -ionok mérete hasonló; a legtöbb Ln^{3+} -ion valamivel nagyobb a Ca^{2+} -nál az azonos koordinációs számú vegyületekben és így a Ln^{3+} -ionokkal történő helyettesítés a kötéstávolságok kismértékű csökkenésével vagy a koordinációs szám növekedésével kapcsolatos. A Tb^{3+} lumineszcenciája érzékeny környezeti próbának bizonyult a proteinhez kapcsolódó Ca^{2+} kötési helyeinek a megállapítása során. Az aromás oldalláncok besugárzása majd a sugárzás nélküli energiaátvitel a közeli Tb_3^{3+} -ra egy nagyon erős zöld lumineszcenciát eredményez. A protein környezete által indukált kiralitás miatt gyakran észlelhető a Tb^{3+} lumineszcencia cirkuláris polarizációja. A Tb^{3+} lumineszcencia vizsgálatok a Ca^{2+} kötési helyek környezetének a megállapításában néhány protein esetében eredménnyel jártak.

Summary

Calcium ion plays an essential role in many biological processes. The environment about Ca^{2+} may be probed by substitution of tripositive lanthanide ions, Ln^{3+} . Ca^{2+} proteins fall into two broad classes: those that are inhibited by Ln^{3+} substitution and those that are not. It is suggested that although Ca^{2+} undertakes a primarily structural role in the Ln^{3+} non-inhibited proteins, Ca^{2+} may participate in the mechanism of action of Ln^{3+} inhibited proteins. Ca^{2+} and Ln^{3+} radii are similar; most Ln^{3+} are slightly larger than Ca^{2+} in complexes of the same coordination number, and substitution of Ln^{3+} for Ca^{2+} is accommodated by a slight decrease in bond distance of by an increase in coordination number. Luminescence from Tb^{3+} has been demonstrated to be a sensitive environmental probe of Ca^{2+} binding sites in proteins. Irradiation of aromatic side chains and radiationless energy transfer to a nearby Tb^{3+} results in a strongly enhanced green luminescence from the Tb^{3+} . Due to chirality induced by a protein environment, it is often also possible to observe circular polarization of Tb^{3+} luminescence. Tb^{3+} luminescence results are utilized to describe the environs of Ca^{2+} binding sites in several proteins.

IRODALOM

1. E. NIEBOR, *Structure and Bonding*, 22, 1 (1975).
2. R. PRADOS, L. G. STADTHER, H. DONATO, Jr., R. B. MARTIN, J. *Inorg. Nucl. Chem.* 36, 689 (1974).
3. A. R. PAECOCKE, P. A. WILLIAMS, *Nature*, 211, 1140 (1966).
4. G. NAGAHASHI, W. W. THOMPSON, R. T. LEONARD, *Science*, 183, 670 (1974).
5. R. B. MIKKELSEN, D. F. H. WALLACH, *Biochem. Biophys. Acta*, 363, 211 (1974).
6. M. TAKATA, W. F. PICKARD, J. W. LETTVIN, J. W. MOORE, *Physiol.*, 50, 461 (1966).
7. C. VAN BREEMEN, P. de WEER, *Nature* 226, 760 (1970).
8. N. SPERELAKIS, R. VALLE, C. OROZCO, A. MARTINEZ-PALOMO, R. RUBIO, *Am. J. Physiol.*, 225, 793 (1973).
9. A. L. LEHNINGER, E. CARAFOLI, *Arch. Biochem. Biophys.*, 143, 506 (1971).
10. V. VAN BREEMEN, *Arch. Intern. Physiol. Biochem.*, 77, 710 (1969).
11. B. G. KATZUNG, H. REUTER, H. PORZIG, *Experientia*, 29, 1073 (1973).
12. M. M. BOUCEK, R. SNYDERMAN, *Science*, 193, 905 (1976).
13. B. FURIE, A. EASTLAKE, A. N. SCHECHTER, C. B. ANFENSEN, *J. Biol. Chem.*, 248, 5821 (1973).
14. B. C. FURIE, B. FURIE, *J. Biol. Chem.*, 250, 601 (1975).
15. B. S. COOPERMAN, N. Y. CHUI, *Biochemistry*, 12, 1670 (1973).
16. C. M. GRISHAM, private communication.

17. J. E. GOMEZ, E. R. BIRNBAUM, D. W. DARNALL, *Biochemistry*, **13**, 3745 (1974).
18. M. EPSTEIN, A. LEVITZKI, J. REUBEN, *Biochemistry*, **13**, 1777 (1974).
19. B. C. FURIE, K. G. MANN, B. FURIE, *J. Biol. Chem.*, **251**, 3235 (1976).
20. B. W. MATTHEWS, L. H. WEAVER, *Biochemistry*, **13**, 1719 (1974).
21. G. E. SMOLKA, E. R. BIRNBAUM, D. W. DARNALL, *Biochemistry*, **10**, 4556 (1971). D. W. DARNALL, E. R. BIRNBAUM, *ibid.*, **12**, 3489 (1973).
22. A. D. SHERRY, A. D. NEWMAN, C. G. GUTZ, *Biochemistry*, **14**, 2191 (1975).
23. M. S. KAYNE, M. COHN, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **46**, 1285 (1972).
24. K. T. IZUTSU, S. P. FELTON, I. A. SIEGEL, W. T. YODA, A. C. N. CHEN, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **49**, 1034 (1972). O. SHIMOMURA, F. H. JOHNSON, *ibid.*, **53**, 490 (1973).
25. H. RUBSAMEN, G. P. HESS, A. T. ELDEFRAWI, M. E. ELDEFRAWI, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **68**, 56 (1976); H. RUBSAMEN, M. MONTGOMERY, G. P. HESS, A. T. ELDEFRAWI, M. E. ELDEFRAWI, *ibid.*, **70**, 1020 (1976).
26. E. R. BIRNBAUM, J. E. GOMEZ, D. W. DARNALL, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 5287 (1970).
27. K. KURACHI, L. C. SIEKER, L. H. JENSEN, *J. Biol. Chem.*, **250**, 7663 (1975).
28. H. G. BRITAIN, F. S. RICHARDSON, R. B. MARTIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 8255 (1976).
29. C. K. LUK, *Biochemistry*, **10**, 2838 (1971); A. GAFNI, I. Z. STEINBERG, *ibid.*, **13**, 800 (1974).
30. K. M. VALENTINE, G. L. COTTAM, *Arch. Biochem. Biophys.*, **158**, 346 (1973). G. L. COTTAM, K. M. VALENTINE, B. C. THOMPSON, A. D. SHERRY, *Biochemistry*, **13**, 3532 (1974).
31. F. C. WEDLER, V. D'AUROA, *Biochim. Biophys. Acta*, **371**, 432 (1974).
32. G. VOORDOUW, C. MILO, R. S. ROCHE, *Biochemistry*, **15**, 3716 (1976).
33. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr.*, **A32**, 751 (1976).
34. N. SPERELAKIS, M. F. SCHNEIDER, E. J. HARRIS, *J. Gen. Physiol.*, **50**, 1565 (1967); K. HERMSMEYER, N. SPERELAKIS, *Am. J. Physiol.*, **219**, 1108 (1970).
35. P. C. MOEWS, R. H. KRETSINGER, *J. Mol. Biol.*, **91**, 229 (1975).
36. F. ABBOTT, D. W. DARNALL, E. R. BIRNBAUM, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **65**, 241 (1975). F. ABBOTT, J. E. GOMEZ, E. R. BIRNBAUM, D. W. DARNALL, *Biochemistry*, **14**, 4935 (1975).
37. B. FURIE, J. H. GRIFFEN, R. J. FELDMAN, E. A. SOKOLOSKI, A. N. SCHECHTER, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.*, **71**, 2833 (1974).
38. C. G. BUTCHARD, R. A. DWEK, P. W. KENT, R. J. P. WILLIAMS, A. V. XAVIER, *Eur. J. Biochem.*, **27**, 548 (1972); R. JONES, R. A. DWEK, S. FORSEN, *ibid.*, **47**, 271 (1975). I. D. CAMPBELL, C. M. DOBSEN, R. J. P. WILLIAMS, *Proc. Roy. Soc.*, **A345**, 41 (1974).
39. J. REUBEN, *Biochemistry*, **10**, 2834 (1971); *J. Phys. Chem.*, **75**, 3164 (1971).
40. R. A. DWEK, J. C. A. KNOTT, D. MARSH, A. C. McLAUGHLIN, E. M. PRESS, *Europ. J. Biochem.*, **53**, 25 (1975).
41. F. S. RICHARDSON, J. P. RIEHL, *Chem. Rev.*, in press.
42. F. W. DAHLQUIST, J. W. LONG, W. L. BIGBEE, *Biochemistry*, **15**, 1103 (1976).
43. J. STEFANO, P. O. GANROT, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **50**, 98 (1973); R. A. HENRICKSON, C. M. JACKSON, *Arch. Biochem. Biophys.*, **170**, 149 (1975).
44. S. P. BAJAJ, R. J. BUTKOWSKI, K. G. MANN, *J. Biol. Chem.*, **250**, 2150 (1975).
45. C. J. COFFE, R. A. BRADSHAW, *J. Biol. Chem.*, **248**, 3305 (1973).
46. R. H. KRETSINGER, C. E. NOCKOLDS, *J. Biol. Chem.*, **248**, 3313 (1973); P. C. MOEWS, R. H. KRETSINGER, *J. Mol. Biol.*, **91**, 201 (1975).
47. H. DONATO, JR. R. B. MARTIN, *Biochemistry*, **13**, 4575 (1974).
48. D. J. NELSON, T. L. MILLER, R. B. MARTIN, *Bioinorganic Chem.*, közlés alatt.
49. T. L. MILLER, D. J. NELSON, H. G. BRITAIN, F. S. RICHARDSON, R. B. MARTIN, C. M. KAY, *FEBS Letters*, **58**, 262 (1975).
50. H. G. BRITAIN, F. S. RICHARDSON, R. B. MARTIN, L. D. BURTNICK, C. M. KAY, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **68**, 1013 (1976).
51. J. P. VAN EARD, K. TAKAHASHI, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **64**, 122 (1975).
52. J. H. COLLINS, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **58**, 301 (1974).

Fordította:
BRÜCHER ERNŐ

A KRISTÁLYOS FÉMKARBONILEK REZGÉSI SZÍNKÉPEIRE VONATKOZÓ ÚJABB EREDMÉNYEK*

SIDNEY F. A. KETTLE

(School of Chemical sciences, University of East Anglia,
Norwich, NRX 7TJ United Kingdom)

Érkezett 1977. október 6-án

Cikkemben a vezetésem alatt álló kutatócsoport legújabb eredményeiről számolok be, amelyeket a fémkarbonilok és származékaik intermolekuláris rezgési csatolásaival kapcsolatban értünk el. Bevezetés helyett az adott témakörrel foglalkozó néhány újabb könyvre hivatkozom [1, 2].

A vegyészek többsége számára a rezgési analízis az individuális molekulák vagy ionok vizsgálatát jelenti. Ez egy olyan terület, amelyen egyszerű eszközökkel lehet illusztrálni a csoportelmélet kémiai alkalmazásait. Viszonylag egyszerű dolog a normálrezgések szimmetriájának vizsgálata, vagy annak eldöntése, hogy mely rezgések lesznek az infravörös színeképben és melyek a Raman-színeképben aktívak. A vizsgálatok során implicit módon feltételezzük, hogy a rezgési koordináták — például a nyújtási és hajlítási koordináták — csatolódnak egymással. Feltételezzük például, hogy ha egy A atom két B atomhoz kapcsolódik, akkor az egyik A—B kötés menti rezgés energiája attól függ, hogy milyen a másik A—B kötés menti rezgés fázisa a vizsgálthoz képest. Ha nem lenne csatolás, akkor a két A—B kötés szimmetrikus és antiszimmetrikus nyújtása megegyező energiájú — azonos frekvenciájú — lenne.

A kristályos anyagok rezgéseinek tanulmányozása során egy nagyon hasonló, de gyakorlati szempontokból sokkal nehezebben megoldható probléma merül fel. Kondenzált fázisban nemcsak az egy molekulán belüli rezgések léphetnek kölcsönhatásba egymással, hanem a különböző, egymáshoz közeli molekulákban fellépő rezgések is csatolódnak. A probléma az, hogy az ilyen intermolekuláris csatolások kimutatása sokkal nehezebb, mint az egy molekulán belüli rezgési kölcsönhatásoké. Ennek különböző okai vannak. Először, a kristályban egy molekula vagy ion környezetének szimmetriája általában alacsonyabb, mint a szabad speciesé. Ekkor a degenerált rezgések felhasadása figyelhető meg. A szabad molekula egy kétszeresen degenerált rezgése a kristályban, mint két különálló rezgés jelentkezhethet, amelyek intenzitása rendszerint, de nem törvényszerűen, azonos. Másrészt a molekulaszimmetriának a kristályosodás során bekövetkező csökkenése azzal is járhat, hogy a szabad

*A Koordinációs Kémiai Munkabizottság 1977. október 6-i ülésén tartott előadás.

molekulában tiltott rezgések is aktivizálódnak. Például a centroszimmetrikus azidion rezgései az izolált ion esetén vagy infravörös-, vagy Raman-aktívak. Kristályos azidokban a rezgési sávok mindkét színképben egyformán megfigyelhetők. További komplikációt jelentenek a vázrezgések. Ezek általában kisfrekvenciájú rezgések, amelyekben az egyes molekulák, illetve ionok, első közelítésben merev egységként vesznek részt. A kis energiák miatt ezek a rezgések termikusan is gerjesztődnek és így ezeknek az intermolekuláris rezgésekkel kialakuló felhang- és kombinációs rezgései is megfigyelhetők lesznek a színképekben. A jelentős elméleti és gyakorlati egyszerűsítéseket lehetővé tevő feltételezés, hogy az infravörös és Raman-spektroszkópiában alkalmazott fény hullámhossza nagy az egyes rezgési koordinátákban szereplő atomok közötti távolságokhoz képest, a felhang- és kombinációs rezgések esetén érvényét veszti. Végül néha az is előfordul, hogy kémiaiilag azonos molekulák, vagy ionok kristálytanilag nem ekvivalens pozícióban vannak, s így a környezetük különbözősége miatt rezgési frekvenciáik is különbözőek lesznek.

Az intermolekuláris csatolások színképben megfigyelhető következményei hasonlóak azokhoz a változásokhoz, amelyeket intramolekuláris csatolás fellépése esetén figyelhetünk meg. Az intermolekuláris rezgési csatolások kimutatásával kapcsolatos nehézségek egyik vonatkozása kézenfekvő. Az, hogy a kristályos szilárd test színképe bonyolultabb, mint a kristály izolált alkotórészeinek színképe, különféle okokra vezethető vissza. Miképpen lehet megállapítani, hogy a lehetséges okok közül a vizsgált esetben melyik dominál? A kérdés egyik megközelítését később fogom bemutatni.

Az említetteken kívül egyéb komplikációk is fellépnek. Meglepetésre ezek a komplikációk a színképekben megfigyelhető egyszerűsödésekkel kapcsolatosak. Vizsgáljunk egy szimmetriacentrummal rendelkező elemi cellában elhelyezkedő két molekulát. Ebben az esetben az infravörös és Raman-színkép kölcsönösen kizárja egymást úgy, hogy az egyedülálló molekulák rezgéseinek szimmetrikus és antiszimmetrikus kombinációi elkülönülten jelennek meg a két színképben. Ha a molekula maga is centroszimmetrikus, akkor a kombinációs rezgések vagy a Raman-, vagy az infravörös színképben tiltottak lesznek. Rendszerint csak a nagyon intenzív sávok jelennek meg valamelyik színképben, azonban a sávok mindegyike értelmezhető az izolált molekula rezgései alapján.

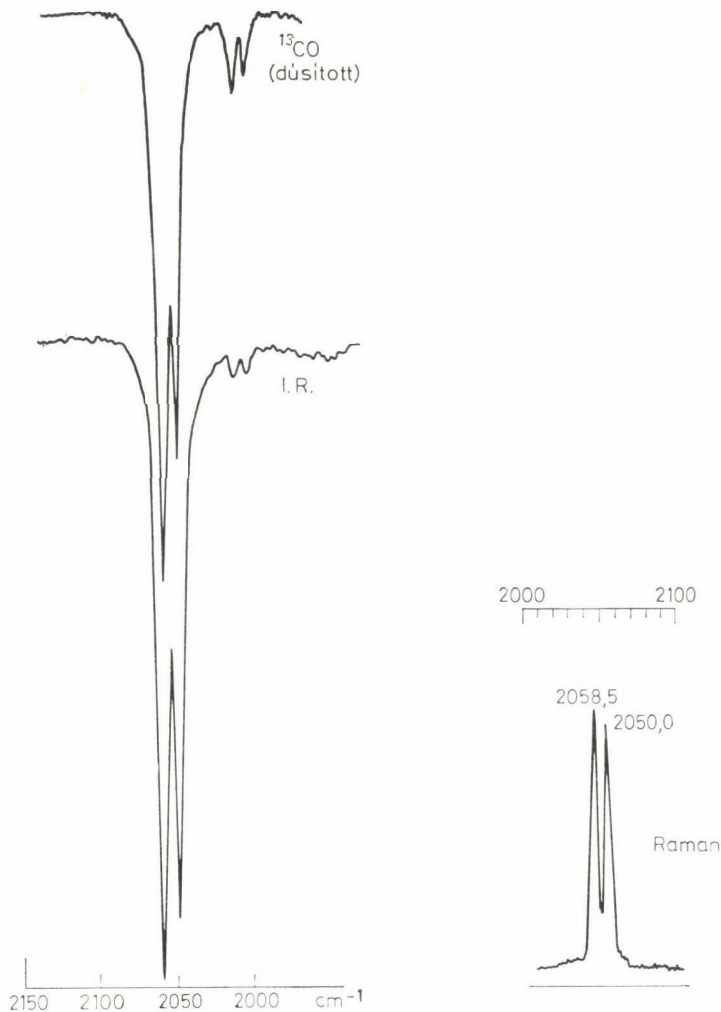
Egy további meglepő és nemkívánatos egyszerűsödést jelenthet, hogy a kristálynak gyakorlatilag nincs sem infravörös, sem Raman-színképe. Egy vegyület lehet például fotokémiaiilag érzékeny, amely esetben a Raman-színképét nem lehet megfigyelni. Az alacsony hőmérséklet és a forgócellák alkalmazása, a gerjesztő lézerfrekvencia gondos megválasztása sok esetben lehetővé teszi az ilyen jellegű problémák megoldását. Az is előfordulhat, hogy az infravörös színkép egy elmosódott szerkezetű sávot tartalmaz, amelynek alapján nem lehet megállapítani sem egy bizonyos tartományban levő sávok számát,

sem azok pontos frekvenciáját. Ez utóbbi esettel a fémkarbonil-származékok rezgési színeképével kapcsolatban, a 2000 cm^{-1} tartományban igen gyakran találkoztunk.

Szerencsére a legtöbb esetben többnyire egyszerű dolog annak megállapítása, hogy egy adott rendszerben fellép-e intermolekuláris csatolás — azaz faktorcsoport szerinti felhasadás —, vagy sem. Ennek legkézenfekvőbb indikációja az infravörös, illetve Raman-színekép sávjainak az elkülönülése. Néhány esetben az egykristályok vizsgálata döntő jelentőségű. Ez utóbbi esetben az elnyelési sávoknak a szimmetriát meghatározó kristálytani tengelyekhez viszonyított aktivitását vizsgáljuk. Például, ha egy egykristály Raman-színeképét úgy vizsgáljuk, hogy a lézersugár az y -tengely mentén esik be, a szórt fényt pedig a z -tengely irányában gyűjtjük össze, akkor az $y(z)$ színeképet kapjuk meg. Ha mind a beeső, mind a szórt fény az x tengely mentén polarizált, akkor $y(xx)z$ színeképről, ha ellenben a szórt fény az y tengely mentén polarizált, akkor az $y(xy)z$ színeképről beszélünk. Ha azt tapasztaljuk, hogy az $y(xx)z$ színekép csúcsai az $y(xy)z$ színeképhez lépest néhány hullámszámmal eltolódnak, akkor ez jelzi az α'_{xx} és α'_{xy} polarizálhatóságú rezgések faktorcsoport szerinti felhasadását. Polikristályos minta esetén az ilyen csúcsok nagyon közel lehetnek egymáshoz, ezért nem bonthatók fel.

Nehezebb esetek is előfordulnak, amikor nem egyszerű dolog kimutatni az intermolekuláris rezgési kölcsönhatások fellépését. Ez a helyzet például az $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ vegyületnek a 2000 cm^{-1} tartományba eső rezgéseivel. A $\nu(\text{CO})$ csúcsok faktorcsoport szerinti felhasadása olyan kristályszerkezetekben, amelyekben a karbonilcsoportok nagy koncentrációban vannak jelen, rendszerint megfigyelhető. Ilyen felhasadás várható az $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ esetében is. Sajnos a KBr pasztillában felvett infravörös színekép az adott tartományban nagyon elmosódott és így nem használható. A Raman-színekép viszont az izolált molekulák rezgéseinek site-csoport szerinti felhasadásának figyelembevételével értelmezhető. Amint látni fogjuk, a kérdés megoldása érdekében hatékonyabb kísérletek elvégzésére volt szükség.

Ritkán fordulnak elő olyan fémkarbonilok, amelyekben a $\nu(\text{CO})$ sávok felhasadását a faktorcsoport-analízis nélkül is lehet értelmezni. Egy példa a $(\text{Ph}_2\text{C}_2)_3\text{W}(\text{CO})$, amelynek mind az infravörös, mind a Raman-színeképében két erős sáv figyelhető meg, azonos intenzitással és azonos frekvenciánál. A tökéletes megegyezés jelzi a faktorcsoport szerinti felhasadás hiányát. A két csúcs azért különül el, mivel két kristállográfiailag nem ekvivalens helyzetben levő CO-csoport, illetve molekula van. Mindkét molekulának megjelenik a saját színeképe. A kristálytanilag különböző helyeken ható potenciál eltérő egymástól, és ez azzal jár, hogy a C—O kötések nyújtásának energiaszükséglete is különböző. A színeképnek ezt az értelmezését támasztották alá azok a vizsgálatok, amelyeket a ^{13}C O jelzett molekulákat tartalmazó kristályokon végeztünk. Az 1. ábrán látható, hogy két további, alacsonyabb frekvenciájú, de a nagy sávok-



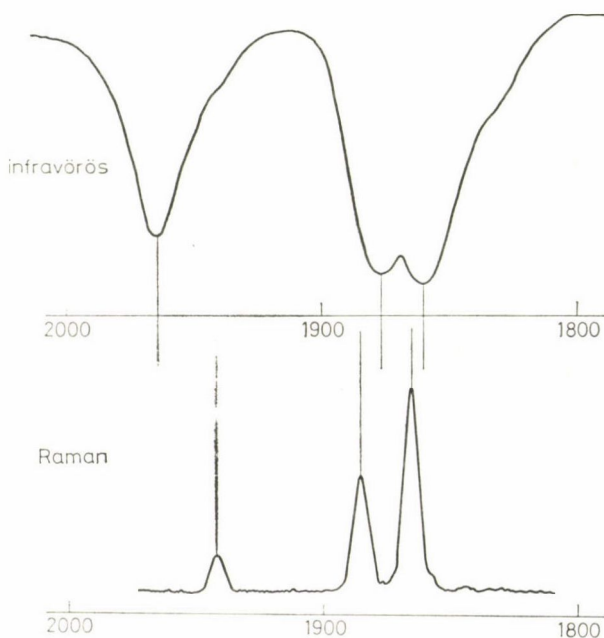
1. ábra

hoz hasonló intenzitásarányú és szeparáltságú csúcs jelentkezik, amelyeknek intenzitása a ^{13}CO -dal való dúsítás arányában növekedik. Ezek a csúcsok a Raman- és infravörös színképben szintén egybeesnek.

Ezzel szemben minden egyéb, már tanulmányozott karbonilvegyületben, amelyekben a CO-csoportok koncentrációja nagyobb, úgy látszik, hogy a $\nu(\text{CO})$ tartományban megjelenő összes sávval kapcsolatban fellép a faktorcsoporthoz tartozó felhasadás. Ilyen jellegű felhasadást eddig még nem jeleztek sem a $\nu(\text{M}-\text{C})$, sem a $\delta(\text{C}-\text{M}-\text{C})$ tartományban annak ellenére, hogy a faktorcsoporthoz tartozó effektusok kétségtelenül fellépnek az alacsony frekvenciájú vázrezgések tartományában is.

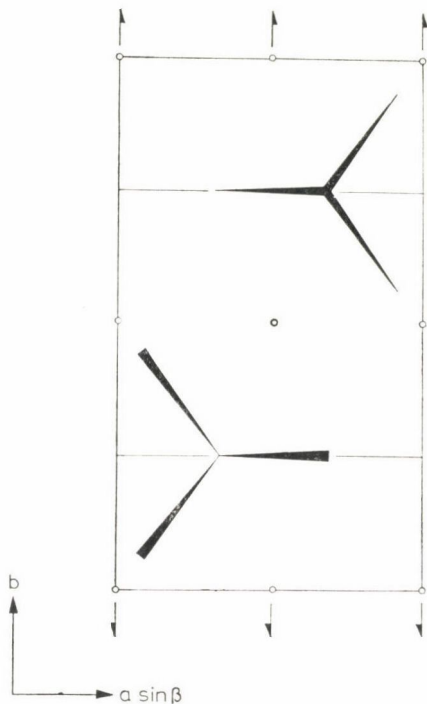
A benzol-trikarbonil-króm kitűnő példája azon vegyületeknek, amelyekben intermolekuláris rezgési csatolás lép fel. A vegyület kristályának mind az infravörös, mind a Raman-színképében a $\nu(\text{CO})$ tartomány három intenzív csúcsot tartalmaz. Mindkét színképben feltűnik, hogy a magasabb energiájú csúcs az A_1 szimmetriájú molekuláris rezgéshez is rendelhető, míg az alacsonyabb energiájú dublett a degenerált, E szimmetriájú rezgéspárhoz, amelyek az alacsonyabb szimmetriájú site-csoport szerint hasadnak fel (a molekula szimmetriája C_{3v} , a site-csoporté C_s). Ha az infravörös és Raman-színképet hasonlítjuk össze (2. ábra), megállapíthatjuk, hogy azokban a rezgési frekvenciák nem esnek egybe. Amint az a hat nem ekvivalens helyzetben levő CO-csoportot tartalmazó elemi cella (3. ábra) alapján várható, a színképekben hat egymástól különböző $\nu(\text{CO})$ rezgési sáv jelenik meg.

A króm-, molibdén- és wolfram-hexa-karbonilok kristályainak az infravörös színképében a $\nu(\text{CO})$ tartományban nagyon széles sávok jelentkeznek, amelyekben a komponensek száma sem határozható meg egyértelműen. Szerencsére a Raman-színkép alapján megállapítható, hogy legalább az E_g szimmetriájú molekuláris rezgések faktorcsoport szerinti felhasadása megtörténik (4. ábra). A helyzet gyakran az, hogy a Raman-színkép $\nu(\text{CO})$ tartományából sokkal több hasznos információ nyerhető, mint a megfelelő infravörös színképből. Az infravörös sávok nemcsak szélesebbek, hanem azok alakja és kisebb mértékben a helyzete is a kísérleti körülményektől függ. Ha a színképet KBr pasztillákban,



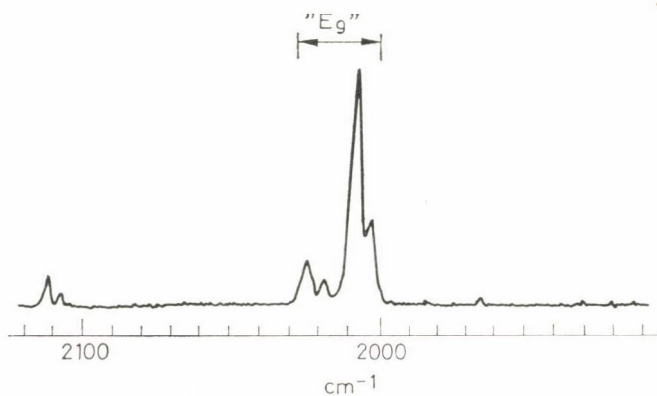
2. ábra

vagy ehhez hasonló technikával vesszük fel, azt tapasztalhatjuk, hogy az őrlés energiájának és időtartalmának növelésével a sávok élesebbé válnak, ami tulajdonképpen hasznos dolog, de ugyanakkor megváltozik a sávok helyzete



Minden megvastagított vonal egy CO csoport irányát jelöli

3. ábra

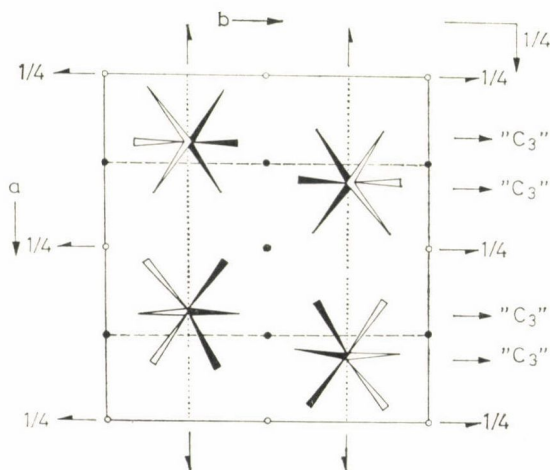


4. ábra

is. Néha az is előfordul, hogy az őrlés során megváltozik az anyag kristályszerkezete. A nujjol-technika általában megbízhatóbb eredményeket ad — molekuláris anyagok esetén az oldat és a kristály színképének keverékét kapjuk.

Izolált molekulák esetében különféle hatékony módszereket alkalmazhatunk a rezgési színképek értelmezése érdekében. Egyrészt feltételezhetjük a molekuláról, hogy az az aktuálisnál magasabb szimmetriával rendelkezik. A magasabb szimmetriával kapcsolatos korrelációs összefüggések rendszerint egyszerűsítik a rezgési színkép interpretációját. Másrészt megfigyelhetők az ún. lokális csoportok rezgései, amelyek nagymértékben függetlenek a többi ekvivalens vagy nem ekvivalens helyzetben levő csoport rezgéseitől. Harmadrészt a kémiaailag nem ekvivalens csoportok is csatolásban lehetnek egymással. Mindezen lehetőségek következményeképpen a kristályos fémkarbonilok rezgési színképe is eltér attól, amit a formális faktorcsoport-analízis alapján várunk. Az alábbiakban néhány olyan példát ismertetek, amelyekkel munkánk során találkoztunk.

Az aktuálisnál nagyobb szimmetria feltételezésének hasznosságát jól szemlélteti a hexa-metilbenzol-trikarbonil-króm(III) és a vele izomorf, tehát feltehetően torzult szerkezetű petametil-származék. A kristályban a $\text{Cr}(\text{CO})_3$ csoportok trigir tengelyei párhuzamosak egymással és az egyik, szimmetria által meghatározott szimmetria tengellyel (5. ábra). Ebből az is következik, hogy a totálszimmetrikus $\nu(\text{CO})$ rezgésekkel kapcsolatos dipolusnyomaték változások minden $\text{M}(\text{CO})_3$ egységben szintén párhuzamosak ezzel a kristálytani tengellyel. Ezt figyelembe véve nyilvánvaló, hogy a három, infravörös szín-

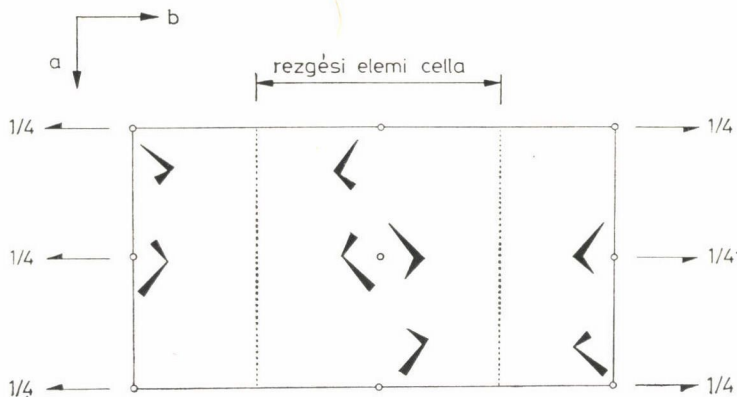


Minden fokozatosan megvastagított vonal egy CO csoportot jelöl

5. ábra

képben aktívnak várt faktorcsoport-rezgés közül csak az egyik hozható összefüggésbe a kísérleti színekben megfigyelhető erős sávval. Hasonlóan értelmezhetők a többi, $\nu(\text{CO})$ tartományban megjelenő sávok is.

Az, hogy a kristályos fémkarbonilekben intermolekuláris rezgési csatolások előfordulnak, még nem jelenti azt, hogy minden $\nu(\text{CO})$ oszcillátor egyforma mértékben csatolódik. Például, ha egy centroszimmetrikus elemi cellában a szimmetriacentrumnak megfelelő helyzetben levő molekulák közötti



Minden megvastagított vonal egy CO csoportot jelöl

6. ábra

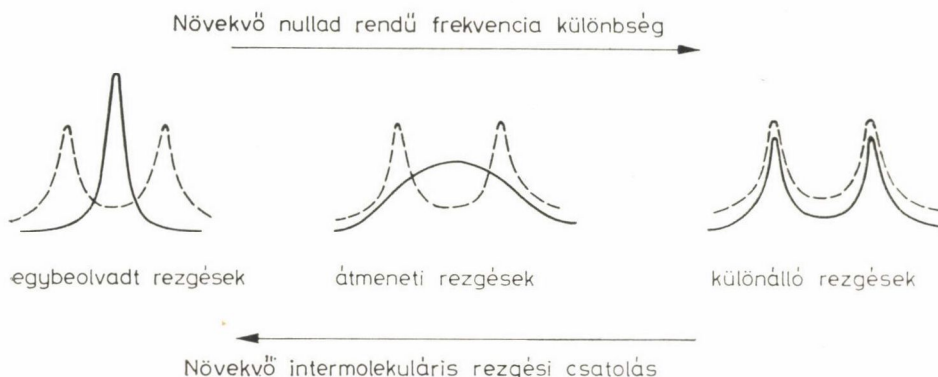
csatolás elhanyagolható, ugyanakkor a csatolás nagy a pontcsoport egyéb szimmetriaműveletei szempontjából ekvivalens helyzetben levő molekulák között, akkor az infravörös és Raman-színkép sávjai egybeesnek. Ilyen meg egyezés tehát még nem bizonyítéka annak, hogy intermolekuláris rezgési csatolás nem lép fel. Hasonló helyzet fordul elő, ha az elemi cellában néhány molekula nagyon távol van a többitől. Ekkor csatolás csak a közeli molekulák között lép fel.* Erre egy példát a $\eta^5\text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2 \cdot \text{SnPh}_3$, amelynek rezgési elemi cellája csak fele a kristálytaninak. A vegyület kristályszerkezetében feltűnő, hogy a karbonilcsoportok az egész kristályra kiterjedő, egymással párhuzamos síkokban helyezkednek el (6. ábra). A rezgés szempontjából minden ilyen sík jól szeparált a többitől és így az infravörös és Raman-színképet legkönnyebben egy olyan elemi cella alapján lehet értelmezni, amely csak fele a kristálytaninak. Valójában mindez egy példa arra, hogy bizonyos esetekben

* Ez a fizikai interpretáció nem feltétlenül igaz. Ami fontos az nem az, hogy két ki- szemelt A és B molekula között nincs csatolás, hanem az, hogy csatolás nem lép fel az A molekula és a B-hez translációval rendelkező molekulák között (természetesen beleértve magát a B-t is). A szövegben implicit módon feltételezzük, hogy minden kölcsönhatást elhanyagolunk, kivéve azt, ami a B-vel fennáll.

különleges módszereket kell alkalmazni annak megállapítására, hogy a megfigyelt színkép nem az elemi cellában levő, egymáshoz szimmetriaműveletekkel nem rendelt molekulák közötti kölcsönhatás következménye.

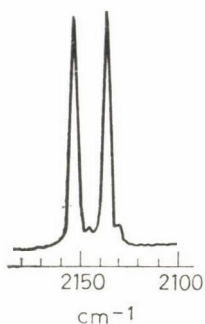
Most rátérek azon kísérleti módszerek ismertetésére, amelyeket a kristályos fémkarbonilekben fellépő intermolekuláris csatolások tanulmányozására alkalmaztunk. Amint már említettem a rezgési színkép tanulmányozására használt sugárzások nagy hullámhossza nagymértékű egyszerűsítést tesz lehetővé. Az ilyen sugárzás elektromos vektora, legalábbis első közelítésben, egységesen hat az egész kristályra, s így a translációs szimmetriával egymáshoz rendelt molekulák csak azonos fázisban tudnak rezgőmozgást végezni. Ez nem jelenti azt, hogy az elektromágneses sugárzás hiányában is ilyen fáziskohérenzia lépne fel. Ha a közeli molekulák közötti kölcsönhatás erős, azt várhatjuk, hogy a „természetes” rezgések fázisai jellemző összefüggésben vannak, de nincs feltétlenül mind azonos fázisban. Ellenkezőleg, a csatolás nélküli határesetben nem lenne fázis szerinti összefüggés, hanem az egyes molekulák egymástól függetlenül végeznék rezgőmozgásukat. Más szavakkal ez azt jelenti, hogy erős faktorcsoport-csatolások esetén a rezgések az egész rácsra, határesetben az egész kristályra kiterjednek. Felmerül az a kérdés, hogy ez utóbbi esetben mi történik, ha egy oszcillátort véletlenszerű eloszlásban helyettesítünk egy másik hasonló, de az eredetitől mégis különböző oszcillátorral? Például milyen következményekkel jár, ha a ^{12}CO -csoportok egy részét ^{13}CO -csoporttal helyettesítjük?

Ezt, és az ehhez hasonló kérdéseket tanulmányoztuk DAVID KARIUKI és TONY CARTNER kollégáimmal. A rezgéseket a szubsztitúció során mutatott viselkedésük alapján három csoportba soroltuk: egybeolvadó rezgések (one mode); különálló vagy szeparált rezgések (two modes) és átmeneti jellegű rezgések (intermediate mode). Szeparált rezgésről akkor beszélünk, ha a szubsztitúció után megfigyelhető színkép lényegileg a két tiszta komponens színképének egyszerű szuperpozíciójaként értelmezhető. Egybeolvadó rezgések esetén csak egy, de valamelyik komponens színképére emlékeztető sáv jelenik meg, amelynek frekvenciája általában a tiszta komponensek frekvenciája közé esik. A viselkedésnek ez a két szélső esete összefüggésben van a természetes fáziskohérencia kiterjedtségével, és feltehetőleg csak akkor lép fel, ha a fáziskohérencia csak korlátozott mértékű. Amint a 7. ábrán is látható, a perturbációs elmélet kvalitatív alkalmazása is azt mutatja, hogy az átmenet a két szélsőséges eset között folytonos és mértéke az intermolekuláris csatolások erősségétől, valamint a frekvenciák nulladrendű szeparációjától — azaz a tiszta komponensek rezgési frekvenciáinak különbségétől — függ. Az átmeneti és a szeparált rezgések jó példája az $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ két A_1 szimmetriájú $\nu(\text{CO})$ rezgése, ha azt vagy a vele izomorf $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ -dal, vagy ^{13}CO -dal jelzett $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ -dal keverjük. Amint a 8. ábrán látható a magasabb frekvenciájú rezgés, ami a totálszimmetrikus, ekvatoriális CO nyújtási rezgésekhez ren-



(A szaggatott vonalak a megfelelő csúcsok közelítő helyzetét mutatják a tiszta kristályok 1:1 arányú keverékében.)

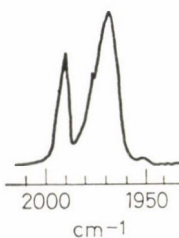
7. ábra



8. ábra

delhető, a szeparált rezgéstípushoz sorolható. Ha a $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Br}$ -dot vagy $\text{Mn}^{(12}\text{CO})_n(^{13}\text{CO})_{5-n}\text{Br}$ -dot tartalmazó $^{13}(\text{CO})\text{Mn}(\text{CO})_4\text{Br}$ Raman-színképét vizsgáljuk, minden jelenlevő molekulára jellemző sáv megjelenik a szeparált molekulákra jellemző frekvenciáknál. A sztatikus tér hatása elhanyagolhatónak látszik. (Az előzőekben említett okok miatt a Raman-színképek értelmezése egyszerűbb feladat, bár a vizsgált effektusok az infravörös színképben is jelentkeznek, csak kevésbé tisztán.) Az is látható, hogy a ^{13}CO -val való dúsítás mértékével arányosan megjelennek a di-szubsztituált molekulák különböző sávjai is.

Az alacsonyabb frekvenciájú csúcs, amely az axiális CO-csoportok nyújtásához rendelhető, a mangán- és réniusvegyületekben szeparáltan jelentkezik. A 7. ábra alapján ebben az esetben a sávok átmeneti jellege várható. A 9. ábrán látható színkép bizonyítja, hogy ez így is van. A széles átmeneti sáv



9. ábra

oldalain megjelenő csúcsok valószínűleg a két komponens különböző aggregátumaival kapcsolatosak, amelyek kialakulásának nagy a statisztikai valószínűsége. Az $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ és a ^{13}CO helyettesítéssel nyert második komponens frekvenciái közötti nullad rendű szeparáció növekedésével, amint az a 7. ábra alapján is várható, a különálló rezgési viselkedés jut érvényre (10. ábra).

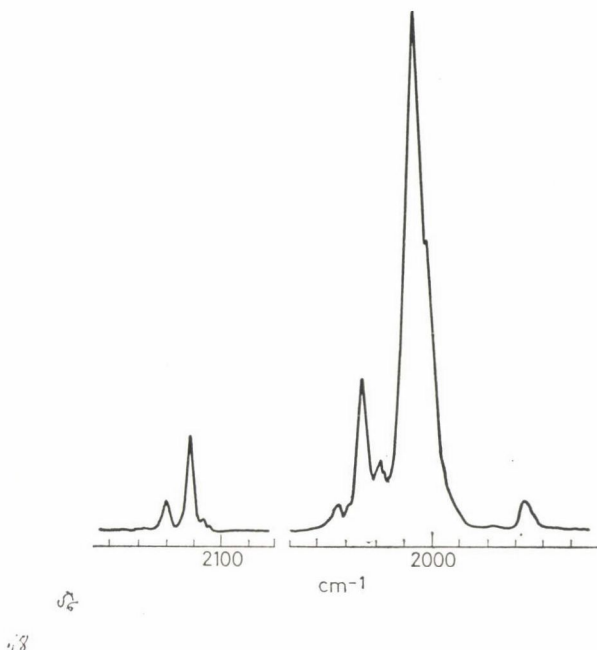


10. ábra

Az $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ másik Raman-aktív rezgése egybeolvadó jellegű, de ez a jelenség sokkal kifejezettebb az $\text{M}(\text{CO})_6$ származékok ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) E_g szimmetriájú rezgései esetében. A 11. ábrán szemléltetjük ezt a jelenséget, a $\text{Cr}(\text{CO})_6$ és $\text{W}(\text{CO})_6$ 1 : 1 arányú keverékével kapcsolatban. Az ábrán az A_{1g} szimmetriájú rezgéseket is feltüntettük, amelyek szeparált jellegűek.

Vizsgálataink alapján az alábbi következtetéseket vonhatjuk le:

1. Gyakorlati munkánk során azt tapasztaltuk, hogy azok a kémiaailag hasonló vegyületek, amelyeknek a Raman- és infravörös színképe a faktorcsoport-felhasadás tartományában nagyon hasonló, kristálytanilag izomorf rendszerben kristályosodnak. Ez a módszer valószínűleg legalább annyira reális, mint a porok röntgendiffrakciós vizsgálata, amely során a két vegyület szórási tényezőiben jelentős különbség van, mint például az első és harmadik sorozatba tartozó átmeneti fémek esetében.



11. ábra

2. A kristálykeverékek tanulmányozása alapján a következő szabályt állíthatjuk fel: a faktorcsoport-analízis csak olyan kristályrezgések vizsgálata során szükséges elengedhetetlenül, amelyek egy molekula egy bizonyos szimmetriakordinátáját tartalmazó belső kordinátából vezethetők le. Ezért a faktorcsoport-analízis feltétlenül szükséges az $M(CO)_6$ ($M=Cr, Mo, W$) molekulák E_g rezgéseinek interpretálásához, de elhagyható az A_g szimmetriájú rezgések értelmezésénél.

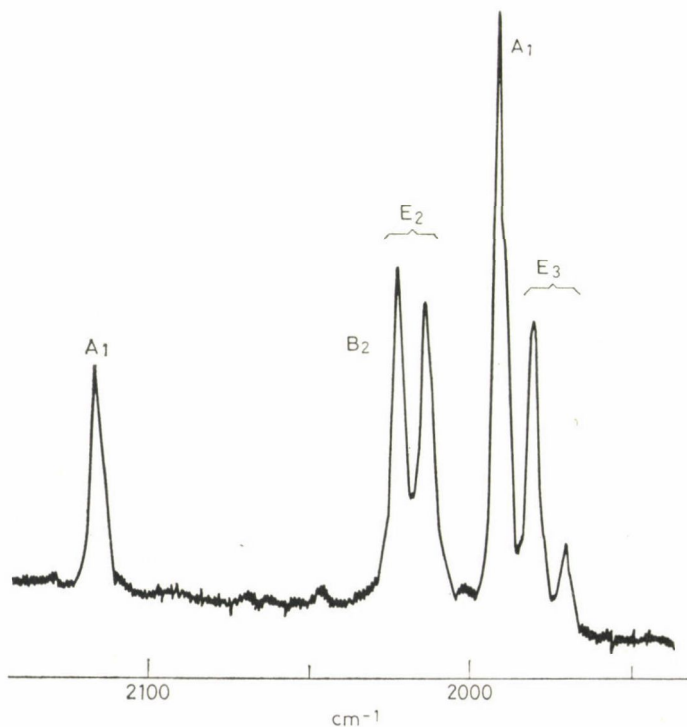
3. Bizonyított, hogy a $\nu(CO)$ tartományban a szennyezések hatása elsősorban nem új csúcsok megjelenésében mutatkozik, hanem az a sávok helyzetében, szélességében vagy intenzitásában okoz változásokat. Mindez a nagy hatótávolságú dipól-dipól kölcsönhatások miatt, amelyek a legtöbb erős sáv esetében fellépnek, valószínűleg alapjában véve igaz az infravörös színeképre is. Az elmondottak alapján magyarázható az adott területen dolgozó kutatók azon tapasztalata, hogy a nujjolban vagy KBr-pasztilában felvett karbonil-színeképek ritkán egyeznek meg az irodalmi adatokkal. Az eltérés minden esetben nagyobb a kísérleti módszer által megengedett hibánál, és nem állandó a $\nu(CO)$ tartományban megjelenő minden sávra.

4. A keverékkristályokra vonatkozó kísérleti adatok azt mutatják, hogy a molekulageometriában, és következésképpen a normál frekvenciákban megfigyelhető eltérések (amelyek például a ^{13}CO -dal történő helyettesítés esetén

következnek be) főképpen az intermolekuláris rezgési csatolásokkal kapcsolatosak. Például a $\nu(\text{CO})$ tartomány E_g szimmetriájú rezgéseire rendelhető sávok a ^{13}CO szubsztitúció hatására kismértékben kiszélesednek és egybeolvadó jellegűek. A jelzett molekulák site-szimmetriájában megmutatkozó eltérések hasonló módon értelmezhetők.

5. Az előző megállapítások erősen alátámasztják a következtetést, hogy ha az elemi cella több, egymással kirsztállográfiai kapcsolatban levő molekulát tartalmaz, akkor ezeket a molekulákat a faktorcsoport-analízis szempontjából valószínűleg identikusnak tekinthetjük. Jó példa erre a már korábban ismerttetett $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2 \cdot \text{SnPh}_3$.

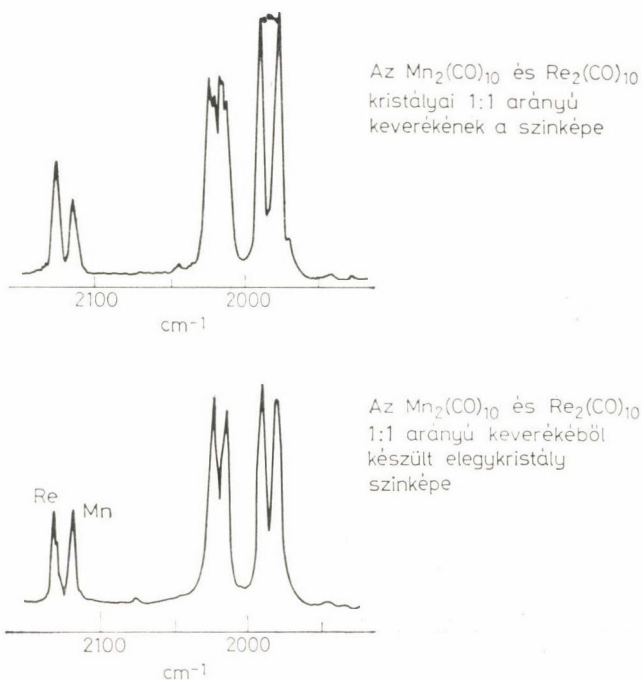
6. Az előzőekben vázlatosan ismerttetett vizsgálatok azt tanúsítják, hogy az $\text{M}(^{12}\text{CO})_n$ és $\text{M}(^{12}\text{CO})_{n-1}(^{13}\text{CO})$ egységek rezgési között a kristály színképben nem kell közvetlen megfeleltetésnek lenni. Így a korábban izotóp frekvenciákhoz rendelt sávok új értelmezésére nyílik lehetőség. Egy esetleges, néhány esetben lehetséges, de még nem alkalmazott próba lehet például az, hogy az $\text{M}(^{12}\text{CO})_6$ színképben a természetes gyakoriságuknak megfelelő intenzitású $\text{M}(^{12}\text{CO})_5(^{13}\text{CO})$ sávoknak a közel teljesen szubsztituált $\text{M}(^{13}\text{CO})_6$ színképben nincs megfelelőjük. Az ilyen csúcsoknak talán legvalószínűbb magyarázata az, hogy azok multifonon átmenetek eredményei, amelyek az ugyanazon



12. ábra

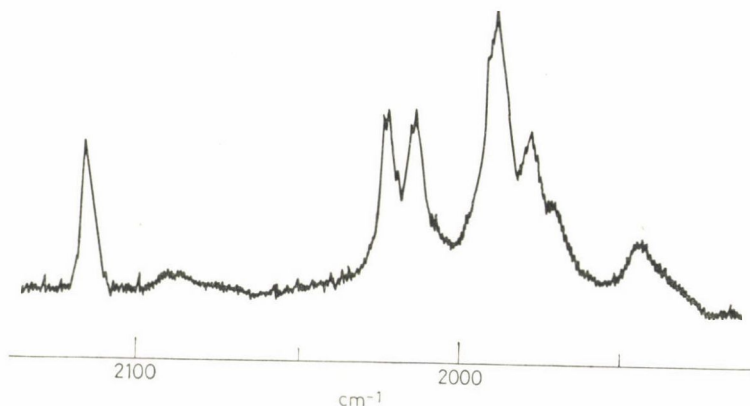
szimmetriaszpeciesthez tartozó „majdnem aktív” normálrezgésekkel keveredve erősödnek, és intenzitásuk megnövekedik. Az ismertetett hipotézist az egykristályokra végzett vizsgálatok általában alátámasztják.

Végül az $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ vegyülettel kapcsolatos vizsgálatainkat ismertetem, amely valóban sok problémát jelentett számunkra. Az előzőekben már említettem, hogy a vegyület infravörös színekéből nem sok információt nyertünk, míg a Raman-színkép (12. ábra) az izolált molekula rezgései alapján is értelmezhető. Az E_g speciesthez tartozó rezgések a site-szimmetria szerint hasadnak fel. Ezt az interpretációt szintén feltüntettük a 12. ábrán. Látszólag semmi szükség nincs arra, hogy a színkép interpretációja érdekében az intermolekuláris rezgési csatolásokat is figyelembe vegyük. A kérdés azonban fennáll, hogy ilyen csatolások fellépnek-e? Ha a vegyület kristályait $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ -al keverjük, legalább részben megválaszolhatjuk ezt a kérdést (a $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ vegyületet sajnos nem voltunk képesek előállítani). A keverékkristály színeképe azt mutatja, hogy a legmagasabb energiájú sáv szeparált sajátosságú, míg a középső dublett komponensei valószínűleg egybeolvadó tulajdonságúak. A frekvenciák egybeesése miatt azonban semmi sem mondható az alacsonyabb energiájú dubletről (13. ábra). A ^{13}C O-dal való dúsítás hasonló következtetésekre vezet, de szintén nem egyértelmű. A kérdést egy olyan keverékkristály vizsgálatával tisztáztuk, amelyben a közönséges $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ -et ^{13}C O-dal nagyon feldúsított



13. ábra

szubsztituált származékkal kevertünk. A keverékkristály színképében a normál $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ sávjai nagyon tisztán jelennek meg (14. ábra). A magasabb energiájú sáv, amint az várható, nagyon éles. Minden kisebb energiájú sáv



14. ábra

valamelyest kiszélesedik, jelezve, hogy ezek átmeneti tulajdonságúak. Azt állapíthatjuk meg, hogy annak ellenére, hogy a tiszta vegyület kristályának színképe nagyon egyszerű, csak a nagy energiájú rezgés nem vesz részt intermolekuláris rezgési csatolásokban.

Köszönetnyilvánítás

Az ismertetett kutatásokban az eddig említett személyeken kívül a következők is részt vettek: JAIN PAUL, HOWARD BUTTERY, GERALD KEELING, PETER STAMPER és TI SOI SANG. Annak ellenére, hogy nem említettem ED. BYRROWS, RICHARD CARLILE, LESLEY HARLAND, SIMON BACKER és KRIS WICKA sokat segített a részletkérdések tisztázásában. A Science Research Council és a British Council különböző formákban pénzügyileg támogatta kutatásainkat.

Összefoglalás

A cikk a fémkarbonilok kristályainak rezgéseivel kapcsolatos kutatások legújabb eredményeit ismerteti. A szerző által vezetett kutatócsoport eredményei azt bizonyítják, hogy a fémkarbonilek és származékaik szennyezett kristályainak vizsgálatával részletesebb eredményeket nyerhetünk a molekulák közötti rezgési csatolásokra vonatkozóan, mintha tökéletes egykristályokat vizsgálnánk.

Summary

A review of the recent studies on the vibrational spectra of crystalline metal carbonyls is given. It is shown that the incorporation of defects in crystals of metal carbonyls and their derivatives provides more detailed insight into intermolecular vibrational coupling in the 2000 cm^{-1} region than is available from the studies on pure crystals.

IRODALOM

1. "Infrared and Raman Spectra of Crystals". G. TURRELL, Academic Press (London) 1972.
2. "Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations". W. G. FATELEY, F. R. DOLLISH, N. T. McDEVITT, F. F. BENTLEY. Wiley Interscience (New York) 1972
3. "Vibration Spectra and Symmetry of Crystals". H. POULET, J. P. MARHIEU. Gordon and Breach (New York) 1976.
4. D. KARIUKI, S. F. A. KETTLE. Spectrochim. Acta. (In press).
5. D. KARIUKI, S. F. A. KETTLE. Inorg. Chem. (In press).
6. M. ARIF, A. M. CARTNER, D. KARIUKI, S. F. A. KETTLE. (to be published).

Fordította:
CSÁSZÁR PÁL

FÉMKOMPLEXEK STABILITÁSI ÁLLANDÓINAK SZÁMÍTÁSA, KÉPZŐDÉSI REAKCIÓIK MECHANIZMUSÁNAK ISMERETÉBEN*

MOTOHARU TANAKA

(Laboratory of Analytical Chemistry Faculty of Science,
Nagoya University Chikusa, Nagoya, 464 Japan)

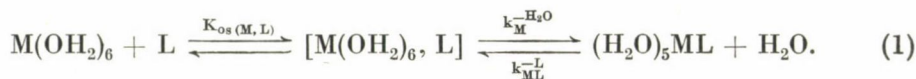
Érkezett 1978. január 4-én

J. BJERRUM úttörő jellegű munkája óta, melyben a fémammin komplexek lépcsőzetes stabilitási állandóinak meghatározásáról számolt be [1], számtalan stabilitási állandót közöltek a legkülönbélebb komplexekre vonatkozóan [2–4]. A komplexképződés termodinamikáját elsőként MARTELL és CALVIN tárgyalta [5]. Ezen alapvető munkák után több átfogó közleményben és monográfiában korszerűsítették és pontosították a komplexegyensúlyi kémiai ismereteket [6–13].

Az 1950-es évek óta a különböző relaxációs és gyorskeverési módszerek kifejlesztésével sok igen gyors reakció, köztük a komplexképződés mechanizmusa is tisztázódott. Ezek az eredmények monográfiák [14–20], összefoglaló közlemények [21–29] és rendszeresen megjelenő áttekintések [30] formájában láttak napvilágot.

A komplexképződés mechanizmusa

A legelfogadottabb elképzelés szerint a komplexképződés a legtöbb átmeneti fémion (M) és valamely egyfogú ligandum (L) között az ún. I_d mechanizmus szerint játszódik le, melyben a sebességmeghatározó lépés az oldószermolekula disszociációja a fémiontól. Ezt nevezik Eigen-mechanizmusnak:



Az $[M(OH_2)_6, L]$ külsősféra típusú komplexnél a vízmolekula disszociációjának sebességére adott fémion esetén, az L ligandum minőségének nincs észlelhető hatása. Az ML komplex képződésének sebességi állandója a k_{ML}^+ , ennek alapján így írható:

$$k_{ML}^+ = K_{os}(M,L) k_M^{-H_2O}. \quad (2)$$

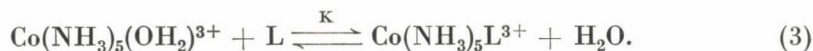
*A Komplexkémiai Munkabizottság ülésén elhangzott előadás nyomán.

Többfajú ligandumokkal való komplexképződés esetén szintén az Eigen-mechanizmus dominál és nem a kelátgyűrű záródása a sebességmeghatározó lépés, kivétel néhány hattagú gyűrűt tartalmazó komplex képződése [31–34]. Elmondható tehát, hogy a komplexképződés sebességi állandójára az esetek döntő többségében a (2) egyenlet érvényes.

Különböző poliaminok esetén (pl. etiléndiamin) azonban meglepően nagy képződési sebességet észleltek, e jelenség magyarázatára az ún. ICB "internal conjugate base" (belső konjugált bázis) mechanizmust javasoltak [35]. Ennek lényege az, hogy hidrogén-hídkötést tételeznek fel az aminocsoport nitrogénje és a koordinált vízmolekula között, mely megkönnyíti az utóbbi disszociációját. E mechanizmus kritikai elemzése nemrég látott napvilágot [36].

A vízmolekula helyettesítése akvopentammin-kobalt(III) esetében

Elegendő adat áll rendelkezésünkre ahhoz, hogy megfontolásokat tegyünk az akvopentammin-kobalt(III) és egyfajú ligandumok reakciójának mechanizmusára vonatkozóan:



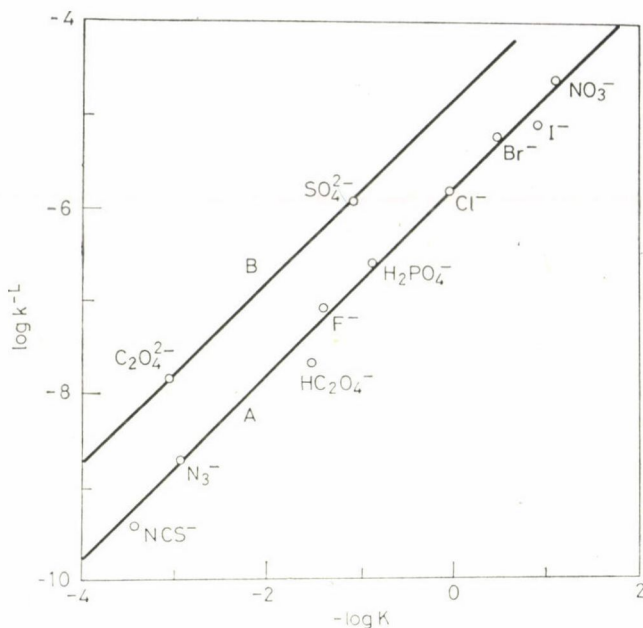
Ha ez a reakció az Eigen-mechanizmus szerint megy végbe, akkor a felső nyíl szerinti reakciósebességi állandójára a következő összefüggés írható fel, az átmenetileg keletkező $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)^{3+}, \text{L}]$, külső szféra típusú komplex stabilitási állandója, a K_{os} , és a $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{OH}_2)]^{3+}$ komplexből a víz kihaladásának sebességi állandója, a $k^{-\text{H}_2\text{O}}$ segítségével:

$$k^+ = K_{\text{os}}k^{-\text{H}_2\text{O}}. \quad (4)$$

A (3) reakció egyensúlyi állandója a következőképpen írható:

$$\begin{aligned} K &= k^+(k^{-\text{L}})^{-1}, \\ \log k^{-\text{L}} &= -\log K - \log K_{\text{os}} - \log k^{-\text{H}_2\text{O}}. \end{aligned} \quad (5)$$

A $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{L}]$ aktiválódásának sebességi állandója $k^{-\text{L}}$ a különböző ligandumok esetén ismert [37–40]. A $\log K_{\text{os}}$ azonos töltésű ligandumok esetén állandó, a $\log k^{-\text{L}}$ pedig lineárisan változik a $\log K$ függvényében, amint azt az 1. ábra kísérleti adatok segítségével mutatja. Az egy és két negatív töltésű ionoknál látható ordinátakülönbség, mint az várható, a $\log K_{\text{os}}$ értékek különbözőségéből adódik. Az ábra az Eigen-mechanizmus érvényességéről tanúskodik [41].



1. ábra. Lineáris összefüggés a $\log K^{-L}$ és a $-\log K$ között az 5. egyenletnek megfelelően

Az oktaéderez szimmetriájú komplexek vízkicserélődési reakcióira azonban nem mindig érvényes az EIGEN által javasolt mechanizmus. Például a pentacianokobaltát(III) komplex esetén a támadó ligandum verseng a távozó vízmolekulával és így a kicserélődési reakció sebessége függ a kicserélő ligandum minőségétől. Ennek oka az, hogy a cianidion erősen „soft” jellege miatt a pentacianokobaltát(III)-ban a vízmolekula igen labilis és versenyezhet a belépő ligandummal a megüresedett koordinációs helyért [42, 43].

Az $ML(H_2O)_x$ típusú komplexek reakciókészségéről

Az Eigen-mechanizmus alapján a komplexképződés sebessége azonos töltésű kicserélő ligandumok esetén, csak a fémion minőségétől függ. Másrészt azt tapasztalták, hogy egyes fémionok hidroxó és amin komplexei jóval reakcióképesebbek az akvakomplexnél [44, 45].

A vízkicserélődés sebessége az ilyen $ML(H_2O)_x$ típusú komplexeknél a $k_{ML}^{-H_2O}$, a koordinált L ligandum elektrononáló képességétől (E_n) függ [46],

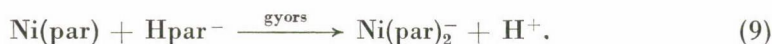
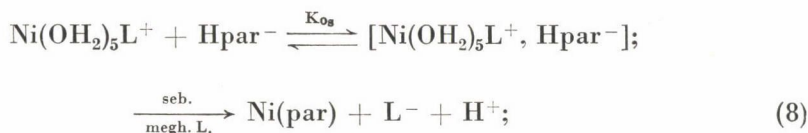
$$\log (k_{ML}^{-H_2O}/k_M^{-H_2O}) = \gamma E_n. \quad (6)$$

Cr(III), Co(II), Fe(III), Ni(II) és VO⁺(IV) esetén a γ arányossági tényezőt megbecsülték és összefüggésbe hozták a „soft” jellegre jellemző σ (l. később) értékkel a következő egyenlet alapján:

$$\gamma = -5.5\sigma + 5.5. \quad (7)$$

Az inkább „hard” jellegű fémionok vízkicserélődési reakcióinak sebessége nagyobb mértékben függ a koordinált ligandum(ok) elektrondonor képességétől. Ez ésszerűnek látszik, mert a „soft” fémionok által létesített kötések kovalensebb jellegűek az erős viszontkoordináció miatt.

Tekintsük néhány ML(H₂O)_x típusú nikkkelkomplex reakciókészségét [47]. Modellként a Ni²⁺-iont PAR-ral [4-(2-piridilazo)rezorcinnal, H₂par] reagáltattuk néhány egyfogú ligandum jelenlétében. A reakciók terméke Ni(par)₂ komplex volt a vizsgált reakciókban, és az összehasonlításul tanulmányozott Ni-akvaion reakciójában is. A reakciók sebességi állandóit meghatároztuk, a mechanizmus minden esetben megfelelt az EIGEN által javasoltnak:

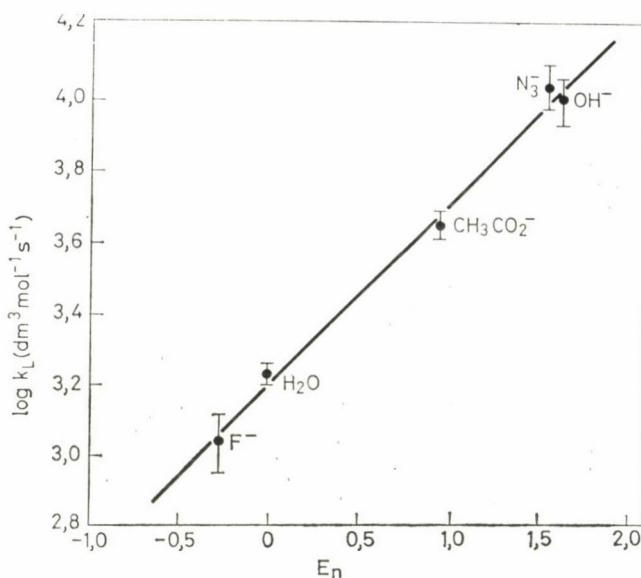


A NiL először egy külsőszféra típusú vegyeskomplexet képez a Hpar⁻-ral, ezt követi a PAR belépése a belső szférába, és sebességmeghatározó folyamatként a vízmolekula disszociációja. A második ligandum koordinációja már sokkal gyorsabb, az előző elektrondonáló hatása miatt. Azonos töltésű ligandumok esetén K_{os} értékek azonosak. Így a k_L értékek összehasonlításával megvizsgálhatjuk a NiL komplexekben a L ligandumnak a vízmolekulára gyakorolt lazító hatását.

A 2. ábra a log k_L értékeket mutatja a különböző L ligandumok elektrondonáló képességének (E_n) függvényében. Az ábrából látható, hogy a koordinált vízmolekulákra gyakorolt lazító hatás egyenesen arányos az elektrondonáló képességgel [47]. Hasonló eredményre vezetett más többfogú ligandumot tartalmazó nikkkelkomplex képződésének vizsgálata is [48].

Harmadik ligandum hatása a ligandumkicserélődési reakciókra [51]

A higany(II)-PAR komplex DCTA (diaminociklohexán-tetraacetát)-val való reakciója HgDCTA komplexet eredményez. Halogenidionok jelenlétében ez a reakció rendkívüli módon meggyorsul [49]. Ezt a hatást vegyes ligandumú



2. ábra. A MLaq típusú Ni-komplexek reakcióképessége és az L ligandum elektrondonáló képessége E_n közötti összefüggés

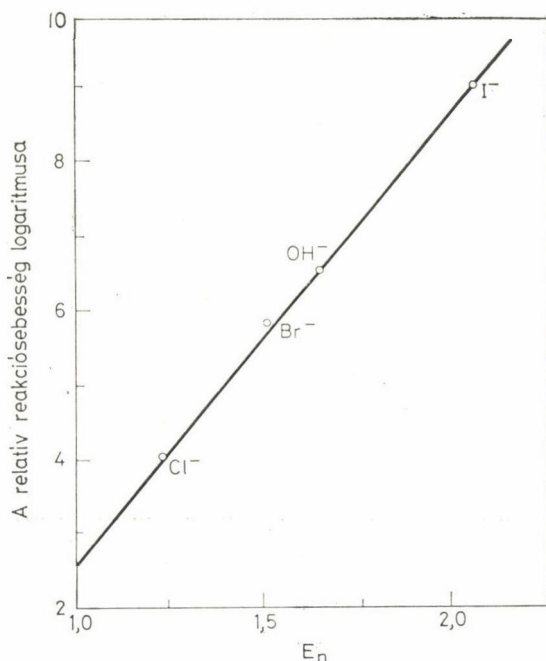
komplex képződésének tulajdoníthatjuk, mely gyorsabban reagál a HgPAR törzskomplexnél, a halogenidionoknak a PAR-ra gyakorolt lazító hatása miatt. A mérési eredményeket a 3. ábra mutatja. A gyorsító hatás a halogenidionok elektrondonáló képességével arányos. Megjegyezzük, hogy a jodidionok gyorsító hatása körülbelül öt nagyságrenddel nagyobb a kloridionokénál. Ennek alapján lehetővé vált a jodidionok kvantitatív meghatározása igen kis (10^{-8} mól dm^{-3}) koncentrációtartományban [50].

Az előzőekben ismertetett tényeket szem előtt tartva felírhatjuk a fémkomplexek stabilitási állandóját az oda és visszafelé irányuló reakciók sebességi állandóinak segítségével.

A stabilitási állandó származtatása a komplexképződés mechanizmusából [51]

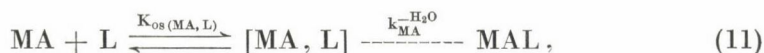
Az Eigen-mechanizmus felhasználásával (1. egy.) az ML fémkomplex stabilitási állandója a K_{ML}^{ML} a következőképpen írható:

$$\begin{aligned} K_{ML}^L &= [ML][M]^{-1}[L]^{-1} = k_{ML}^+ / k_{ML}^- \\ &= K_{os(M,L)} k_M^{-H_2O} / k_{ML}^- \end{aligned} \quad (10)$$



3. ábra. Összefüggés a halogenidionok elektronadónáló képessége és a Hg(II)-PAR halogenid vegyeskomplexek reakciókészsége között

Ha egy MAL vegyeskomplex hasonló mechanizmussal képződik MA-ból és L-ből az alábbi bruttó reakcióegyenlet szerint:



akkor $K_{\text{MAL}}^{\text{L}}$ -re a képződő vegyeskomplex stabilitási állandójára a következő egyenlet érvényes:

$$\begin{aligned} K_{\text{MAL}}^{\text{L}} &= [\text{MAL}][\text{MA}]^{-1}[\text{L}]^{-1} \\ &= K_{\text{os}(\text{MA}, \text{L})} k_{\text{MA}}^{-\text{H}_2\text{O}} / k_{\text{MAL}}^{\text{L}}, \end{aligned} \quad (12)$$

ahol $k_{\text{MAL}}^{\text{L}}$ az MAL komplexből az L ligandum disszociációjának sebességi állandója. Hasonló módon kaphatjuk meg bármely ML_n komplex stabilitási állandóját:

$$K_{\text{ML}_n}^{\text{L}} = K_{\text{os}(\text{ML}_{n-1}, \text{L})} k_{\text{ML}_{n-1}}^{-\text{H}_2\text{O}} / k_{\text{ML}_n}^{\text{L}}. \quad (13)$$

A kísérleti eredmények alapján az MAL komplexből az L ligandum disszociációjának sebességével kapcsolatban, a következő két megállapítást tehetjük:

1. A sebesség fordítottan arányos a távozó L ligandum Brönsted-bázicitásával és elektrononáló képességével,

2. egyenesen arányos a komplexben kötve maradó ligandum elektrononáló képességével (l. 6. egyenlet). Ezt mutatja a következő összefüggés:

$$\log(k_{MAL}^{-L}/k_M^{-H_2O}) = \gamma E(A) - \alpha E(L) - \beta H(L), \quad (14)$$

ahol a $k_{MAL}^{-L}/k_M^{-H_2O}$ az L ligandum disszociációjának sebességi állandóját jelöli a vízmolekula akvakomplexből való disszociációjának sebességéhez viszonyítva. E és H az elektrononáló képességet, ill. a Brönsted-bázicitást, az α , β , és γ a fémion minőségét jellemző állandók. Az egyenlet a következő egyenletekké alakítható:

$$\log k_{ML}^{-L} = \log k_M^{-H_2O} - \alpha E(L) - \beta H(L); \quad (15)$$

$$\log k_{ML}^{-H_2O} = \log k_M^{-H_2O} + \gamma E(L); \quad (16)$$

$$\log k_{ML_n}^{-L} = \log k_{ML}^{-L} + \gamma E(L) + \log n; \quad (17)$$

a 17. egyenletben $\log n$ az ML és ML_n disszociációs lehetőségeinek számát jellemző statisztikus korrekciós tényező. A 10. és a 15. egyenlet összevetésével kapjuk a következő összefüggést:

$$\log K_{ML}^L = \log K_{os(M,L)} + \alpha E(L) + \beta H(L). \quad (18)$$

A 18. egyenlet hasonló az EDWARDS által közölt [52] négy paraméteres egyenlethez, melyben nem ismerjük $\log K_{os(M,L)}$ értékét. A 13., 16. és 17. egyenletet összehasonlítva kapjuk, hogy:

$$\log K_{ML_n}^L = \log K_{os(ML_{n-1},L)} + \alpha E(L) + \beta H(L) - \log n. \quad (19)$$

A 18. és 19. egyenletből pedig:

$$\log K_{ML_n}^L = \log K_{ML}^L + (\log K_{os(ML_{n-1},L)} - \log K_{os(M,L)}) - \log n. \quad (20)$$

Behelyettesítve a 12. egyenletbe a 14., 16. és 18. egyenletet kapjuk:

$$\log K_{MAL}^L = \log K_{ML}^L + (\log K_{os(MA,L)} - \log K_{os(M,L)}), \quad (21)$$

a 21. egyenletet a koordinált vízmolekulák száma és a donoratombok közötti kölcsönhatás figyelembevételével a következőképpen pontosíthatjuk:

$$\log K_{MAL}^L = \log K_{ML}^L + (\log K_{os(MA,L)} - \log K_{os(M,L)}) + \log \frac{n_{MA}^{H_2O}}{n_M^{H_2O}} + \sum^I \sum^J \delta_{ij} X_i(A) Y_j(L), \quad (22)$$

ahol n^{H_2O} a koordinált vízmolekulák száma, δ_{ij} az A ligandum X_i donoratomjának és az L ligandum Y_j donoratomjának egymásrahatását jelöli, $X_i(A)$ és $Y_j(L)$ pedig a megfelelő donoratomok számát jelöli az A, ill. L ligandumokban. Hasonlóan képezhetjük a 23. egyenletet a 20. egyenlethől:

$$\log K_{ML_n}^L = \log K_{ML}^L + (\log K_{os(ML_{n-1},L)} - \log K_{os(M,L)}) + \log \frac{n_{ML_{n-1}}^{H_2O}}{n_M^{H_2O}} + \sum^I \sum^J \delta_{ij} X_i(L) Y_j(L) - \log n. \quad (23)$$

Az 1. táblázat tartalmazza a különböző nikkel-amin és -amino-karboxilát komplexek ilyen módon számított stabilitási állandóit. A táblázatban szereplő vegyesligandumú komplexek stabilitási állandóinak számításához a 22. egyenletet az alábbi módon írtuk át:

$$\log K_{MAL}^L = \log K_{ML}^L + (\log K_{os(MA,L)} - \log K_{os(M,L)}) + \log \frac{n_{MA}^{H_2O}}{n_M^{H_2O}} + \delta_{NN} N(A) N(L) + \delta_{ON} O(A) N(L) + \delta_{NO} N(A) O(L) + \delta_{OO} O(A) O(L). \quad (24)$$

1. táblázat

Néhány NiAl* típusú komplex stabilitási állandója

L	A	$\log K_{NIL}^L$	$\log K_{NiAL}^L$ (kísérleti)	$\log K_{NiAL}^L$ (számított)
NH ₃	edda	2,80	2,00	2,04
	en		2,24	2,12
	gly		2,35	2,48
en	nta	7,52	7,20	7,20
	L		6,28	6,04
piridin	L	1,78	1,05	1,15
	L		4,96	4,91
szerin	L	5,48	4,46	4,41
(Me) ₂ gly	L	4,82	3,78	3,75

* edda: etiléndiamint N, N'-diacetát; en: etiléndiamin; gly: glicin; nta: nitrilotriacetát, (Me)₂ gly: N,N'-dimetil glicin.

Az 1 : 2 komplexek stabilitási állandóinak számítására a 23. egyenlethől származtatható a 25. egyenlet:

$$\log K_{ML}^L = \log K_{ML}^L + (\log K_{os(ML,L)} - \log K_{os(M,L)}) + \\ + \log \frac{n_{ML}^{H_2O}}{n_M^{H_2O}} + \delta_{NN}N(L)^2 + 2\delta_{NO}N(L)O(L) + \delta_{OO}O(L)^2 - \log 2. \quad (25)$$

Az utóbbi egyenletekben a következő jelöléseket alkalmaztuk:

δ_{NN} az A és L ligandum amin-nitrogénjének hatása a második L ligandum amincsoportjára.

δ_{NO} az A és L ligandumok amin-nitrogénjeinek hatása a második L ligandum karboxilátcsoportjára.

δ_{ON} az A és L ligandumok karboxilátjainak hatása a második L ligandum amin-nitrogénjeire.

δ_{OO} az A és L ligandumok karboxilátjainak hatása a második L ligandum karboxilátjaira.

$N(L)$, ill. $N(A)$ az L, ill. az A ligandum koordinálódott amin-nitrogénjeinek száma.

$O(L)$, ill. $O(A)$ az L, ill. az A ligandum koordinálódott karboxilátjainak a száma.

A 22–25. egyenletekben szereplő K_{os} értékeit a Fuoss-egyenlet alapján számolhatjuk [53]. A δ_{ij} értékeket úgy határoztuk meg, hogy a számított stabilitási állandók a legjobban közelítsenek a kísérleti értékekhez. A következő formulákat kaptuk:

$$\delta_{NN} = -0.25(+1.43 \text{ kJ}, +0.34 \text{ kcal});$$

$$\delta_{ON} = \delta_{NO} = +0.11(-0.63 \text{ kJ}, -0.15 \text{ kcal});$$

$$\delta_{OO} = -0.16(+0.91 \text{ kJ}, +0.22 \text{ kcal}).$$

Megjegyezzük, hogy δ_{ON} pozitív érték. Ez annak következménye, hogy a donoratomok közötti kölcsönhatás miatt az amin ligandumot tartalmazó 1 : 1 komplexek szívesebben képeznek vegyeskomplexet karboxilát funkciós csoportot tartalmazó ligandumokkal, mint egy újabb amincsoportot tartalmazó ligandummal.

Sok nikkkelkomplex esetén kaptunk kitűnő egyezésben levő stabilitási állandó értékeket a számítottal, amint az 1. táblázatban szereplő példákban kitűnik [51].

A Cu(II)-komplexek képződésének különleges mechanizmusa [54]

A Cu(II)-komplexek torzult oktaéderes szerkezete folytán előfordul, hogy a komplexképződés mechanizmusa különbözik az előzőekben leírtaktól. A Cu(II)-akvaion először szintén külsőszféra típusú komplexet képez, hasonlóan

a többi átmeneti fémionjaihoz, mint azt az 1. egyenlet leírja. Azonban ebben a komplexben az axiálisan elhelyezkedő vízmolekulák jóval labilisabbak az ekvatorális helyzetben levőknél, így a belépő A ligandum először egy ilyen axiális vízmolekulát helyettesít. Ezután egy gyors pszeudorotáció következtében az A ligandum ekvatoriális helyzetbe kerül. A második L ligandum koordinációja-
kor a külsősféra típusú komplex kialakulása megelőzi a vízmolekula disszociációját. Az L ligandum az A-hoz hasonlóan axiális helyzetbe lép be, majd ez az axiálisan és ekvatoriálisan szubsztituált komplex a pszeudorotáció folytán diekvatoriálissá alakul át. A harmadik és negyedik ligandum belépése hasonló módon történik, és a belépő ligandumok e gyors belső átrendeződés folytán végül mind ekvatoriális helyzetbe kerülnek. Így a Cu(II)-komplexek esetén a stabilitási állandót kifejező egyenletekből a disszociáló vízmolekulák számából adódó statisztikus tényező kiesik mind a négy koordinációs helyre történő szubsztitúció esetén. Ennek következtében az alábbi egyszerűbb kifejezést kapjuk:

$$\log K_{\text{CuAL}}^{\text{L}} = \log K_{\text{CuL}}^{\text{L}} + (\log K_{\text{os}(\text{CuAL}, \text{L})} - \log K_{\text{os}(\text{Cu}, \text{L})}) + \sum_{\text{I}} \sum_{\text{J}} \delta_{\text{IJ}} X_{\text{I}}(\text{A}) Y_{\text{J}}(\text{L}); \quad (26)$$

$$\log K_{\text{CuL}_n}^{\text{L}} = \log K_{\text{CuL}}^{\text{L}} + (\log K_{\text{os}(\text{CuL}_{n-1}, \text{L})} - \log K_{\text{os}(\text{Cu}, \text{L})}) + \sum_{\text{I}} \sum_{\text{J}} \delta_{\text{IJ}} X_{\text{I}}(\text{L}) Y_{\text{J}}(\text{L}) - \log n. \quad (27)$$

Az előzőekkel egyező módon határozhatjuk meg a donoratomok közötti kölcsönhatásra jellemző δ_{ij} paramétereket Cu(II)-komplexek esetében is.

$$\delta_{\text{N}(\text{AL})\text{N}(\text{AL})} = -0,35(+2,00 \text{ kJ}, +0,49 \text{ kcal});$$

$$\delta_{\text{N}(\text{AR})\text{N}(\text{AR})} = -0,39(+2,23 \text{ kJ}, +0,53 \text{ kcal});$$

$$\delta_{\text{N}(\text{AR})\text{N}(\text{AL})} = -0,25(+1,43 \text{ kJ}, +0,34 \text{ kcal});$$

$$\delta_{\text{N}(\text{AR})\text{O}} = +0,09(-0,51 \text{ kJ}, -0,12 \text{ kcal});$$

$$\delta_{\text{N}(\text{AL})\text{O}} = -0,26(+1,48 \text{ kJ}, +0,35 \text{ kcal});$$

$$\delta_{\text{OO}}(\pi \text{ elektronok kölcsönhatása nélkül}) = -0,29(+1,67, +0,40 \text{ kcal});$$

$$\delta_{\text{OO}}(\pi \text{ elektron rendszerek kölcsönhatásával}) = -0,10(+0,57 \text{ kJ}, +0,14 \text{ kcal}).$$

Az N(AL), illetve az N(AR) az alifás, ill. az aromás nitrogént jelöli.

Az N és O közötti kölcsönhatások közül az aromás N és O közötti pozitív.

Ez az oka annak, hogy az aromás nitrogént és oxigént tartalmazó vegyesligandumú komplexek stabilabbak a megfelelő törzskomplexeknél [55]. A számított stabilitási állandók jó egyezésben vannak a kísérletileg meghatározott értékekkel [54]. Erre mutat néhány példát a 2. táblázat.

2. táblázat

Néhány CuAL* típusú komplex stabilitási állandója

L	A	$\log K_{CuL}^L$	$\log K_{CuAL}^L$ (kísérleti)	$\log K_{CuAL}^L$ (számított)
gly	bpy	8,27	7,88	7,95
benzoát	bpy	3,30	3,58	3,48
crt	bpy	13,44	13,78	13,80
heen	oxalate	10,07	9,12	9,03
formiát	L	1,57	0,65	0,73
metoxi acetát	L	1,82	0,99	0,96
acac	L	8,31	6,85	7,00
hap	L	6,75	5,70	5,63
gly	L	8,58	7,09	7,12
valin	L	7,92	6,52	6,46

*gly: glicin; bpy: bipyridin; crt: kromotropát; heen: N-hidroxietyl-etyléndiamin; acac: acetilacetone; hap: 2-hidroxy-acetofenon.

Az olyan komplexek stabilitási állandóinak számításakor, melyek egy negatív töltésű aminosavakat tartalmaznak, pl. glicint, zérus ligandum-töltéssel számolva kapunk megfelelő eredményt. Ez azzal indokolható, hogy a Cu—N kötés sokkal stabilabb, mint a Cu—O kötés, amint az a réz(II)-acetát és réz(II)-amin komplexek stabilitási állandóinak összehasonlításából kitűnik [54]. Más szavakkal a Cu(II)-ion az aminosavak nitrogénjével létesít inkább kötést. A Cu(II)-aminosav komplexek stabilitási állandóit ennek figyelembevételével számítottuk.

A fémkomplexek stabilitási állandóinak fenti módon való kiszámítása még néhány érdekes következtetés levonására teremt lehetőséget, melyekből a következőkben idézünk példákat.

A fémionok „soft” jellege [56]

A 18. egyenletből következik, hogy a $\log K_{is}$ is kifejezhető az E(L) és a H(L) paraméterekkel:

$$\log K_{is} = \alpha E(L) + \beta H(L), \quad (28)$$

ahol K_{is} az ML belsőszéra komplex stabilitási állandója. A K_{ML}^L a következő viszonyban van a K_{is} -vel:

$$K_{ML}^L = ([M, L] + [ML])[M]^{-1}[L]^{-1} = K_{os(M,L)}(1 + K_{is}). \quad (29)$$

A $K_{os(M,L)}$ kiszámítható a Fouss-egyenlet segítségével [53], továbbá a K_{is} értékek kiszámíthatók a rendelkezésre áll K_{ML}^L értékek felhasználásával. Ha felhasználjuk EDWARDS adatait az E és H értékre, azokat vízre vonatkoztatva a következő kifejezést kapjuk:

$$\log K_{is} + 1.74 = \alpha E_n + \beta H, \quad (30)$$

ahol 1,74 a vízkoncentráció logaritmus.

Kiszámítottuk a 30. egyenlet segítségével az α és β értékeket több mint harminc fémionra, az eredményeket a harmadik táblázat tartalmazza. Az α és β értékek a különböző fémionok „hard”, illetve „soft” sajátságát tükrözik.

3. táblázat

α , β és soft sajátságra jellemző paraméterek

Fémionok	α	β	δ	Pearson-félc osztályozás*
Ag ⁺	3,60	-0,09	1,03	S
Pd ²⁺	5,33	-0,12	1,02	S
Hg ²⁺	5,83	-0,07	1,01	S
Tl ⁺	1,24	0,03	0,98	S
CH ₃ Hg ⁺	4,21	0,11	0,97	S
Cu ⁺	3,92	0,18	0,96	S
Cd ²⁺	1,66	0,07	0,96	S
Ni ²⁺	1,41	0,09	0,94	B
In ³⁺	1,57	0,15	0,93	H
Co ²⁺	1,39	0,12	0,92	B
Zn ²⁺	1,25	0,13	0,91	B
Cu ²⁺	1,64	0,21	0,89	B
Bi ³⁺	0,89	0,13	0,87	B
Pb ²⁺	1,21	0,22	0,85	B
Fe ²⁺	1,13	0,21	0,84	B
Mn ²⁺	1,04	0,23	0,82	H
Fe ³⁺	1,62	0,47	0,78	H
Sn ²⁺	1,35	0,50	0,73	B
VO ²⁺	1,37	0,57	0,71	H
Cr ³⁺	1,29	0,68	0,65	H
UO ₂ ⁺	0,95	0,58	0,62	H
Ce ^{3+***}	0,79	0,48	0,62	H
Ga ³⁺	1,01	0,73	0,58	H
Zr ⁴⁺	1,45	1,10	0,57	H
Hf ⁴⁺	1,19	0,93	0,56	H
U ⁴⁺	0,67	1,01	0,40	H
alkáli- és alkáli földfémionok	~0	~0	—	H

*S: soft; H: hard; B: átmeneti; irodalom [57, 58]

**A többi lantanoidaion δ értéke hasonló.

A 3. táblázatból a következő általános szabályszerűség tűnik ki: A „soft” savak esetében α értéke nagy (α nagyobb, mint 1,5), míg a „hard” savak kicsiny (α kisebb mint 1). Az első átmenetifém-csoport tagjai többnyire közbülső értékekkel rendelkeznek. Néhány hard savra α értéke nagyobb (pl. Fe^{3+} , Zr^{4+} , VO^{2+} , Cr^{3+} és Hf^{4+}), de a β értéke is nagyobb.

A fémionok soft karakterének jellemzésére javasolt σ paraméter [56] a következőképpen fejezhető ki az α és a β értékekkel:

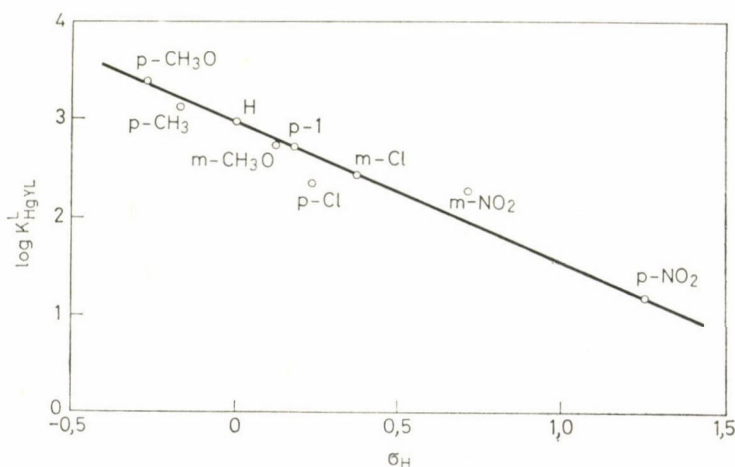
$$\sigma = \alpha(\alpha + \beta)^{-1}. \quad (31)$$

A σ értékeket szintén feltüntettük a 3. táblázatban. Ez a paraméter igen jól leírja a Lewis-savak néhány egyszerű tulajdonságát: pl. a Cu^+ -ion inkább „soft” jellegű, mint a Cu^{2+} -ion; VO^{2+} szintén inkább „soft” jellegű, mint V^{4+} -ion; a „soft” sajátság sorrendje a II. b. csoportban $\text{Hg}^{2+} > \text{Cd}^{4+} > \text{Zn}^{2+}$ a III. a. csoportban $\text{In}^{3+} > \text{Ga}^{2+}$.

Összefoglalva az eddigieket megállapíthatjuk, hogy az α és β értékek az EDWARDS által bevezetett E és H paraméterekkel együtt alkalmasak arra, hogy igen sok fémkomplex stabilitási állandóját 0,5 log egység pontossággal megadjuk.

A vegyesligandumú komplexek stabilitási állandói [59, 60]

Vegyük a 22. egyenletet. Ha hasonló szerkezetű ligandumok sorára írjuk fel a stabilitási állandó kifejezését, akkor arányossági tényezőként a Hammett-féle szubsztituens paramétert alkalmazhatjuk a σ -t.



4. ábra. Összefüggés a Hg(II)-EDTA-szubsztituált anilin vegyeskomplexek stabilitási állandója és a Hammett-féle paraméter között

$$\log K_{MAL}^L = \log K_{MAR}^R + \rho\sigma_H, \quad (32)$$

ahol K_{MAR}^R annak a vegyeskomplexnek a stabilitási állandóját jelöli, amely tartalmazza az R „vonatkozási” ligandumot, ρ pedig a reakciókonstans.

Néhány HgEDTA — szubsztituált anilin vegyeskomplex esetén a kísérletileg meghatározott stabilitási állandó és a Hammett-paraméter között lineáris összefüggést találtunk (4. ábra).

Az nmr mérések tanúsága szerint [59] a stabilitási állandók hasonlóképpen függenek az anilin-nitrogén elektronsűrűségétől. További vizsgálatokat a réz(II)-PAR vegyeskomplexei esetén végeztünk [60]. A 18. és a 26. egyenlet összevetésével az alábbi kifejezést kapjuk:

$$\log K_{CuAL}^L = \log K_{os(CuA,L)} + \alpha E(L) + \beta H(L) + \sum^I \sum^J \delta_{ij} X_i(A) Y_j(L). \quad (33)$$

Feltételezve, hogy δ_{ij} pontosan leírja az elektrosztatikus kölcsönhatásokat, akkor $E(L)$ és $H(L)$ figyelembevételével a következő egyenletet írhatjuk fel:

$$\log K_{is(MA,L)}^L = \alpha'' E(L) + \beta'' H(L). \quad (34)$$

A $K_{is(MA,L)}^L$ értékeit a mért K_{MAL}^L adatokból a következő egyenlet szerint számíthatjuk:

$$\begin{aligned} \log K_{MAL}^L &= ([MA, L] + [MAL])[MA]^{-1}[H]^{-1} = \\ &= K_{os(MA,L)}(1 + K_{is(MAL)}^L). \end{aligned} \quad (35)$$

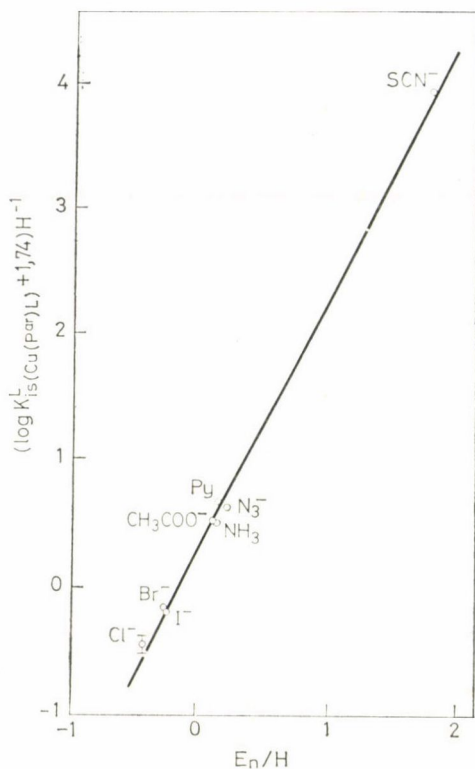
A $K_{os(MAL)}$ a Fouss-egyenletek segítségével számítható [53]. Felhasználva az EDWARDS által közölt $E(L)$ és $H(L)$ értékeket [52] a következő kifejezéseket kapjuk:

$$\log K_{is(MAL)}^L + 1,74 = \alpha' E + \beta' H \quad (36)$$

vagy

$$(\log K_{is(MAL)}^L + 1,74)H^{-1} = \alpha' EH^{-1} + \beta'. \quad (36')$$

A Cu(II)-PAR vegyeskomplexek esetében mért adatokat felhasználva ábrázoltuk a 36' egyenlet bal oldalát az $E_n H^{-1}$ függvényében. A kapott függvénykapcsolat lineáris az előzőeknek megfelelően (5. ábra).



5. ábra. A $(\log K_{is}^L(\text{MAL}) + 1,74)H^{-1}$ és a E_nH^{-1} kapcsolata a 36. egyenlet szerint

Összefoglalás

A dolgozat első részében kísérleti adatokkal igazoltuk az Eigen-mechanizmus érvényességét számos különböző komplexképződési reakció esetében, és megadtuk a stabilitási állandók és a megfelelő sebességi állandók kapcsolatát leíró összefüggéseket. A továbbiakban a fémion és ligandum, valamint ligandum-ligandum kölcsönhatások figyelembe vételével olyan egyenleteket vezettünk le, melyekkel a különböző fémkomplexek stabilitási állandóit a kísérleti eredményekkel igen jó egyezésben számítani tudtuk. Befejezésül az általunk a fenti kölcsönhatásokra jellemzőnek talált paraméterek kapcsolatát adtuk meg, az eddig használt, a fémionok „soft” sajátosságát jellemző δ értékek, és az ún. Hammett-féle szubsztituens-paraméter között. Megemlítettünk még egy kinetikai módszert nyomnyi mennyiségű jodidionok meghatározására.

Summary

In the first part the validity of the Eigen mechanism was demonstrated in case a number of complex formation reactions, and the relationship was given between the formation constants and the rate constants for the different type of these reactions. Furthermore equals was presented involving the correlations between these constants and the characteristic parameters of metal ion-ligands and ligand-ligand interactions. Considering the formation constants from these equals, good agreement was found with experimental results. At last the connection of the used parameters with the softness parameter and the Hammett parameter was showed. A kinetic method was also mentioned for determining trace concentrations of iodide ion.

IRODALOM

1. J. BJERRUM: *Metal Ammine Formation in Aqueous Solutions*, P. Haase and Son, Copenhagen, 1941.
2. L. G. SILLÉN, A. E. MRTELL: *Stability Constants of Metalion Complexes*, Special Publication No. 17. 1964; Supplement No. 1, Special Publication No. 25; The Chemical Society, London 1971.
3. A. E. MARTELL, R. M. SMITH: *Critical Stability Constants*, Vol. 1, Amino acids; Vol. 2, Amines, Plenum, 1974.
4. J. J. CHRISTENSEN, D. J. EATOUGH, R. M. IZATT: *Handbook of Metal Ligand Heats and Related Thermodynamic Quantities*, 2nd Ed., M. Dekker, 1975.
5. A. E. MARTELL, M. CALVIN: *Chemistry of the Metal Chelate Compounds*, Prentice-Hall, 1952.
6. S. CHABEREK, A. E. MARTELL: *Organic Sequestering Agents*, John Wiley, 1959.
7. M. T. BECK; *Chemistry of Complex Equilibria*: Van Nostrand, 1970.
8. V. GUTMANN; *Coordination Chemistry in Non-Aqueous Solutions*, Springer, 1968.
9. F. J. C. ROSSOTTI: *Modern Coordination Chemistry* (J. Lewis, R. G. Wilkins, Editors), Chapter 1: Interscience, 1960.
10. S. J. ASCHCROFT, C. T. MORTIMER: *Thermochemistry of Transition Metal Complexes*, Academic Press, 1970.
11. G. BEECH, *Quat. Rev.*, 23, 410 (1969).
12. H. OHTAKI, M. TANAKA; BUNSEKI KAGAKU (Japan Analyst) 18, 400, 529 (1969).
13. M. TANAKA, Ed., *Reactions Involving Metal Complexes*, Maruzen, 1974.
14. F. BASOLOK, R. G. PEARSON: *Mechanism of Inorganic Reactions*, 2nd Ed., Wiley, 1967.
15. A. G. SYKES: *Kinetics of Inorganic Reactions*, Pergamon, 1965.
16. J. O. EDWARDS: *Inorganic Reaction Mechanisms*, Benjamin, 1964.
17. D. BENSON: *Mechanisms of Inorganic Reactions in Solution*, McGraw-Hill, 1968.
18. J. O. EDWARDS: *Inorganic Reaction Mechanisms*, Wiley-Interscience, Part I. 1970; Part II, 1972.
19. M. L. TOBER: *Inorganic Reaction Mechanisms*, Nelson 1972.
20. C. H. LANGFORD, H. B. GRAY: *Ligand Substitution Processes*, Benjamin, 1965.
21. D. R. STRANKS, *Ref. 9 Chapter 2*.
22. M. EIGEN, R. G. WILKINS, *Advan. Chem. Ser.*, 49, 55 (1965).
23. A. MCAULEY, J. Hill, *Quat. Rev.*, 23, 18 (1969).
24. D. J. HEWKINS, R. H. PRINCE, *Coord. Chem. Rev.*, 5, 45 (1970).
25. R. G. WILKINS, *Pure Appl. Chem.*, 33, 583 (1973).
26. I. P. ALIMARIN, *Pure Appl. Chem.*, 34, 1 (1973).
27. A. M. SARGESON, *Pure Appl. Chem.*, 33, 527 (1973).
28. S. FUNAHASHI, M. TANAKA; *Bunseki Kagaku* (Japan Analyst), 18, 913, 1035, 1149 (1969).
29. S. FUNAHASHI, M. TANAKA; *Kagaku no Ryoiki*, 27, 597 (1973).
30. J. BURGESS, Ed.: *Inorganic Reaction Mechanism*, Vol. 1, 1971; Vol. 2, 1972; Vol. 3, 1974; Vol. 4, 1976.
31. K. KUSTIN, R. F. PATERNAK, E. M. WEINSTOCK; *J. Am. Chem. Soc.*, 88, 4610 (1966).
32. A. KOWALAK, K. KUSTIN, R. E. PASTERNAK, S. PETRUCCI; *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 3126 (1967).
33. R. E. PASTERNAK, K. KUSTIN; *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 2295, 2805 (1968).
34. H. HOFFMANN, U. NICKEL; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 72, 1096 (1968).
35. R. W. TAYLOR, H. K. STEPIEN, D. B. RORABACHER; *Inorg. Chem.*, 13, 1282 (1974).
36. R. B. JORDAN; *Inorg. Chem.*, 15, 748 (1976).
37. A. HAIM, H. TAUBER; *Inorg. Chem.*, 2, 1199 (1963).
38. R. G. TALMAN; *Inorg. Chem.*, 1, 16 (1962).
39. S. G. CHAN, *J. Chem. Soc.*, 1964, 2375.
40. T. W. SWADDLE, G. GAUSTALLA; *Inorg. Chem.*, 8, 1604 (1969).
41. A. HAIM; *Inorg. Chem.*, 9, 426 (1970).
42. A. HAIM, W. K. WILMARTH; *Inorg. Chem.*, 1, 573 (1962).
43. R. GRASSI, A. HAIM, W. K. WILMARTH; *Inorg. Chem.*, 6, 273 (1967).
44. S. FUNAHASHI, S. ADACHI, M. TANAKA; *Bull. Chem. Soc. Japan*, 46, 479 (1973).
45. S. MARKS, H. W. DODGEN, J. P. HUNT; *Inorg. Chem.*, 7, 836 (1968).
46. M. TANAKA, S. YAMADA; *J. C. S. Chem. Commun.*, 178 (1976).
47. S. FUNAHASHI, M. TANAKA; *Inorg. Chem.*, 8, 2159 (1969).
48. S. FUNAHASHI, M. TANAKA; *Inorg. Chem.*, 9, 2092 (1970).
49. S. FUNAHASHI, M. TABATA; *Bull. Chem. Soc., Japan*, 44, 1586 (1971).
50. S. FUNAHASHI, M. TABATA, M. TANAKA; *Anal. Chim. Acta*, 57, 311 (1971).

51. M. TANAKA: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, *35*, 965 (1973).
52. J. O. EDWARDS, *J. Am. Chem. Soc.*, *76*, 1540 (1954).
53. R. M. FUOSS: *J. Am. Chem. Soc.*, *80*, 5059 (1958).
54. M. TANAKA: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, *36*, 151 (1974).
55. H. SIGEL, D. B. McCORMICK: *Account Chem. Res.*, *3*, 201 (1970) és a hivatkozások benne.
56. S. YAMADA, M. TANAKA: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, *37*, 587 (1957).
57. R. G. PEARSON: *J. Am. Chem. Soc.*, *84*, 3533 (1963).
58. R. G. PEARSON: *J. Chem. Educ.*, *45*, 581, 643 (1968).
59. M. TABATA, M. TANAKA: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, *37*, 1005 (1975).
60. M. TABATA, M. TANAKA: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, *38*, 1529 (1976).

Fordította:
BÁNYAI ISTVÁN

A SZÉN ÉS PORÍTOTT ÜZEMANYAG ÉGÉSÉNEK KINETIKÁJA*

M. F. R. MULCAHY

(CSIRO Diversion of Process Technology, North Ryde, NSW, Australia 2113)

Érkezett 1978. április 3-án

1. Bevezetés

A szén és az oxigén közötti reakció kinetikáját már több mint negyven éve tanulmányozzák. Ennek ellenére még igen kevés kvantitatív adatot tekinthetünk általánosan elfogadottnak [1–5]. Ez különösen szembeötlő, ha ezen reakció nagymértékű égéstechnológiai és metallurgiai alkalmazását vesszük figyelembe. Továbbá, úgy vélem, túlzás nélkül állíthatjuk, hogy a reakciónak az eddig végzett alapvető reakciókinetikai tanulmányozásai nem fejtettek ki sok gyakorlati hatást ezekre az igencsak gyakorlati területekre. Mindazonáltal, az utóbbi időkben az ezen reakciók egyes összetevőinek magyarázatával kapcsolatos ismereteink jelentősen fejlődtek. A továbbiakban, remélem, be tudom mutatni, hogy a laboratóriumokban végzett kinetikai vizsgálatok eredményei összefüggésbe hozhatók a nagyüzemi technológia körülményeivel is.

Ezen előadás címe a „szén” égésére utal. Pontosabb volna, ha a „szenekre” utalna. Ez az elemi szén különféle szennyezésekkel többé-kevésbé szennyezett közismert formáit értem, azaz a grafitot, a kokszt és egy kis szabadossággal a kőszent. Mindenesetre, célom az, hogy a fiziko-kémikus és a kinetikus szemszögéből tárgyaljam azokat a felismeréseket, amelyeket az ezen anyagok égésével kapcsolatos számos alapvető tény tanulmányozása során elértek.

Az alapvető tényeken nem mélyreható, molekuláris szinten levő részleteket értek, hanem inkább a közönséges, általános vagy ipari gyakorlatban jól ismert makroszkopikus jelenségeket. Az előadás utóbbi része azokat a fiziko-kémiai folyamatokat fogja érinteni, amelyek akkor zajlanak le, amikor erőműveinkben nap mint nap óriási mennyiségű szenet égetünk el; más szóval, a porított szén égését tárgyalja.

2. A szén égése mint energiaforrás

Mielőtt jobban elmélyednénk a szén égésének fizikai-kémiai alapjaiba, ésszerű feltenni azt a kérdést, hogy ezen megfontolásoknak milyen valószínű

*A Fizikai és Szervetlen Kémiai Bizottság ülésén 1977. X. 14-én előadott dolgozat, melynek kissé eltérő változata a Chemical Society által Leedsben rendezett 1. BOC Priestley Conf.-n került előadásra 1977. szept. 28-án.

potenciális, gyakorlati értékei vannak az emberiség számára. Vessünk egy pillantást arra, hogy honnan is származik a világ energiakészlete. Az 1. táblázat azt mutatja, hogy 1973-ban ennek 32 százaléka a szén égéséből származott (számszerűen: 2500 millió tonna elégéséből). Időnként azt hallja az ember, hogy „a szén kifogyóban van”. Ez elvileg kétségtelenül igaz, de nem kételkedhetünk abban sem, hogy a vég még messze van. Az 1. táblázatban idézett előrejelzés

1. táblázat

*Elsődleges energiafelhasználás
(az energiaforrások százalékos megoszlásában)*

	Kőszén	Olaj	Földgáz	Nukleáris és vízi energia	Teljes
A világ felhasználása 1973*-ban	32	46	21	2	100
Nyugat-Európa, Kelet-Európa és SZU becsült energiafelhasználása 1985**-ben	24	43	19	14	100

* World Energy Supplies 1970–1973 (U. N., New York, 1975).

** World Energy Outlook (OECD, Paris, 1977).

megbízható forrásból származik és azt mutatja, hogy a fejlett országokban 1985-ben a termelt energiának mintegy 1/4-része a szén elégetéséből fog származni. Ha az elektromosság termelésére, a modern életnek erre az elkerülhetetlen együttjárójára fordítjuk figyelmünket a szén elégetése még fontosabbnak tűnik. A 2. táblázat azt mutatja, hogy egészében véve, jelenleg a szén az elek-

2. táblázat

*Az elektromosság fejlesztésére felhasznált energia
(az energiaforrások százalékos megoszlásában)*

	Kőszén	Olaj és természetes gáz	Nukleáris, vízi és egyéb energia	Teljes
A világ felhasználása 1972*-ben	47	40	13	100
Egyesült Kir. 1981/82-re becsült felhasználása	~50	~30	~20	100

* J. W. SIMPSON és P. N. ROSS, 9th World Energy Conference, 1974.

** D. CLARK, Phil. Trans. R. Soc. London, 1974, 276, 559.

tromosság fő forrása; és hogy ennek részaránya valószínűleg még hosszú ideig jelentős marad, még azokban az országokban is, amelyek, mint pl. az Egyesült Királyság, jelentős nukleáris erőforrás befektetéssel rendelkeznek.

De a kőszén nem azonos a szénnel. Amikor hevítik, illó anyagokat ad le: szénhidrogéneket, egyéb szerves vegyületeket stb. Ez történik a szén égésének kezdeti szakaszában, és a kőszén 60–90 százaléka mint nem illó szénmaradék

marad vissza — a kokszt, amely azután az illó komponensektől többé-kevésbé függetlenül ég el. A szén égésének ez az ún. „kiegési” szakasza az, amellyel további meggyezéseim kapcsolatosak.

A szén égésének alapjaival kapcsolatos megfontolások az energiaszolgáltatás szemszögéből talán nem is igényelnek bizonyítást. Az energiaforrások csökkenésének elkerülhetetlen ténye fokozza az égéstechnológia további tisztázására irányuló igényeket. Ezeket kétségkívül a gyakorlati tapasztalat és az elméleti megfontolások termelik, illetve fogják termelni. De, ezekben a sürgető időkből a gyakorlati erőfeszítéseket alá kell hogy támassza a folyamat fizikai és kémiai alapjai által meghatározott lehetőségek és korlátozások növekvő figyelembevételével.

3. A szén-oxigén reakciókinetikája

A szénnek oxigénnel vízgőzzel és a szén-dioxiddal való reakciói az „elgázosítási” reakció klasszikus példái: szilárd + gáz \rightarrow gáz. Valóban, amit az ilyen típusú kémiai módszerek kinetikai viselkedéséről tudunk nagyrészt ezen reakciók tanulmányozásából ered. Itt azonban csak az oxigénnel foglalkozhatunk, mint elgázosító reaktánsal.

A szén, bármilyen formában is van, csaknem mindig porózus, és egy mikroszkopikus méretű darabjában a belső felület rendszerint sokkal nagyobb, mint a külső felület. Így a fenti reakcióegyenlet bal oldalára porózus szilárd anyagot kellene írunk. Ez néhány lényeges változtatást jelent a kinetika szempontjából. Valóban, egy ideje ismeretes, hogy három egymástól eltérő „rendszer” vagy „zónát” különböztethetünk meg. Ezekben a reakciósebesség különböző módokon függ a kinetikai változóktól; azaz, az oxigén koncentrációjától vagy parciális nyomásától, a hőmérséklettől, a szénrészecskék méretétől, a részecskék és a környező oxidáló gáz relatív sebességétől stb. Szükséges, hogy az alábbiakban kissé szemügyre vegyük ezt a három zónafajtát.

I. zóna. Tekintsünk egy szénrészecskét, amely áramló levegőbe vagy oxigénbe merül. Ha a hőmérséklet megfelelően alacsony, akkor az oxigén molekulák legnagyobb része ki- és bediffundál a részecske pórusaiba anélkül, hogy reagálna, és az a kevés, amely a pórusfalakon elreagál, a külső gáztérből gyorsan helyettesítődik más gázmolekulákkal. Ilyen körülmények között, a megfigyelt reakciósebesség csaknem teljesen a kémiai reakció sebességétől függ, és alig vagy egyáltalán nem függ attól, hogy az oxigén milyen gyorsan jut el a külső vagy belső részecskefelületre. Határesetben a részecske pórusaiban levő szénkoncentráció megegyezik a külső gáztérben levő koncentrációval. Hasonlóképpen, a reakciósebesség független a gáz részecske feletti áramlási sebességétől. A részecske egységnyi teljes felületére vonatkoztatott oxigénfelhasználás sebességét a következő egyenlet írja le.

$$-\left(\frac{dN_{O_2}}{dt}\right)_s = kC^n = \nu C^n \exp(-E/RT), \quad (1)$$

ahol N_{O_2} a felhasznált oxigén molekuláinak száma, C az oxigén moláris koncentrációja a környező gázban, k az Arrhenius összefüggéssel leírható módon függ a részecske hőmérsékletétől, (T) , ν egy hőmérséklettől független konstans, n és E a kémiai reakció „valódi” reakciórendje és aktiválási energiája. Később tárgyalandó okokból, a reakciósebességet ajánlatos a részecske külső, azaz geometriai felületére vonatkoztatva kifejezni. Egy gömb alakú részecske esetében az (1) egyenlet ilyenné válik:

$$-\frac{dN_{O_2}}{dt} = \frac{1}{6} S \rho_a d \nu C^n \exp(-E/RT), \quad (2)$$

ahol S a szén fajlagos felülete, ρ_a és d a részecske sűrűsége és átmérője. Ez az „I. zóna” sebességi egyenlete.

III. zóna. Tételizzük fel, hogy a részecske jóval magasabb hőmérsékleten van. A reakciósebesség most már olyan nagy lehet, hogy az oxigénmolekuláknak a környező gázból a részecske külső felületére jutása nem elég gyors ahhoz, hogy tökéletesen lépést tudjon tartani az annak belsejében végbemenő reakció sebességével. A megfigyelt sebesség azonosnak vehető az oxigénmolekulák egységnyi külső felületre történő moláris fluxusával. Ezt következő egyenlet adja meg [6]:

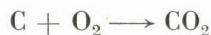
$$-\frac{dN_{O_2}}{dt} = \frac{\beta^* C_M}{\gamma} \ln \frac{1 - \gamma x_s}{1 - \gamma x}, \quad (3)$$

ahol $\beta\varphi$ egy tömegátadási együttható, amelyet később magyarázunk meg, C_M a teljes molekuláris koncentráció (ez P teljes nyomásnál P/RT -vel egyenlő), x_s , x az oxigén móltörtjei a külső felületnél levő gáztérben, ill. a felülettől távol levő gáztérben, egy olyan Stefán-féle folyásból származó számfaktor, amely első közelítésben csak akkor jelentkezik, amikor a reakció molekulaszám változással jár.

A



és



reakciók esetében $\gamma \approx -1$, ill. 0 .

A gyors reakció határesetében az oxigénmolekulák elreagálnak mihelyt elérik a külső felületet. Tehát $x_s = 0$, és így

$$-\frac{dN_{O_2}}{dt} = -\frac{\beta^* C_M}{\gamma} \ln(1 - \gamma x), \quad (4)$$

β^* jelentősége világossá válik, ha $\gamma = 0$, amely azt az esetet tükrözi, amikor nincs Stefán-féle folyás. Ekkor a (4) egyenlet így írható fel:

$$-\frac{dN_{O_2}}{dt} = \beta^* C_M x = \beta^* C, \quad (5)$$

β^* ily módon az „ideális” tömegátadási koefficiens.

Ha β^* -ot a standard tömegátadási egyenlettel helyettesítjük akkor a (4) egyenlet így alakul át:

$$-\frac{dN_{O_2}}{dt} = \frac{N_{Sh} D C_M}{d\gamma} \ln(1 - \gamma x), \quad (6)$$

ahol N_{Sh} a dimenzió nélküli Sherwood-szám és D az oxigénnek a gázhalmazállapotú közegre vonatkozó molekuláris diffúziós koefficiense.

Ez a III. zónára érvényes sebességi egyenlet. Azt a tényt fejezi ki, hogy a reakciósebesség csupán a rendszer fizikai és dinamikai sajátosságaitól függ. Minthogy N_{Sh} nagyjából négyzetesen növekszik a tömegárammal és a részecske átmérőjével, ebből adódik, hogy a reakciósebesség a tömegáram növekedésével növekszik, az átmérő növekedésével pedig csökken. Hasonlóan N_{Sh} és D hőmérsékletfüggése is így alakul: a sebesség a hőmérséklet növekedésével — bár nem túl meredeken, de — emelkedik. Ezek a jellegzetességek élesen különböznek az I. zónára érvényes jellemzőktől.

II. zóna. A III. zónára érvényes körülmények között a reakció túl gyors ahhoz, hogy lehetséges legyen az oxigénmolekuláknak behatolása a részecske külső felülete alá. Másrésztől, már láttuk, hogy az I. zónában — mint-hogy a reakció lassú — az oxigénkoncentráció a pórusok belsejében mindenütt megegyezik a környező gázban levő koncentrációval. Természetesen, létezik egy közbülső eset is. Ekkor feltételezhetjük, hogy a kémiai reaktivitás olyan, hogy az oxigén belép a pórusrendszerbe, bizonyos mértékig behatol, miközben csökken a koncentrációja, és a felület alatt egy adott mélységben teljesen elfogyasztódik. Ez esetben a reakciósebesség függ a pórusrendszer természetétől is. Ha az egyszerűség kedvéért azt tételezzük fel, hogy a pórusok tekervényes, de egymást nem metsző hengereknek tekinthetők, akkor a (7) összefüggéshez jutunk:

$$-\frac{dN_{O_2}}{dt} = \theta \left[\frac{4\nu(xC_M)^{n+1}}{(n+1)} \cdot \frac{D_p}{\bar{r}_p} \right]^{1/2} \exp\left(\frac{-E}{2RT}\right), \quad (7)$$

ahol θ a részecske egész térfogatának a pórusok által alkotott hányada, \bar{r}_p az átlagos pórusugár, és D_p a pórusokban történő diffúzióra érvényes diffúziós állandó. Adott szénminta és gázközeg, valamint konstans teljes nyomás esetén ez az összefüggés így rövidíthető:

$$-\frac{dN_{O_2}}{dt} = k_a C^m = A(xC_M)^m \exp(-E_a/RT), \quad (8)$$

ahol A magában foglalja a szerkezeti tényezőket: m és E_a a „látszólagos reakciórend” és a „látszólagos aktiválási energia”, amelyek ezen mennyiségek „valódi” értékeivel a következő módon függenek össze:

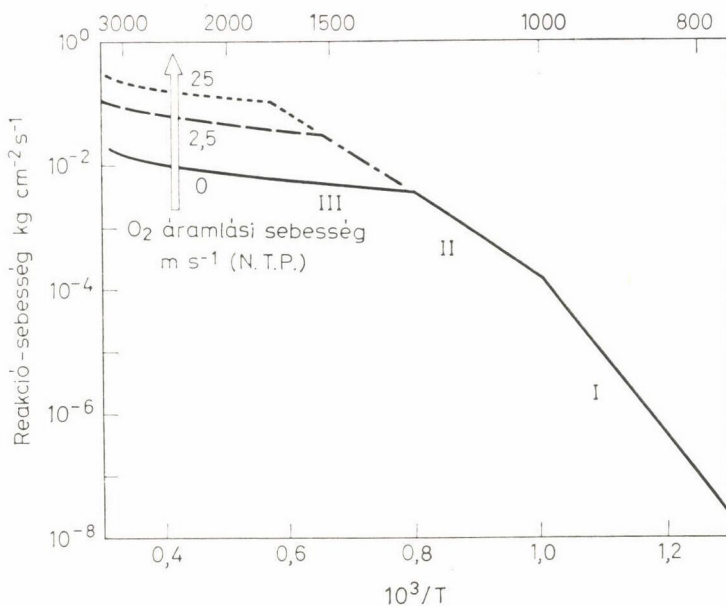
$$m = (n + 1)/2 \quad \text{és} \quad E_a \approx E/2. \quad (9a, b)$$

A (9a, b) összefüggések nem függenek attól, hogy milyen modellt tételezünk fel a pórusszerkezetre.

Jelen összefüggésben a II. zóna (7) egyenlettel kifejezett kinetikájának három sajátosságát érdemes kiemelni. Az egységnyi külső felületre vonatkoztatott reakciósebesség nem függ a részecske méretétől, a látszólagos reakciórend (mivel $n \leq 1$) nagyobb, mint az igazi reakciórend, és a látszólagos aktiválási energia fele az igazi aktiválási energiának.

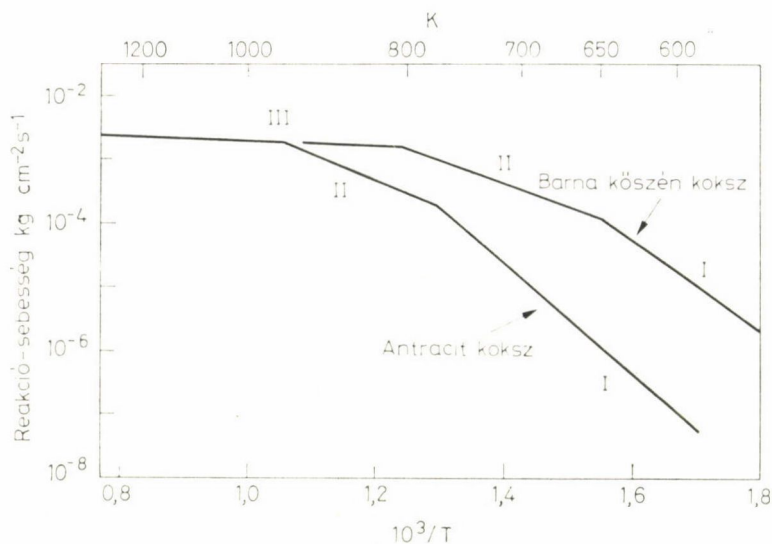
A három zónában fennálló körülmények

Világos, hogy különböző körülmények esetén határozott különbségeket figyelhetünk meg az oxidáció kinetikájában. Az 1. ábra idealizált módon



1. ábra. Sebességrendszerek 10 mm-es tiszta (porózus) grafitgömb 1 atm nyomású oxigénnel való reakciója esetében (idealizált ábra)

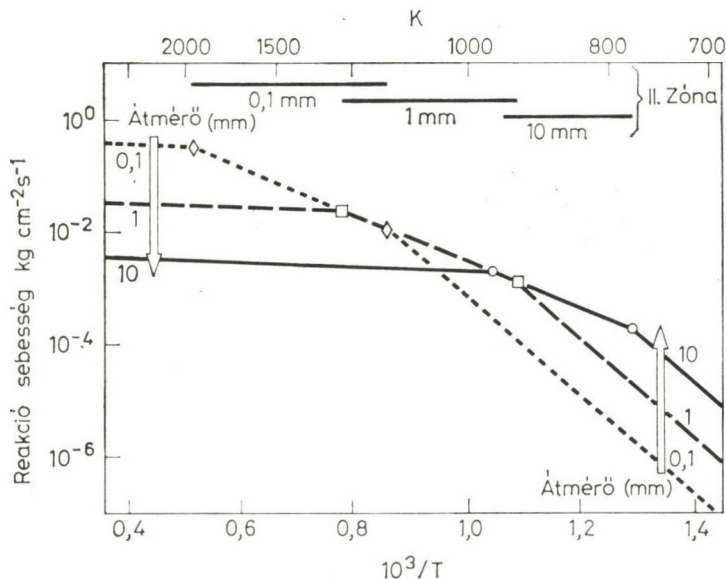
mutatja egy grafitgömb elgázosítási sebességét hőmérséklet reciprokának függvényében. A görbének mindhárom szakasza kísérleti méréseken alapszik, amelyeknél ismert volt, hogy az egyes zónáknak megfelelő körülményeket hogyan lehet megvalósítani [8–10]. Az I. és II. zónákra vonatkozó vizsgálatokat ugyanazon fajta grafittal végezték. Az ábrán a méréseket 10 mm-es gömbméretre normalizálták és a görbék a metszéspontra extrapolálták. Nyilvánvaló, hogy a valóságban nincs ilyen éles törés a kapott görbén, de erre később vissza fogunk térni. A kihúzott vonal azt a hőmérséklet-intervallumot mutatja, amely felett az egyes zónákra jellemző viselkedés dominál, ha a grafitgömb sztatikus oxigénbe van. A szaggatott vonal az oxigénnek a gömb felett való elfuvarításának hatását mutatja: a III. zónában, azaz a legmagasabb hőmérsékleteken, a sebesség növekszik, és a II. zóna hőmérséklet-tartománya magasabb hőmérséklet-értékek felé tolódik el.



2. ábra. Sebességrendszerek 10 mm-es szén-gömbök nyugvó levegőben történő oxidációja esetében (idealizált ábra)

A szénminták különböző reaktivitásának hatásait a 2. ábra mutatja, amely szintén kísérleti adatokon alapszik [10–12]. Amint az remélhető, az a hőmérséklet, ahol a III. zóna tömegátadási jellemzőinek hatása nyilvánvalóvá válik, alacsonyabb a reakcióképesebb barnaszén-koks, mint a kevésbé reakcióképes antracit esetében. Jelentősen magasabb hőmérsékleteken (III. zóna) természetesen mindkét szénfajta azonos sebességgel oxidálódik.

Rövid utalást kell még tennünk a részecske méretének hatására is. Ezt a 3. ábra mutatja (amely, mint az szokásos, a reakciósebességet egységnyi külső felületre vonatkoztatva tünteti fel). Ha figyelmünket a II. zónára irányítjuk,



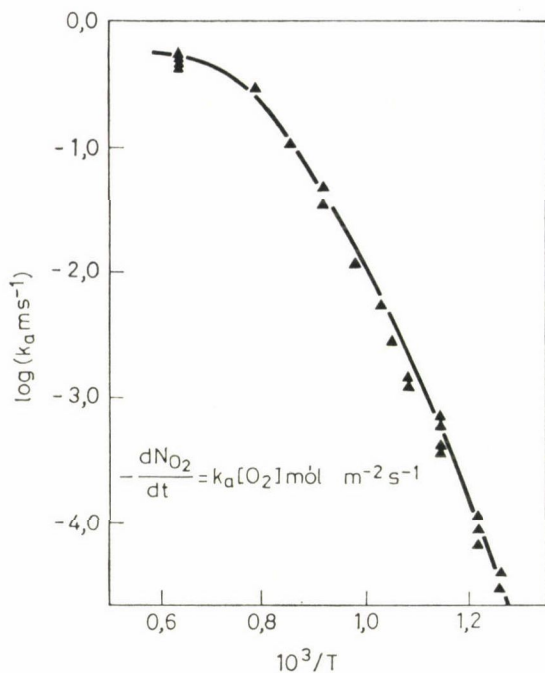
3. ábra. Sebességrendszerek antracit-gömböknek nyugvó levegőben történő oxidációja esetében a részecskeméret hatása (idealizált ábra)

azt látjuk, hogy az a hőmérséklet-tartomány, amelyben ez a rendszer dominál, magasabb hőmérsékletek felé tolódik el, ha a részecske mérete csökken. A későbbiekben látni fogjuk, hogy a porított üzemanyag elégetése során ez igen fontos megfontolás.

A valóságban természetesen a három kinetikai zóna nem különül el olyan élesen, mint ahogy azt a 1–3. ábrák mutatják, hanem, amikor a körülmények a megfelelő tartományon túl változnak, folyamatosan egymásba folynak. Mind ez ideig csak néhány kinetikai vizsgálat során sikerült ugyanazon kísérleti elrendezésben mindhárom zónára érvényes körülményeket megvalósítani, s így ezt a jelenséget direkt módon megfigyelni. Ilyen tanulmányt végzett ROSSBERG és WICKE [13], akik azzal a módszerrel dolgoztak, hogy csökkentett nyomású oxigént engedtek keresztül egy fűtött grafitcsövön. A 4. ábra az ő eredményeik felhasználásával készült és lényegében az 1. ábrán feltüntetett idealizált diagram valós megfelelőjét mutatja.

Reaktivitás és kinetikai paraméterek

Az üzemanyag-technológusok ugyancsak tudatában vannak, hogy a különböző eredetű szenek reaktivitása jelentősen különbözhet; bár az is igaz, hogy a tömegátadási effektusok és egy másik, egyelőre még nem említett, ok miatt magas hőmérsékleteken a különbségek csökkennek. 600 K-on, adott körülmények között, a barnaszén-kocsz, amelyre a 2. ábra vonatkozik, mintegy



4. ábra. A grafit- O_2 reakció ROSSBERG és WICKE [13] által meghatározott sebességei.
 $PO_2 = 0,27 \text{ atm}$

százszor gyorsabban oxidálódik, mint az antracit; de 800 K-on a köztük levő különbség már csak mintegy hétszeres. Azonban, ha a tömegátadási körülmények korlátozó voltát teljesen megszüntetjük (I. zóna), egy különleges reaktivitási tartomány jelentkezik. Ilyen körülmények között 800 K-on ugyanezen barnaszén-kokszt százszoros reakcióképesebb annál a nagytisztaságú grafitnál, amelyre az 1. ábra vonatkozik.

Azt mondhatjuk, hogy az I. zónában a reakciósebességnek a szén fajtájától való függése háromféle különbségből fakadhat; belső felület, szennyezések által kiváltott katalízis, a szénmintában levő belső, kémiai különbségek. Az imént említett barnaszén-kocsz esetében a felület mintegy ezerszerese volt a grafiténak. Nem lehetünk biztosak abban, hogy a reakciósebességek között fennmaradó százszoros faktort hogyan osszuk meg a kocszban levő előnyös katalitikus hatások és a szénszerkezet különbségéből adódó eltérő reaktivitás hatása között. Mindazonáltal, bizonyos, hogy a nagyon tiszta grafit oxidációját erősen meggyorsítja az alkáli vagy más szervetlen szennyezők [3, 14] hozzáadása, olyanoké amelyek minden esetben jelen vannak az ilyen fajtájú kocszban. Nem lehet kizárni, hogy a reakciósebesség százszoros növekedése erre az okra vezethető vissza. Így a szénszerkezetnek a reaktivitásra gyakorolt hatása, amely ebben az összehasonlításban maximálisan kellene hogy jelentkezzen, úgy tűnik, hogy valószínűleg kisebb, mint vélhetnénk.

Az oxidáció kinetikája kémiai részének diszkussziója hagyományosan az (1) egyenlet v , n , és E paraméterein alapul. Nem mondhatjuk azonban, hogy ezen állandók értéke — a legszélesebb értelmezésen túlmenően — sokat feltárna a kémiai mechanizmus lényegéből. A reakciórendet, n -t és az aktivitási energiát, E -t, talán a legjobb egyszerűen hasznos empirikus paramétereknek tekinteni, amelyek az oxigénkoncentráció és a hőmérséklet-sebességre gyakorolt hatását jellemzik. Minthogy ezen hatásoknak számos gyakorlati következménye van, helyénvaló, hogy n és E értékeivel kapcsolatban néhány megjegyzést tegyünk. Ezeket a paramétereket számos, különféle szenekkel és különféle körülmények között végzett vizsgálat során határozták meg; de nem túlzás azt mondani, hogy annyiféle eredményt kaptak, mint ahányféle vizsgálatot végeztek. A mérések pontos kivitelezésének számos buktatója van [8], és nem mindig világos, hogy az eredményekben levő különbségek milyen mértékig adódnak a kísérleti hibákból, az eltérő reakciókörülményekből vagy a kémiai tulajdonságokban levő tényleges eltérésekből.

Mindazonáltal, ami E -t illeti, figyelemre méltó különbség mutatkozik a nagyon tiszta grafit esetében, ahol E kb. 60 kcal mol⁻¹ (tiszta oxidáló gázzal) és a szennyezett szenek között, beleértve a szennyezett grafitot is, ahol E értéke kb. 35 kcal mol⁻¹. Ez az általánosítás részben AMARIGLIO és DYVAL [14] munkáján alapul, akik tiszta grafiton tanulmányozták a különféle fémoxidnyomokkal való dotálás hatását. Ezek a vegyületek eltérő mértékben katalizálják az oxidációt, egyesek igazán nagymértékben; de amikor — a maximális katalitikus hatás elérése céljából — nagyobb mennyiségű szennyezést adtak hozzá, akkor — tekintet nélkül a hozzáadott vegyület természetére — E értéke 36 kcal mol⁻¹-nek adódott, ami igen figyelemre méltó jelenség. Ily módon a szennyezések által kiváltott katalízis az aktiválási energia nagymértékű csökkenésével jár együtt. Ez azt jelenti, hogy növekvő hőmérséklettel csökken a katalitikus hatás.

A reakciórendet illetően még zavarosabb a helyzet. Úgy tűnik, hogy tiszta grafit esetében n valószínű értéke 0,0 és 0,6 között van, míg szennyezett szeneknél 0,6 és 1,0 között; jóllehet az irodalomban mindkét általánosítás alól

3. táblázat

A szén oxidációjára vonatkozó aktiválási energia és reakciórend empirikus értékei

	I. zóna (tapasztalati értékek)		II. zóna (I. zóna értékeiből számított)	
	E „igazi” akt. energ. (kcal mol ⁻¹)	n „igazi” reakciórend	E_a „látszólagos” akt. energia (kcal mol ⁻¹)	n „látszólagos” reakciórend
Nagyon tiszta grafit	55–65	0–0,6	27–33	0,5–0,8
Szennyezett szenek	30–40	0,6–1,0	15–20	0,8–1,0

találhatók kisebb-nagyobb kivételek. Van néhány bizonyíték arra vonatkozóan, hogy a hőmérséklet növekedésével n értéke 1-hez közelít.

E-t és n -t érintő következtetéseinket a 3. táblázat foglalja össze.

A reakciótermékek

Egy adott mennyiségű szénnek szén-dioxiddá történő oxidációja három és félszer több hőt termel, mintha csupán szén-monoxiddá oxidálna. Ily módon a kétféle termék aránya és valójában képződésük sorrendje is az égési viselkedésnek nagyon fontos jellemzője. Mindazonáltal, nem mondhatjuk, hogy ezen a területen elegendő ismeretünk van. Sokféle bizonyíték van [3, 10, 15–18], ami arra mutat, hogy a reakció elsődleges terméke 1400 K felett szén-monoxid; a szén-dioxid a szén-monoxidnak a környező gázfázisban történő másodlagos oxidációjában keletkezik. $100\ \mu\text{m}$ -nél kisebb méretű részecskék esetében a szén-monoxid elég gyorsan eltávozik a szén felületéről és a reakció két szakasza térbelileg teljesen elkülöníthetőnek tekinthető [5]. De növekvő részecskemérettel ez egyre kevésbé igaz, és egy bizonyos méretnél a szén-monoxid oxidációjának a felülethez olyan közel kell végbemennie, hogy a helyzet megkülönböztethetetlen a szénnek szén-dioxiddá történő közvetlen oxidációjától. Ez a kritikus méret ismeretlen, és megtalálása igen nagyjelentőségű feladat. Ez azért van így, mert — mint majd később látni fogjuk — a szén-monoxid oxidáció végbemenetelének helye fontos hatást gyakorol az égő részecske felületi hőmérsékletére, ami gyakorlati szempontból nagyon fontos tényező.

1400 K alatt már a szén-dioxid az elsődleges termék és mennyisége a csökkenő reakció-hőmérséklettel növekszik. Aránya azonban szénmintáról szénmintára változik és — bár ismeretes, hogy a katalitikus szennyezések elősegítik a szén-dioxid képződését [19], adott esetekben a szén-dioxid/szén-monoxid arányt meghatározó tényezőkre vonatkozó ismereteink még korántsem tekinthetők teljesnek.

4. A szén égésének feltételei

A következő diszkusszió során az égés (combustion) kifejezés *önfenntartó exoterm reakciót* jelent. Ez szinonimája az elégésnek (burning) és folyamatos hőfelszabadulást jelent, ami a környezet hőmérsékleténél lényegesen magasabb hőmérséklet-képződésével jár együtt.

Mik tehát annak a feltételei, hogy a szén és az oxigén „önfenntartó exoterm” reakcióban egyesüljön? Azok az általános elvek, amelyek ezeket a körülményeket meghatározzák és amelyek alkalmazhatók bármely exoterm gáz-

szilárd reakcióra, igen egyszerűek, és már sok éve ismertek [6, 20, 21]. Azonban, a szén-oxigén reakció sajátosságaira való kvantitatív alkalmazásuk már más dolog: ez már megköveteli, hogy ismerjük a reakció kinetikáját és egyéb jellemzőit, amelyeket csak fokozatosan kaphatunk meg és jelenleg még egyáltalán nem ismertek tökéletesen. Mindazonáltal már tudunk annyit, ami feljogosít egy értelmese próbálkozásra.

Ebben a részben áttekintjük az alapelveket és azután alkalmazzuk azokat a megfelelő adatokra, hogy előre megmondhassuk, melyek azok a körülmények, amelyek között egy szénrészecske stabil égése bonyolult vagy nem bonyolult fizikai körülmények között fog végbemenni. E célból egy olyan széngömböt fogunk tekinteni, amely egy a részecske méreténél sokkal nagyobb edényben helyezkedik el és nitrogén-oxigén keverékbe merül. Már tárgyaltuk egy ilyen rendszerben a reakció sebességét; most pedig arra fordítjuk figyelmünket, hogy milyen sebességgel termel hőt a reakció a szénrészecske belső és külső felületén és azt a külső felületen át a környezetbe irányuló hőleadás sebességével fogjuk összevetni. Feltételezzük, hogy a szén hővezető képessége elég nagy ahhoz, hogy egységes legyen a hőmérséklet a gömb belsejében, és nincs belső hőveszteség.

A konvekció által okozott hőveszteség

Az egységnyi külső felületre vonatkoztatott hőtermelés sebességét bármely hőmérsékleten a 10. egyenlet adja meg:

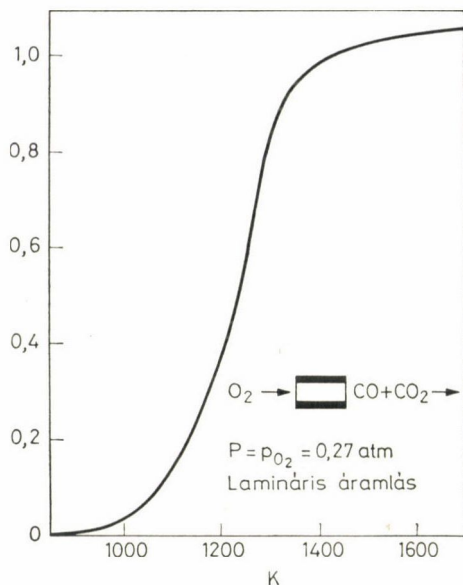
$$\dot{q}_G = -Q \, dN_{O_2}/dt, \quad (10)$$

ahol Q az elfogyasztott oxigén molnyi mennyiségére vonatkoztatott reakcióhő ($-\Delta H$). Az alábbiakban \dot{q}_G -nek a szén hőmérsékletével (T) történő változtatásával fogunk foglalkozni. A 4. ábra a reakciósebességi állandónak a hőmérséklettől való Arrhenius-alakban kifejezett függését mutatja. Jelen esetben azonban célszerűbb a reakciósebességet közvetlenül a hőmérséklet függvényében feltüntetni. Ilyen összefüggést mutat az 5. ábra.

Ami a hőveszteség sebességét illeti először tételezzük fel, hogy olyan körülmények állnak fenn, amikor a hő csak konvekcióval távozik a környező gázkeverékbe. Sugárzási veszteség nincs; azaz a tartály falai ugyanazon a hőmérsékleten vannak, mint a részecske. Ez a szituáció durván analógnak vehető azzal, amikor a részecske az üzemanyag-ág belsejében hasonló reagáló részecskék között helyezkedik el. Ilyen körülmények között a hőveszteség sebességét a (11) egyenlet írja le:

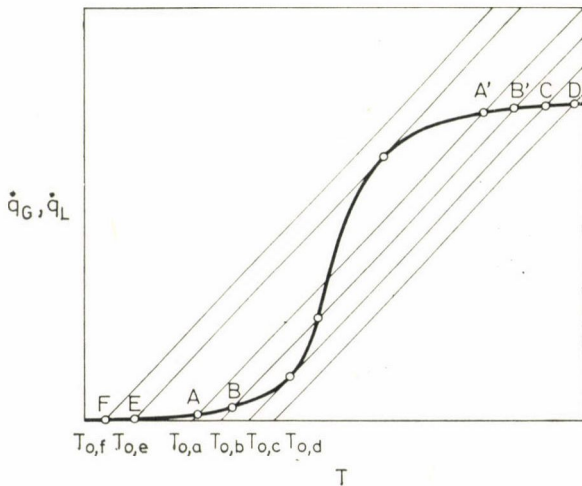
$$\dot{q}_G = \alpha(T - T_0), \quad (11)$$

ahol T_0 a részecskétől távozó gáz hőmérséklete. Ha feltételezéseinknek megfelelően az a helyzet, hogy a gázt elfúvatjuk a részecske felett, T_0 egyben



5. ábra. Grafit oxidációja (üreges cylinder). Az oxigénfelhasználás sebessége a hőmérséklet függvényében (ROSSBERG és WICKE [13] nyomán)

A hőtermelés és konvektív hővesztés sebességei egy gáz-szilárd reakció esetében



6. ábra. A hőtermelés (\dot{q}_G) a vezetési és konvektív hővesztés (\dot{q}) sebességei a hőmérséklet függvényében egy exoterm gáz-szilárd reakció esetében

annak egységes kezdeti hőmérséklete is. A hőátadási koeficiens, α , alapvetően független a hőmérséklettől.

A 6. ábra a (10) és (11) egyenleteknek megfelelő görbéket mutatja a hőmérséklet függvényében. Több, a (11) egyenletnek megfelelő görbét mutatunk be, amelyek a gázhőmérséklet, T_o , különböző értékeinek felelnek meg (azonos α értékkel). A metszéspont a T_o adott értékéhez tartozó lehetséges stacionér-feltételeket tudja meg. Ahol azonban három metszéspont van a középső nem stabilis feltételeket reprezentál. A továbbiakban el is tekinthetünk a középsőtől, és így csak a felső és az alsó stabilis feltételekkel foglalkozunk. Nézzük meg azt a helyzetet, amikor a részecskéhez közeledő gáz hőmérséklete $T_{o,a}$. A részecskének az A pont által reprezentált stabilis hőmérséklete nagyon kevéssel nagyobb $T_{o,nál}$, ami összhangban van a kicsiny reakciósebességgel. Tétélezzük fel, hogy a gáz kezdeti hőmérsékletét fokozatosan emeljük, ekkor a részecske hőmérséklete és a hőfejlődés sebessége a $T_o = T_{o,c}$ pontnak megfelelő érintőpontban hirtelen megemelkedik a felső stabilis pontig, C-ig. Ekkor mind \dot{q}_G és T sokkal nagyobbak, mint korábban. Ez a feltétel megfelel az „égésnek” és a $T_{o,c}$ -nál levő szakadás a „lángra lobbanásnak”, gyulladásnak felel meg.

Ha már elértük az égés állapotát, meggondolhatjuk T_o csökkenésének hatását. A részecske hőmérséklete először T_a -val többé-kevésbé párhuzamosan csökken — anélkül azonban, hogy \dot{q}_G értékében nagy változás lenne —, ameddig $T_{o,e}$ -nél egy hirtelen csökkenés van az alacsonyabb stabilis pontig, E-ig; az égés „kialszik”.

Ezek az egyszerű meggondolások magyarázzák azt a hétköznapi megfigyelést, hogy a gyulladás és a kialvás diszkontinuus természetűek. Továbbá, azt is mutatják, hogy általában a gyulladás és a kialvás körülményei nem azonosak, amint az szintén összhangban van a hétköznapi tapasztalattal. Ahhoz, hogy ezeket kvantitatív alapra helyezzük, ki kell hogy fejezzük \dot{q}_G -t ((10) egyenlet), és α -t ((11) egyenlet). Ha a stabilis égés kezdetétől eltérő körülményeket tétélezzük fel, akkor a hőfejlődési görbének csak a felső ágával foglalkozunk. A 3. részben levő diszkusszióhoz kapcsolódva itt feltételezhetjük, hogy csak a II. és III. zóna az, ami a sebesség szempontjából szóba jöhet. Következésképpen, egy olyan sebességi egyenlet-kifejezésre van szükségünk, amely erre a két zónára terjed ki. E célból kombinálnunk kell a meglévő sebességi egyenleteket. Ezt úgy tesszük, hogy x_s -t, az oxigén a részecske felületére vonatkozó moltörtjét behelyettesítjük a (8) egyenletbe, és a (3) egyenlet felhasználásával elimináljuk. Két közelítést vezettünk be abból a célból, hogy használható sebességi egyenletet kapjunk. Az első az, hogy elsőrendű kinetikát tétélezzük fel, azaz a (8) egyenletben $m = 1$. A 3. táblázat szerint valószínűtlen, hogy ez komoly hibát jelentsen. Sőt, valójában, a most tárgyalandó szén esetében ez ésszerű közelítés. A második közelítés a (3) egyenletet érinti. Empirikusan [22] kimutatható, hogy a szóban forgó feltételek esetén ezt az egyenletet néhány százalék bizonytalansággal következő módon lehet közelíteni:

$$-\frac{dN_{O_2}}{dt} = \varphi\beta^*C(x - x_s), \quad (12)$$

ahol a φ tényező x függvénye. [A szén-monoxiddá történő oxidáció esetében φ 0,64-től (amikor $x = 1$) 1-ig változik (amikor $x = 0$); a szén-dioxiddá történő oxidáció esetében a megfelelő tartomány 0,85–1,0.] A (8), (10) (12) egyenletek kombinálása szolgáltatja a keresett hőfejlődés sebességét leíró egyenletet:

$$\dot{q}_G = \frac{QC_M x}{\left(\frac{1}{A} \exp(E_a/RT) + \frac{1}{\varphi\beta^*}\right)}. \quad (13)$$

Visszatérve a hővesztesség sebességére és a (11) egyenletre, be lehet bizonyítani, hogy

$$\alpha = f\alpha^*, \quad (14)$$

ahol $\alpha\varphi$ a hőátadási koeficiens abban az esetben, amikor nincsen Stefán-folyás. $f(T - T_0)$ -tól függ [22], de a szén-monoxiddá történő oxidáció esetén a szóbanforgó tartományban csak 1,1–1,3 között változik. (A szén-dioxiddá történő oxidáció esetében $f < 1,08$.) Végül alkalmazzuk az egyszerű gázokra érvényes hasonlósági összefüggést:

$$\alpha^*/\beta^* \approx \bar{C}_p C_M, \quad (15)$$

ahol \bar{C}_p a részecskét körülvevő gáz átlagos molhője. Az előző egyenletekből új kifejezések nyerhetők \dot{q}_G és \dot{q}_L -re, és ezeket egymással egyenlővé téve, a hőegyensúlyra is. VULIS [20] szerint utóbbit legjobb dimenziómentes alakban kifejezni:

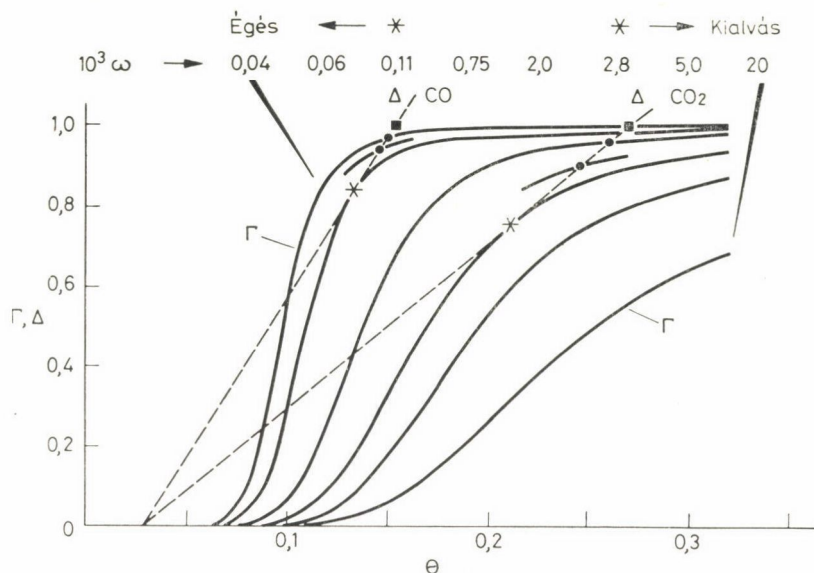
$$\frac{1}{1 + \omega \exp(1/\theta)} = u'(\theta - \theta_0), \quad (16)$$

ahol $\theta = [R/E_a T]$, $\omega = \varphi\beta^*/A$, és $u' = (E_a f \bar{C}_p / R \varphi Q x)$.

Ily módon θ és ω a dimenziómentes hő-, illetve anyagátadási együttható. u' paraméter egyáltalán nem független a hőmérséklettől, hanem átlagértéke a gyakorlatban a $T - T_0$ tartományra előre becsülhető.

A (16) egyenlet bal és jobb oldala, amelyet Γ -, illetve Δ -val jelölünk a hőtermelésre és a hővesztésre vonatkozó dimenziómentes kifejezéseknek tekinthetők. Γ , amely csak ω - és θ -nak a függvénye, arra az esetre vonatkozó részleges hőtermelés-sebességi egyenlet, ami akkor valósulna meg, ha ugyan ezen körülmények között a sebességet egyáltalán nem korlátozná a kémiai reakció. Ily módon Γ maximális értéke 1. u' adott értékénél Δ θ és θ_0 -nak a függvénye. Utóbbit a hő- és kinetikai paraméterek határozzák meg (és φ), valamint az oxidáló gáz összetétele (x).

Most egy konkrét minta, nevezetesen az antracit-kokszt esetében, a (16) egyenlet alkalmazásával meghatározzuk az égés feltételeit. Azt tételezzük fel, hogy a részecske a már tárgyalt idealizált feltételek között szokásos hőmérsékleten a levegőbe merül, és felhasználjuk azokat a kinetikai paramétereket, amelyeket ezen minta esetében I. W. SMITH [12] határozott meg, nevezetesen



7. ábra. Szénrészecske levegőben szénmonoxiddá és széndioxiddá történő égése. A hőfejlődés Γ és konvekciós hővesztés Δ a részecske-hőmérséklet Θ függvényében (Γ , Δ és Θ dimenziómentesek) $u'_{CO} = 0,88$ $u'_{CO_2} = 4,18$

$E_a = 19 \text{ kcal mol}^{-1}$ és $A = 1,2 \times 10^5 \text{ mol cm}^{-1}$ (utóbbi esetben feltételezve, hogy az oxidáció szén-monoxidig történik). A 7. ábra egy olyan görbesereget mutat, ahol Γ van feltüntetve θ függvényében és balról jobbra haladva növekszik a tömegátadási paraméter, ω értéke. A Δ -ra vonatkozó két görbe a felületen történő szén-monoxid, illetve szén-dioxid képződésére vonatkozik. Az égés állapotait a metszéspontok, a kialvás állapotát pedig minden esetben az érintőpont jelöli. (Utóbbi explicit formában is meg lehet kapni, ha a (16) egyenlet mindkét oldalát differenciáljuk és megoldjuk θ -ra.) A maximális égési sebességeket és az elméletileg elérhető részecske-hőmérsékleteket mutatja.

Az ábrában rejlő különféle információk közül csupán néhányat emelünk ki. Az első az, hogy a szén-dioxiddá történő égés esetében sokkal magasabb a részecske felületi hőmérséklete, mintha csupán szén-monoxiddá égne el. ω azonos értékénél a különbség 1000 K körülre esik. A szén-dioxiddá történő elégetés esetében a ténylegesen elérendő hőmérséklet kb. 2400 K (ha $T = 9560 \theta$). (A szén-dioxid képződés esetére az ábrából számított maximális hőmérséklet valójában egy kissé túl magas, ami u' számításában levő közelítésnek tulajdo-

nítható.) Hasonlóképpen a szén-dioxidá történő oxidáció ω jelentősen magasabb értékeinek megvalósítását teszi lehetővé és, részben ezért, jóval nagyobb hőfelszabadulási sebesség valósulhat meg a felületen. Ez akár mintegy nyolcvanszorosa is lehet a szén-dioxidá történő oxidációnál elérhető maximális sebességnek.

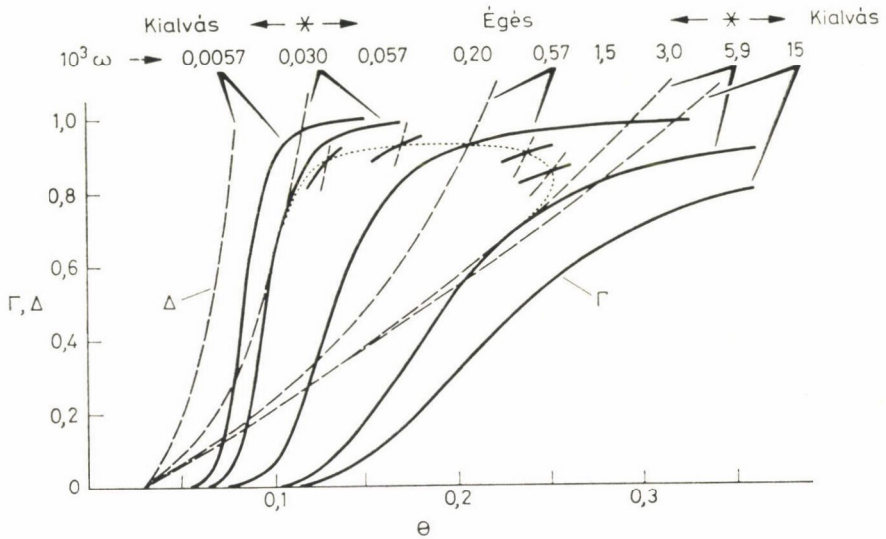
Az ábra azt is mutatja, hogyha emeljük a levegőáramlás sebességét a részecske körül, ily módon növeljük ω -t, a hőfelszabadulás sebessége (amely $\Gamma A \omega Q$ -val arányos) növekszik. Ugyanakkor, azonban, a hőmérséklet csökken, mígnem egy kritikus sebességnél az égést hirtelen „elfújjuk”. A szén-dioxidá történő elégetés esetében az ω kritikus értéke azonban olyan, hogy néhány mm-nél nagyobb részecske esetében az égés eloltásához a hangsebességnél nagyobb áramlási sebesség volna szükséges. Ha azonban egy 1 cm-es gömböt akarnánk csupán szén-monoxidig elégetni, akkor a kritikus sebesség kb. 4 m/sec volna. CO—CO₂ problémával kapcsolatos további utalásokra később kerül sor.

A konvekcióval és sugárzással történő hőveszteség

Az előzőekben tárgyalt viselkedés a jelenségnek azt a vonását mutatja, hogy a részecske és a levegő közötti relatív sebesség növekedése az égési hőmérséklet csökkenését váltja ki. A régi háztartásokban használt kandallófuvató, ha egyáltalán létezik még ilyen, azt sugallja, hogy ez ellenkezik a mindennapi tapasztalattal. Emlékeznünk kell arra, hogy ez előző tárgyalás figyelmen kívül hagyta azokat a feltételeket, amikor a részecske sugárzással veszít hőt. Azonban, előadódhat, hogy amikor ténylegesen fellép a sugárzási veszteség, egy figyelemreméltó új jelenség mutatkozik. Valójában, két kritikus feltételsorozat válik lehetségessé a kialvás (és ugyancsak a gyulladás) számára. Ezek különböző módon függenek a fizikai körülményektől. Ezekről a tényekről meggyőződhetünk, ha a (16) egyenletet oly módon terjesztjük ki, hogy az tartalmazza a reagáló részecskétől az edény fala felé irányuló sugárzást. Ha, az egyszerűség kedvéért, azt tételezzük fel, hogy a falak hőmérséklete azonos a környező (a sugárzás számára átlátszó) gázéval, akkor a hőmérleg az alábbi lesz:

$$\frac{1}{1 + \omega \exp(1/\theta)} = u' \left[(\theta - \theta_0) + \frac{\psi}{\omega} (\theta^4 - \theta_0^4) \right]. \quad (17)$$

Itt egy új dimenziómentes paraméter jelentkezik, $\psi = (E_a^3 \varphi \varepsilon \sigma / R^3 f A \bar{C}_p C_M)$, ahol ε a szénfelület kibocsátóképessége és σ a Stefán-állandó. C_M -nek arra a hőmérsékletre vonatkozó értékét nézzük, ahol $C_p = \bar{C}_p$. A (17) egyenlet lényegében azonos azzal, amelyet VULIS [20] vezetett le, de pontosabban megadott dimenziómentes paramétereket foglal magába. P ugyanaz, amely a (16) egyenletben szerepelt, de a hőveszteségi függvény Δ most a tömegátadási tényezőt, ω -t, is tartalmazza.

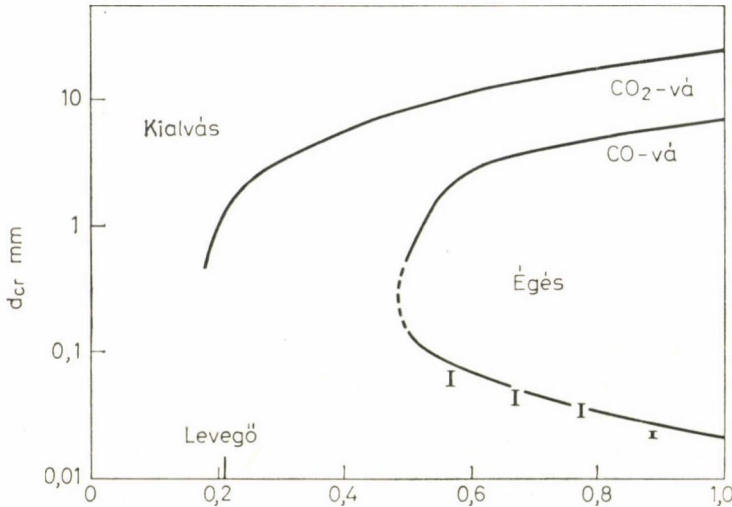


8. ábra. Szénrészecske 2 : 1 O_2-N_2 keverékben való égése. A hőfejlődés Γ és hővesztesség Δ a részecske-hőmérséklet Θ függvényében (Γ , Δ , Θ dimenziómentesek). $u' = 3,16$ $\psi = 0,03685$

A (17) egyenletet ω értékeinek egy tartományára a 8. ábra mutatja be grafikusán. Az ábra az antracit-koksznak ugyanazon a kinetikai paraméterein alapszik, amelyeket a 7. ábránál használtunk, de a 7. ábrától eltérően csupán a szén-monoxidig történő oxidációra vonatkozik. Továbbá az oxidáló gáz nem levegő, hanem 2 : 1 arányú O_2-N_2 keverék. Most más Δ , valamint Γ görbe adódik ω minden egyes értékeire. Δ és Γ görbék minden egyes metszéspontja az ω adott értékénél érvényes stabilis égési feltételt jellemzi. Érdekes megvizsgálni ω növekedésének hatását. A korábbiakhoz hasonlóan azt tételezzük fel, hogy ezt a részecske feletti gázáramlás sebességének növekedése, vagyis az „elfújási sebesség” befolyásolja. Az ábra közepétől kiindulva feltételezzük, hogy az égés már folyamatban van és az itt érvényes elfújási sebesség $\omega = 0,2 \times 10^{-3}$ -nak felel meg. A sebesség növelése kezdetben a hőmérséklet emelését váltja ki (a pontozott vonal mentén). Ez az, amit a hétköznapi tapasztalat alapján elvárunk. A további növelés azonban, végül is hőmérséklet-csökkenést vált ki; míg végül olyan körülményeket érünk el, hogy az égés kialszik. Ez analóg azzal a helyzettel, amelyet a sugárzási veszteség figyelembevétele nélkül tárgyaltunk (7. ábra). Ha azonban, feltételezve, hogy az eredeti égési feltételeket visszaállítottuk ($\omega \approx 0,2 \times 10^{-3}$ -nál) folytatjuk a fújási sebesség csökkentését, a hőmérséklet csökkenni fog, mindaddig, míg végül újra tangenciális feltételeket érünk el, amikor az égés hirtelen megszűnik. Ily módon van egy minimális és maximális fújási sebesség, amelynél az égés fenntartható. Ez az alsó határ az, amellyel kapcsolatban hétköznapi tapasztalataink vannak; kicsi a huzat, kialszik a tűz.

Azon oxidáns összetételek esetében, amelyekre a 8. ábra vonatkozik, azok a hőmérsékletek, amelyeken a kialakás bekövetkezik 975 K és 2200 K. Mint arra már rámutattunk, ez utóbbi nem azonos a maximális égési hőmérséklettel, amely 220 K-vel magasabb. Érdeemes megjegyezni, hogy egyik kialakási hőmérséklet sem valamilyen egyértelmű fizikai feltételsorozat függvénye: kritikus értékeit különféle módon lehet elérni.

ω a részecskemérettől ellentétes módon függ, mint a relatív gázsebességtől: minél kisebb a részecskeméret, annál nagyobb ω értéke. Így egy adott sebesség — vagy nulla sebesség — esetében az égő részecske méretének van egy alsó és felső határa. Ezeket az érintőpontokban érvényes feltételekből lehet kiszámítani. Nyugalomban levő gázban elhelyezkedő részecske esetében az az átmérettartomány, amely felett az égés lehetséges, 50 μm -tól 3 mm-ig terjed (8. ábrából számítva), (vagy 13 mm, amennyiben a szén-dioxidig történő égés a részecske felületén megy végbe).



9. ábra. Széngömbök határátmérői 300 K-n nyugvó O_2 — N_2 keverékben. —, számított; I, kísérleti értékek (ÜBHAYAKAR és WILLIAMS [24] elektródszénre vonatkozó eredményei alapján)

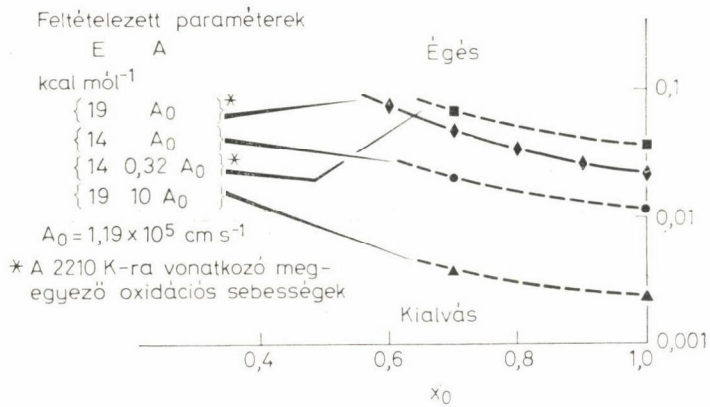
A 9. ábra mutatja, hogy a maximális és minimális méretek hogyan függenek a gáz oxigéntartalmától. Csökkenő oxigénarány mellett a határátmérek konvergálnak, és végső soron azonossá válnak. Ha a felszínen képződő szén-monoxid az egyetlen termék, láthatjuk, hogy a szén nem fog elégni egy olyan keverékben, amely kevesebb mint 50% oxigént tartalmaz. A szén-monoxidot illető feltétel a minimális átmérőre vonatkozik, de a maximális átmérőre nem. Figyelemre méltó tény, hogy a minimális átmérek a porított üzemanyag mérettartományban, nevezetesen 10–100 μm között vannak. A szén-dioxidra történő égésre vonatkozó eredmények szintén a 9. ábrán láthatók. Ezek azt mu-

tatják, hogy egy, az antracithoz hasonló reakcióképességű szénminta, bármilyen is a részecske mérete, nem fog elégni hideg levegőben, hacsak nem széndioxidig történő teljes oxidáció megy végbe, vagy váltható ki a felületen. De még ebben az esetben sem egyértelmű a helyzet.

A kísérleti adatokkal való összehasonlítás

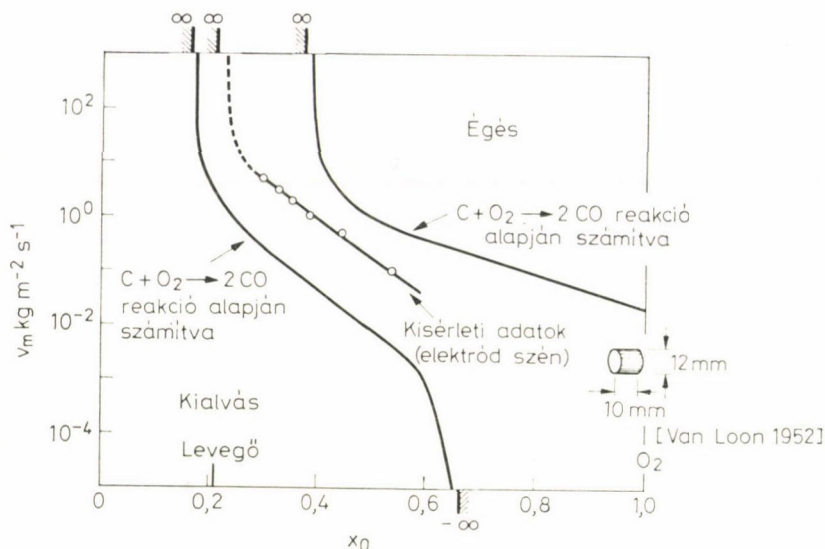
Elég kevés olyan kísérleti adat van, amelynek segítségével ellenőrizhetjük ezeket a számításokat. Nemrégiben UBHAYAKAR és WILLIAMS [23, 24] elektród-szénnek hideg O_2-N_2 keverékben lézersugárral történő égése során kísérletileg megállapították az égéshez szükséges minimális átmérő létezését. Azt találták, hogy amikor a részecske egy kritikus méretnél kisebbre égett, az égés hirtelen megszűnik. Különböző oxigénkoncentrációk esetében meghatározták a kritikus átmérőket.

Eredményeiket a 9. ábra tartalmazza. A számított értékekkel való szoros egyezés, bár bizonyos mértékig szerencsés véletlen is lehet, mégis meggyőző erejű. Amikor E_a -t önkényesen 5 kcal mol⁻¹-el csökkentjük, vagy az eredeti antracittal mért érték tízszeresére növeljük A-t, a szénminta reaktivitása növekedésének hatását látjuk (10. ábra). Az eredmények, amelyek a legreakcióképesebbek kivételével valamennyi szénmintára vonatkoznak, a minimum átmérőtartományban nagyjából egy nagyságrenden belül változnak.



10. ábra. Az Arrhenius paraméterek hatása a számított minimális átmérőkre egy szénrészecske O_2-N_2 keverékben történő égése esetére

A kísérleti adatokkal történő második összehasonlítást mintegy 25 évvel ezelőtt mért adatokon lehet elvégezni. W. VAN LOON [25] meghatározta azokat a minimális fúvatási sebességeket, amelyek szükségesek ahhoz, hogy henger alakú elektród szénrészecskéket szobahőmérsékleten, nyitott térben oxigén-



11. ábra. Minimális gázsebességek egy 13 mm átmérőjű széngömb 900 K-n O_2-N_2 keverékben történő égése esetében

nitrogén keverékben elégethessünk. Ezeket az eredményeket mutatja a 11. ábra, ahol ezeket össze lehet hasonlítani az azonos méretű gömb alakú részecskékre számított értékekkel. (A Rowe és mások [26] által meghatározott tömegátadási együtthatót használtuk a sebességnek a β^* értékekből az alsó kritikus feltéltartományban történő számításához.) A 11. ábra egyezést mutat a számított és a mért kritikus sebességek között, ha feltételezzük, hogy a szén a felületen részben szén-dioxiddá ég el. Az adott kísérleti feltételek között ez ésszerű feltételezés. A szerző laboratóriumában [9] hasonló kísérletek során az oxidálódó szénnek mintegy 40%-a jelentkezett a termékek között mint szén-dioxid, bár az nem ismeretes, hogy a szénminta felületéhez viszonyítva hol képződött a szén-dioxid.

Azon eljárás részleteit, amelyek a 8. ábrát eredményezték, még tovább lehet fejleszteni, de már épp eléggé tárgyaltuk ahhoz, hogy bemutassuk, hogy az egyszerű elveknek a laboratóriumi mérések során kapott kinetikai adatokra való alkalmazásával az égési viselkedést, legalábbis fél-quantitatíven, széles feltéltartományban meg lehet jósolni. Világos azonban, hogy marad még egy fontos megoldásra váró probléma, nevezetesen a szén-dioxiddá történő oxidáció hatásának a kérdése. Minthogy a szén-dioxid a szóban forgó hőmérsékleteken nem elsődleges termék, az égésre gyakorolt hatása függvénye a szén-monoxidnak a felületről történő relatív eltávozási sebességének és a környező gázban történő oxidációjának. Azok a tényezők, amelyek az előző eljárások során befolyásolták a szénfelülethez történő tömegátadást (ω), itt fordított

módon hatnak: nagyobb gázsebesség és kisebb részecskeméret kedvező a szén-monoxidnak a felület közeléből, oxidáció nélkül történő eltávozása szempontból. Ezen probléma megoldásával kapcsolatban a British Coal Utilization Research Association tudósai végeztek úttörő munkát mintegy tíz évvel ezelőtt [5], de azóta a szén-monoxid oxidáció [27] kinetikájával kapcsolatban sok felismerés született, és az idő érettnak látszik további fejlődés megtételére.

5. A fordított üzemanyag égésének kinetikája

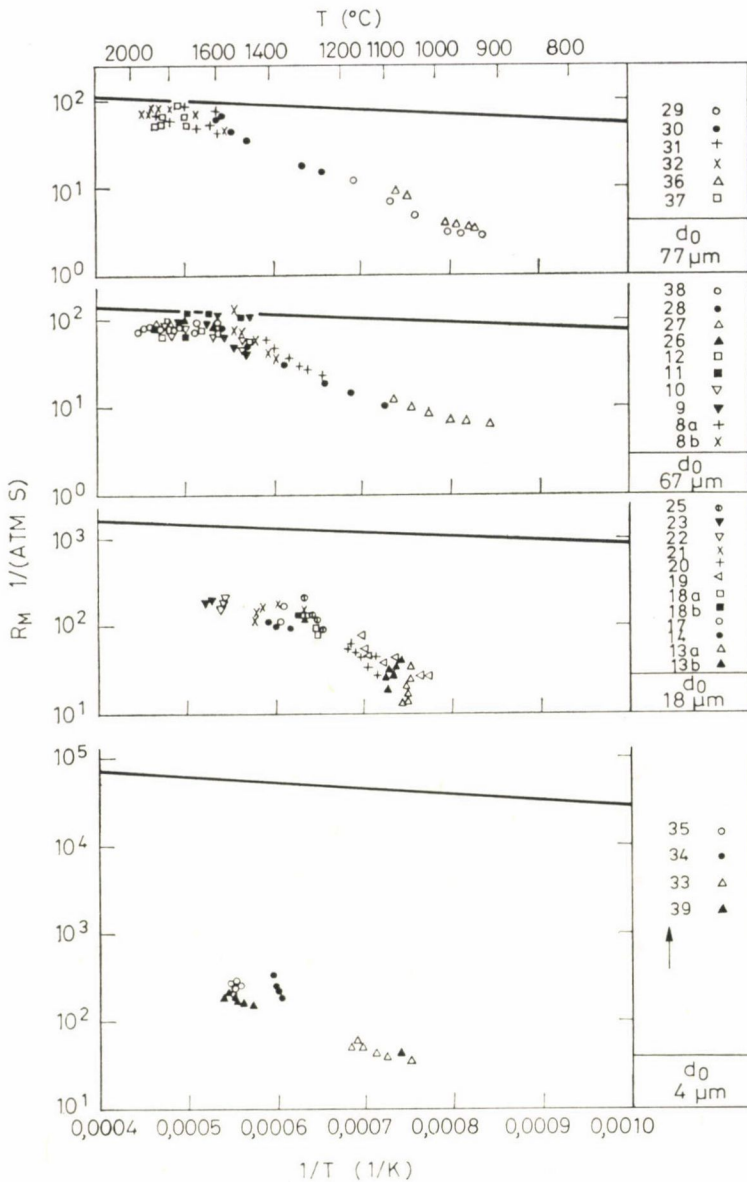
Már korábban emlékeztettünk arra, hogy a világ elektromos ellátásának fő forrását képező szén-oxigén reakció gyakorlati megvalósítását a porított szén elégetése döntően befolyásolja. Helyénvaló tehát, hogy ezt az előadást a reakciónak ilyen körülmények között végbemenő lefolyásának kinetikájára vonatkozó rövid áttekintéssel zárjuk. Azok számára, akik nem járatosak az alapvető mérnöki ismeretekben, meg kell említeni, hogyha turbógenerátor számára kívánunk gőzt előállítani, a szenet finoman porítottá, mintegy $40\ \mu\text{m}$ méretű részecskékké kell őrölni és óriási üreges, dobozszerű acélsövekekkel összekötött kemencékben kell elégetni. A csövek tartalmazzák az elpárolgató vizet, és alapvetően az égő részecskék „lángjának” sugárzása melegíti azokat. Ahogy már korábban megjegyeztük, a felszabaduló hő nagyobb része rendszerint azon szénrészecskék „kiégéséből” származik, amelyek azután maradnak vissza, mikor már az „illó” anyagok eltávoztak (és elégték): és a visszamaradó szén két fázisban ég el: a felületen szén-monoxiddá, amelyet a szén-monoxidnak a gázfázisban szén-dioxiddá történő égése követ.

A mikroszkópos vizsgálat nem hagy kétséget afelől, hogy a porított üzemanyagból képződött szénrészecskék porózusak (mint ahogy valóban azok az eredeti szén részecskéi is). A jelen kinetikai vizsgálatok fő feladata tehát annak a megállapítása volt, hogy a korábban tárgyalt három kinetikai zóna közül melyik érvényes a gyakorlati égési körülmények között. Előadódik, hogy a II. és III. zóna, főképpen az előbbi, dominál; más szavakkal, a reakciósebességet mind a kémiai reakció, mind az anyagátadás meghatározza, és az oxigénnek a részecske porusaiba történő diffúziója lényeges hatást fejt ki.

A kémiai reakció hatása

Számos laboratóriumban [3, 5, 16] állapították meg a kémiai reakció sebesség meghatározó hatását finoman porított részecske égésének esetében, de a II. kinetikai zóna domináló szerepére vonatkozó bizonyíték közvetlenül a szerző CSIRO-beli kollégájának, I. W. SMITH-nek munkájából adódik.

A kémiai reakció globális hatását a 12. ábra mutatja [28]. Ez a petróleumkocsz „finoman porított” mérettartományba eső részecskéinek tapasztalati

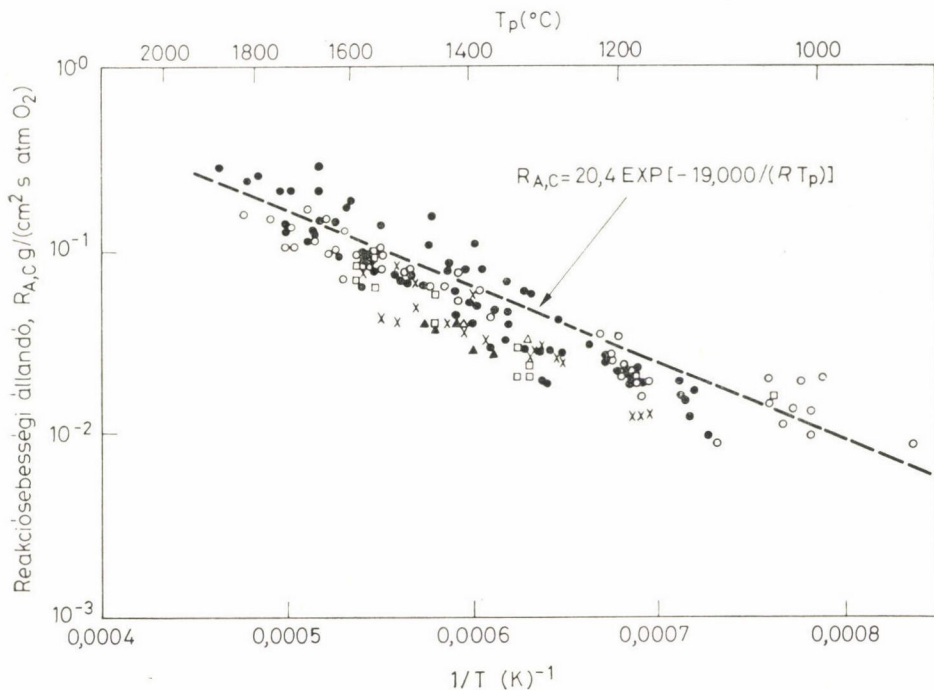


12. ábra. Reakciósebességi adatok négyféle mérettartományú petróleum-kokszt esetében. —, a diffúzió határsebessége a $C + 1/2 O_2 \rightarrow CO$ esetében

úton meghatározott oxidációsebességét mutatja be. Az egységek reagáló szén g/szén g atm. O₂. Bár a petróleum-kokszt nem gyakorlatban használatos p. f. üzemyag, mégis hasonlóan viselkedik és a CSIRO-vizsgálatok korai szak-

szában kényelmes közegnek bizonyult. (A kísérleti módszere részletes leírását máshol találhatjuk meg [28, 29].) A diagramon a részecske külső felületére irányuló oxigén tömegátadásra vonatkozó számított határsebességek is fel vannak tüntetve; vagyis a „III. zónára” vonatkozó sebességek. A mért sebességek mind kisebbek, mint az anyagátadási sebességek, és a különbség a részecskeméret és a hőmérséklet csökkenésével növekszik. Csak a nagyobb részecskék esetében és mintegy 2100 K felett közelíti meg a megfigyelt sebesség a tömegátadás által szabott határt. A tömegátadási számítások azonban nem veszik figyelembe a reakció következtében előállott zsugorodást, következésképpen, a megfigyelt sebességektől való eltérést alábecsülik. Valóban, a 77 μm -es részecskéknek 2000 K-on történő 50%-os „kiegésekor” az égés sebessége mintegy fele az anyagátadás maximális sebességének. A gyakorlatban előforduló hőmérsékletek ebben a tartományban vannak. Így a kémiai reakció lényeges, kisebb részecskék esetében döntő, hatást gyakorol a sebességekre.

Könnyű kivonni a mért sebességből azt a sebességet, amellyel a részecske égne, ha a külső anyagátadás nem fejtene ki korlátozó hatást. A 13. ábra SMITH ilyen típusú eredményeit mutatja, amelyek antracit és szemi-antracitból előállított kokszra vonatkoznak (ezen minták sebessége kísérletileg nem



13. ábra. Égés-sebességi adatok antracit és szemi-antracit esetében (I. W. SMITH és M. A. FIELD és mások adataiból).

Jel	●	○	×	▲	△	□
Méret/(μm)	78, 49, 22	72, 42	28, 25	31, 24, 23	polidiszperz	

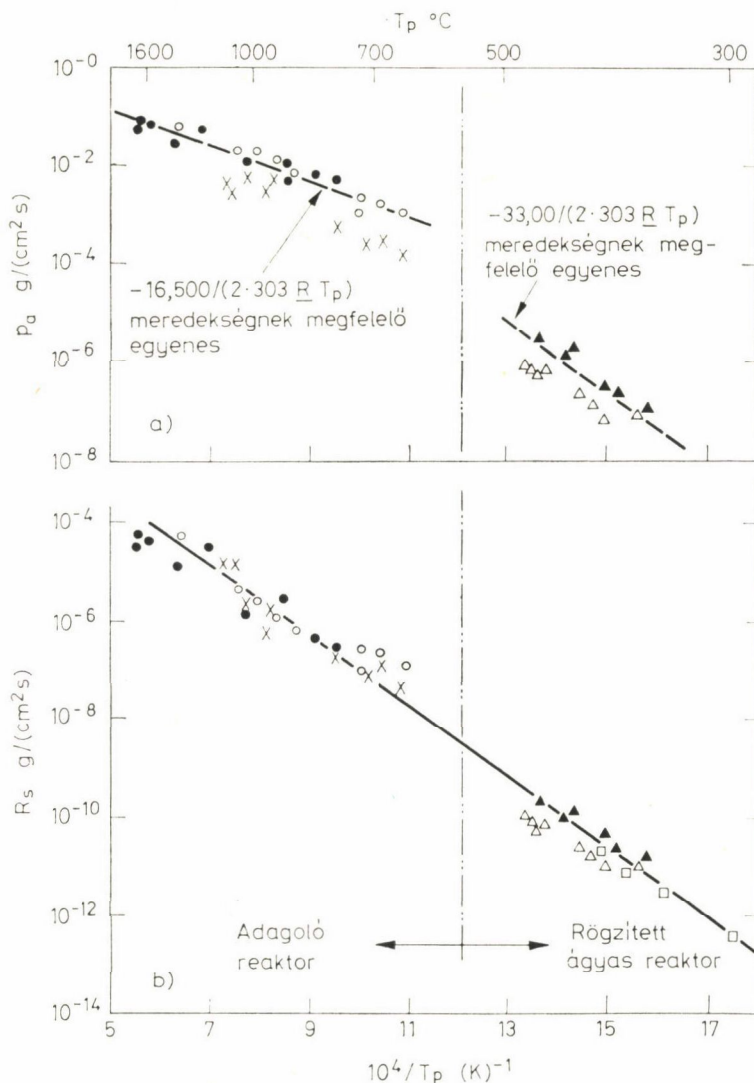
volt megkülönböztethető). A 12. ábrától eltérően ebben az esetben a sebességet, hasonlóan az 1–3. ábrákhoz, egységnyi külső felületre vonatkoztatva fejezték ki. Két dolog az, amely különösen jelentős: a sebesség lényegében független a részecskemérettől és E_a értéke kb. 20 kcal/mol⁻¹. Mindkét jelenség a II. zóna kinetikájára utal, amint az a 3. ábra és a 3. táblázat adataival való összevetésből látható.

A II. zónában az oxigénmolekulák részben behatolnak a részecske belsejébe. Az eredmény az, hogy a részecske felhasználódása során mind az átmérőnek, mind a sűrűségnek csökkennie kell. Ezt a viselkedést — amely eltérő attól, ami akár az I., akár a III. zónát jellemzi — figyelték meg kísérleti úton [12, 16, 30–32].

Végül, ha valóban a II. zóna kinetikája érvényesül, lehetséges kell hogy legyen a (7) egyenlet felhasználásával a tisztán kémiai, azaz I. zóna, sebességkomponensnek a mért sebességekből történő kivonása, feltéve, hogy elég ismerettel rendelkezünk a részecske pórusjellemzőiről. A 14. ábra néhány ilyen típusú figyelemre méltó eredményt mutat. Ezek SMITH és TYLER [11]-től származnak, akik barnaszén-kocsz oxidációsebességét tanulmányozták két hőmérséklet-tartományban, mindkettőben külön megválasztott megfelelő berendezés alkalmazásával. A 14(a) ábra jobb oldalán levő eredményeket az alsó hőmérséklet-tartományban kapták, ahol az oxidáció az I. zónában ment végbe [32]. Így ezek tisztán kémiai sebességek. A 14(b) ábrán közvetlenül alkalmaztak fajlagos felületméréseket, hogy ezeket a sebességeket egységnyi teljes felületre vonatkoztatva fejezzék ki. A 14(a) ábra magas hőmérsékletre vonatkozó sebességei a 14(b) ábrán szintén ebben az egységben vannak kifejezve. Ebben az esetben azonban, egy teljes II. zóna eljárás során, a pórus diffúzió hatásának kiküszöbölésére felhasználták a pórusszerkezet meghatározott jellemzőit. Az Arrhenius összefüggésnek a kapott kétféle adatsor között észlelt folytonossága — ezt az eredményt Smith és Tyler más típusú szenekkel is megismételte [33] — további bizonyítékot szolgáltatott a pórusszerkezetnek az oxidáció sebességére kifejtett hatására porított szenek magas hőmérsékleten történő égése során.

A különböző üzemanyagok reaktivitása

A fűtőanyag technológiában köztudott tény, hogy a különböző anyagok többé vagy kevésbé reakcióképesek: de nehéz a „reaktivitás” meghatározásának olyan objektív módszereit megtalálni, amelyek a gyakorlatban mutatott viselkedésre vonatkoznának. Ez nem meglepő, mert a 3. részben kifejtett tárgyalásból világos, hogy amikor két szénminta oxidációs sebességét összehasonlítjuk, az eredmény valószínűleg jelentős mértékben függeni fog azokról a körülményektől, amelyek során az összehasonlítás történt. Másrészt, ami a porított üzemanyag-kocszokat illeti a következő diszkusszióból talán éppúgy



14. ábra. Barnaszén-koks oxidációja. A reakciósebesség függése a hőmérséklettől. Kezdeti részecske méret (μm).

adagoló reaktor		rögzített ágyas reaktor
89	○	▲
49	○	△
22	×	□
1250		

—, $R_s = 1,34 \exp [-32,600/(R T_p)]$ ($\eta = 0$)

világos, hogy az égetés gyakorlatában érvényes „reaktivitás” az, amelyet a II. zóna körülményei között mérünk, és ily módon ezt ismert módon befolyásolja mind a belső kémiai reaktivitás, mind a szénrészecske fizikai szerkezete.

A 4. táblázat két oszlopa különféle típusú kokszok esetében megadja a II. zóna oxidációsebességeit (R_{II}), utóbbi felöleli a porított üzemanyagok szokásos teljes felhasználási tartományát. Meglepő tehát, hogy azt találjuk, hogy a legkisebb és legnagyobb reaktivitás értékek mintegy négyszeres értékben különböznek egymástól. Bizonyos mértékig az a reakciósebességnek a külső felületegységre való vonatkoztatásával történő definíciójának tudható

4. táblázat

Különböző üzemanyagok 40- μ m-es részecskéinek II. zónára vonatkoztatott reakciósebessége (R_{II}) és „kiegési” ideje (τ) 1800 K-on és $P_{O_2} = 0,1$ atm nyomáson ($P = 1$ ATM)

	Sebesség* $10^3 R_{II}$ (g cm ⁻²)	Sűrűség* ρ_a (g cm ⁻³)	Élettartamok		
			τ_{II} (s)	τ_{III} (s)	τ (s)
Antracit koksz	8	1,5	0,37	0,05	0,4
Szemi-antracit koksz	8	1,41	0,35	0,05	0,4
Duzzadó bitumenes kőszén-koksz	7	0,79	0,23	0,02	0,25
Duzzadás-mentes bitumenes kőszén-koksz	20*	0,45*	0,05	0,01	0,06
Barnaszén-koksz	30	0,44	0,03	0,01	~0,04

* I. W. SMITH és mások által meghatározott értékek [12, 29, 32], kivéve + amelyet M. A. FEELD határozott meg [16]

be, amely nem veszi számításba a részecskék sűrűségét. Jobb kritérium az, amely azon alapul, hogy mennyi idő szükséges egy adott méretű részecske teljes kiegészéséhez. Ennek figyelemre méltó gyakorlati jelentősége van. A II. zóna esetében ez a (18) egyenlettel adható meg:

$$\tau_{II} = \rho_a d / 2R_{II}. \quad (18)$$

τ_{II} értékei a 4. táblázat 4. oszlopában találhatók meg. A szóban forgó körülmények között a reakciósebességnek a külső anyagátadás által történő korlátozása kissé növeli a részecske élettartamát. Ezt a járulékot (τ_{III}) adtuk hozzá a tényleges kiegészi időkhöz (τ) a 6. oszlopban. τ mintegy 1 nagyságrenden belül változik.

Érdekes összehasonlítani ezt azzal, hogy milyen tartományban változna ez, ha ugyanilyen méretű részecskék égnének jóval alacsonyabb hőmérsékleten, 800 K-on. Olyan körülmények között, mikor az I. zóna kinetikája érvényes, azt kellene találjuk, hogy a kiegészi idők mintegy ezerszeres faktorial [32] különböznek egymástól. Az a tény, hogy ez a porított üzemanyag égésének gyakorlati körülményei között ily nagymértékben lecsökkent lehetővé teszi, hogy lényegében azonos technológiát alkalmazzunk az összes szénfajta esetében.

6. Következtetés

Az volt a célom, hogy a szén égésének, mint fizikai kémiai jelenségnek a jelentőségét hangsúlyozzam, és bemutassam, hogy az égéssel kapcsolatos többé-kevésbé ismerős hatások hogyan magyarázhatók, legalább fél-quantitatív módon, különféle meghatározott tényezőknek a kémiai reakcióval való kölcsönhatásával. A szóban forgó elvek bizonyos mértékig általános érvényűek és alkalmazásuk az itt bemutatott eljáráshoz képest tovább finomítható és kiterjeszthető. Ugyanakkor megvan a lehetősége annak, hogy a megfelelő laboratóriumi vizsgálatokból kapott fizikai és kémiai adatokat a szénnek különböző gyakorlati feltételek között történő égésére alkalmazzák. A porított üzemanyag égetési körülményeinek bizonyos hangsúlyt adtam, mint olyannak amely a szén-oxigén reakció energiatermelésre való felhasználásában a jelenlegi technológiában dominál. De a létező kísérleti adatok és elméleti meglátások kombinációja új vagy sürgető technológiák, mint pl. a fluidágyas égetés, vagy a MHD-vel való energiatermelés vonatkozásában is használható kell legyen.

Végezetül szeretném elmondani, hogy részben megtiszteltetésnek, részben elismerésnek tekintem, hogy a Magyar Tudományos Akadémia meghívott ennek az előadásnak a megtartására. Mint ausztráliai azt is elmondhatom, hogy első magyarországi látogatásom meggyőzött arról, hogy tudományos törekvéseink és erőfeszítéseink egységével összehasonlítva az országaink közötti földrajzi távolságnak nincs jelentősége.

Jelölések és egységek

A	látszólagos Arrhenius pre-exponenciális faktor: cm s^{-1}
C	oxigénkoncentráció: mol cm^{-3}
C_M	teljes moláris koncentráció: mol cm^{-3}
C_S	oxigén koncentrációja külső szénfelületen: mol cm^{-3}
\bar{C}_p	a gázközeg átlagos moláris hőkapacitása: $\text{kcal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
D	oxigéndiffúzió együtthatója: $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
D_p	oxigéndiffúzió együtthatója a pórusokban: $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
E	valódi aktiválási energia: kcal mol^{-1}
E_a	látszólagos aktiválási energia: kcal mol^{-1}
N_{O_2}	oxigén moljainak egységnyi felületre vonatkoztatott mennyisége: mol cm^{-2}
N_{Sh}	Sherwood szám
P	teljes nyomás: atm
Q	reakcióhő felületen: $\text{kcal}(\text{mol O}_2)^{-1}$
R	gázállandó: $\text{kcal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
S	teljes fajlagos felület: $\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$
T	szén hőmérséklete: K

T_0	gáz hőmérséklete a felülettől távoleső gáztérben: K
d	részecske átmérője vagy ekvivalens átmérője: cm
f	Stefán-féle folyás figyelembe vételéhez szükséges hőátadási tényező
k	reakciósebességi állandó: cm s^{-1}
k_a	látszólagos reakciósebességi állandó: cm s^{-1}
m	látszólagos reakciórend
n	reakciórend
P_{O_2}	oxigén parciális nyomása: atm
\dot{q}_G	hőfejlődés sebessége: $\text{kcal cm}^{-2} \text{s}^{-1}$
\dot{q}_L	hővesztés sebessége: $\text{kcal cm}^{-2} \text{s}^{-1}$
\bar{r}_p	átlagos pórussugár: cm
t	idő: s
u'	dimenziómentes hőátadási együttható Lásd: (16) és (17) egyenletek
x	oxigén moltörtje
Γ	hőfejlődés dimenziómentes sebessége (16) és (17) egyenlet LHS-e
Δ	hővesztés dimenziómentes sebessége (16) és (17) egyenlet RHS-e
θ	porózitás
α	hőátadási együttható: $\text{cal cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$
α^*	α Stefán-féle folyásmentes esetben: $\text{cal cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{K}^{-1}$
β	tömegátadási együttható: cm s^{-1}
β^*	β Stefán-féle folyásmentes esetben: cm s^{-1}
γ	Stefán-féle folyás paramétere
ε	emisszivitás (szén esetében 0,8)
θ	szén dimenziómentes hőmérséklete
θ_0	környező gáz dimenziómentes hőmérséklete
ν	Arrhenius pre-exponenciális faktor: cm s^{-1}
ρ_a	szénrészecske sűrűsége: g cm^{-3}
σ	Stefán-féle sugárzási állandó: $\text{kcal cm}^{-2} \text{s}^{-1} \text{K}^{-4}$
τ	részecske kiegészi ideje: s
φ	Stefán-féle folyás figyelembe vételéhez szükséges tömegátadási tényező
ψ	dimenziómentes sugárzási együttható (Lásd: (17) egyenlet)

Összefoglalás

Szerző a szén égését fizikai-kémiai jelenségként tárgyalja, kinetikai modellt állít fel a grafit, a természetes szenek és a kokszok égési reakciójára. A kísérleti adatokat a modell alapján magyarázza. A szenek égésének gyakorlati szempontból fontos kinetikai paramétereit veti össze grafit, természetes szenek és különböző kokszfajták esetében és rámutat új szénégetési technológiák kidolgozásának szükségességére.

Summary

The combustion of coal is discussed as a physico-chemical phenomenon, and a kinetical model is presented for the combustion reactions of graphite, native coals and cokes. The experimental data are interpreted on the basis of this model. The kinetical parameters of the combus-

tion of coals of importance from practical aspects are compared in case of graphite, native coals and various types of coke, and the necessity of developing novel techniques of coal combustion is pointed out.

IRODALOM

1. P. L. WALKER, F. RUSINKO, L. G. AUSTIN, Adv. in Catalysis, 1959, 11, 133.
2. X. DUVAL, L. BONNETAIN, G. HOYNANT, K. GUÉRIN, Fejezetek a Les Carbones-ban, (Masson et Cie, Paris, 1965) Vo. II.
3. M. F. R. MULCAHY, I. W. SMITH, Rev. Pure Appl. Chem. 1969, 19, 81.
4. D. GRAY, J. G. COGOLI, R. H. ESSENHIGH, Advances in Chemistry Series, 1974, No. 131.
5. M. A. FIELD, D. W. GILL, B. B. MORGAN, P. G. W. HAWKSLEY, Combustion of Pulverized Coal, (B.C.U.R.A., Leatherhead, 1967).
6. D. A. FRANK-KAMENETSKII, Diffusion and Heat Transfer in Chemical Kinetics (Plenum Press, New York, 2nd ed., 1969) p. 165.
7. D. A. FRANK-KAMENETSKII, Diffusion and Heat Transfer, in Chemical Kinetics (Plenum Press, New York, 2nd ed., 1969) p. 108.
8. R. J. TYLER, H. J. WOUTERLOOD, M. F. R. MULCAHY, Carbon, 1976, 14, 271.
9. M. F. R. MULCAHY, P. R. C. GOARD, Carbon, 1967, 5, 137.
10. O. C. ROBERTS, I. W. SMITH, Combust. Flame, 1973, 21, 123.
11. I. W. SMITH, és R. J. TYLER, Combust. Sci. Technol, 1974, 9, 87.
12. I. W. SMITH, Combust. Flame, 1971, 17, 421.
13. M. ROSSBERG, E. WICKE, Chem. Ing. Tech., 1956, 28, 181.
14. H. AMARIGLIO, X. DUVAL, Carbon, 1966, 4, 323.
15. M. ROSENBERG, Z. ELEKTROCHEM., 1956, 60, 952.
16. M. A. FIELD, Combust. Flame, 1969, 13, 237.
17. A. B. AYLING, I. W. SMITH, Combust. Flame, 1972, 18, 173.
18. G. M. KIMBER, M. D. GRAY, Third Conference on Industrial Carbons and Graphite-ban, (Society of Chemical Industry, London, 1971) p. 278.
19. C. HEUCHAMPS, X. DUVAL, Carbon, 1966, 4, 243.
20. L. VULIS, THERMAL, Regimes of Combustion, fordította M. D. FRIEDMAN (McGraw-Hill, 1961).
21. D. B. SPALDING, J. Inst. Fuel, 1953, 26, 289.
22. M. F. R. MULCAHY, kiadatlan eredmények.
23. S. K. UBHAYAKAR, Combust. Flame, 1976, 26, 23.
24. S. K. UBHAYAKAR, F. A. WILLIAMS, J. Electrochem. Soc., 1976, 123, 747.
25. W. VAN LOON, Gasification of Carbon with Oxygen and Steam. Thesis Tech. Hogescholl, Delft, 1952, fordította L. J. Tolley, Dept. Sci. and Ind. Research, U. K.
26. P. N. ROWE, K. T. CLAXTON, J. B. LEWIS, Trans. Inst. Chem. Eng., 1965, 43, 14.
27. G. DIXON-LE&IS, D. J. WILLIAMS, Comprehensive Chemical Kinetics-ben, Szerk. C. H. Bamford és C. F. H. TIPPER (Elsevier, Amsterdam, nyomtatás alatt.)
28. M. F. R. MULCAHY, I. W. SMITH, I. W. SMITH, CHEMECA '70-ben (Butterworths and Inst. Chem. Eng., Sydney, 1971) p. 101.
29. I. W. SMITH, Combust. Flame, 1971, 17, 303.
30. M. A. FIELD, Combust. Flame, 1970, 14, 237.
31. A. P. KUZNETSOV, M. S. ORENBACH, Thermal Engineering (Teploenergetika), 1975, 22, 21
32. R. J. HAMOR, I. W. SMITH, R. J. TYLER, Combust. Flame, 1973, 21, 153
33. I. W. SMITH, R. J. TYLER, kiadatlan eredmények.

Fordította:
JÓVÉR BÉLA

LINEARIZÁLT TITRÁLÁSI GÖRBÉK, TITRÁLÁS MEGADOTT pH-ÉRTÉKRE ÚJABB MEGFONTOLÁSOK A POTENCIOMETRIÁBAN*

ARI IVASKA

(Department of Analytical Chemistry
Åbo Akademi, 20500 Åbo [Turku] 50 Finland)

Érkezett 1978. április 3-án

Bevezetés

A potenciometrikus sav-bázis titrálások során az egyenértékponthoz meghatározásának legáltalánosabb módszere a mérőoldat térfogat-pH függvény ábrázolásán alapul. Az ekvivalenciapontot a titrálási görbe pH-ugrása alapján határozzuk meg. Savoldatok erős bázissal való titrálása során a pH-ugrás meredeksége a sav erősségének függvénye. Erős savak esetében merek pH-változást tapasztalunk, de a meredekség a sav erősségének csökkenésével csökken. $\log K_{HA} > 8$ esetén az ekvivalenciapont csak nagyon bizonytalanul határozható meg a titrálási görbe alapján. Két különböző savat tartalmazó minták titrálása során, ha $\Delta \log K_{HA} > 3$, két lépcsőt észlelünk a görbén, amelyek alapján a kérdéses savakra vonatkozó egyenértékpontok megadhatók. A $\Delta \log K_{HA}$ csökkenésével a két sav disszociációs egyensúlyai egyre inkább átfedésbe kerülnek, így a görbe alapján csak a savak koncentrációinak összege határozható meg. Jelen közleményben néhány új módszert mutatunk be a gyenge savak, valamint az egymással átfedő disszociációs egyensúlyokkal jellemzett gyenge sav-elegek potenciometriás titrálási görbéinek analizisére.

Lineáris titrálási görbék

Az utóbbi tizenöt évben a különböző típusú titrálási görbék linearizálása általánosan elterjedt módszerré vált az analitikai laboratóriumokban. A titrálási görbék linearizálásának legegyszerűbb módszere az erős sav–erős bázis titrálások során az ekvivalenciapont előtt a H^+ , az ekvivalenciapont után pedig az OH^- -ionok koncentrációinak ábrázolása a mérőoldat térfogatának függvényében. Az így kapott egyenesek az egyenértékponthoz metszik egymást és az X tengelyt. A potenciometriás titrálási görbék linearizálásának első korszerű módszere a dán SØRENSEN [1] nevéhez fűződik. SØRENSEN

*A Kossuth Lajos Tudományegyetemen 1978 márciusában tartott előadás.

levezette az erős sav—erős bázis, gyenge sav—erős bázis titrálásokra vonatkozó egyenleteket és megadta a csapadékos titrálásokra vonatkozó összefüggéseket is. A gyenge savak titrálására vonatkozó összefüggés alkalmazását nem mutatta be a közleményében, sajnos csupán a szövegben írta le. A közlemény dán nyelven jelent meg, így az nem váltott ki szélesebb körű érdeklődést. A svéd GRAN a titrálási görbék linearizálásának két különböző módszerét írta le [2,3]. Második módszere [3] SØRENSEN ötletén alapul, de GRAN megadta a redoxi és a komplexometrális titrálásokra vonatkozó összefüggéseket is. Közleményét angol nyelven jelentette meg, így a linearizált titrálási görbéket nagyon gyakran Gran-függvényeknek is nevezik. HOFSTEE [4] eltérő módszert dolgozott ki a titrálási görbék linearizálására. Módszerét később több szerző javította [5,6].

A közleményben bemutatásra kerülő valamennyi egyenlet a különböző savak erős bázissal való titrálására vonatkozik. Az összefüggések könnyen módosíthatók a bázis-erős sav titrálási görbékre is. Az alkalmazott jelölések:

- C_{HA} = a HA sav kiindulási teljes koncentrációja,
 V_0 = a savoldat kezdeti térfogata,
 V = a mérőoldat térfogata,
 C_{OH} = a mérőoldat (bázis) koncentrációja,
 V_{eq} = az ekvivalenciaponthoz tartozó mérőoldat térfogata,
 K_{HA} = a gyenge sav stabilitási állandója (a disszociációs állandó reciproka),
 E = a mért potenciál,
 E_0 = az elektrokémiai cella normálpotenciálja,
 k = az elektród meredeksége (a koncentráció egy nagyságrenddel való megváltozásával járó potenciálváltozás).

Erős sav—erős bázis titrálások

Az erős savak teljesen disszociálnak, így vizes oldataikban a következő egyenlet érvényes:

$$[H^+] = C_{HA}. \quad (1)$$

V térfogatú erős bázis hozzáadása után:

$$[H^+] = \frac{V_0 \cdot C_{HA}}{V_0 + V} - \frac{V \cdot C_{OH}}{V_0 + V}. \quad (2)$$

Az ekvivalenciapontban:

$$V_0 \cdot C_{HA} = V_{eq} \cdot C_{OH}. \quad (3)$$

A (3) egyenlet az ekvivalenciapont definíciójának is tekinthető, minthogy ebben a pontban játszódik le a sav és a bázis reakciója 1 : 1 arányban. A (2) és (3) egyenletek figyelembevételével:

$$V_{\text{eq}} - V = \frac{V_0 + V}{C_{\text{OH}}} [\text{H}^+]. \quad (4)$$

A (4) egyenlet jobb oldalát a V függvényében ábrázolva egyenest kapunk. Az egyenes a V -tengelyt a V_{eq} értékénél metszi. A H^+ koncentrációját potenciometriásan mérve:

$$E = E_0 + k \cdot \log [\text{H}^+]. \quad (5)$$

Az (5) összefüggés segítségével (4) a következő formába hozható:

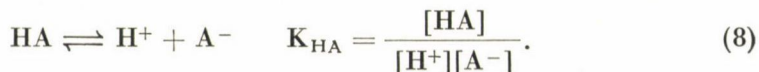
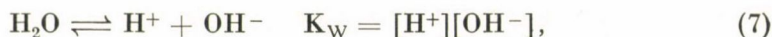
$$V_{\text{eq}} - V = \frac{V_0 + V}{C_{\text{OH}} \cdot 10^{E_0/k}} \cdot 10^{E/k}. \quad (6)$$

A $(V_0 + V) \cdot 10^{E/k}$ -t a V függvényében ábrázolva egyenest kapunk. Az egyenes iránytangenséből E_0 számítható.

A linearizált titrálási görbék alkalmazása előnyösebb a hagyományos titrálási görbék használatánál. Így pl. linearizált görbék esetében számos kísérleti pont felhasználható az eredmény kiszámítására. Az ekvivalenciapont hibájának számítására statisztikai módszerek alkalmazhatók, és kimutathatók a rendszeres mérési hibák is. Az ekvivalenciaponthoz tartozó mérőoldat-térfogat jóval az egyenértékpont előtti pH-adatokból is meghatározható. A vizsgált minta savtartalma így a hidrolizáló fémion(ok) jelenlétében is meghatározható, ha a csapadékképződés előtti pH-tartományba eső pontokat használjuk fel.

Gyenge sav—erős bázis titrálások

Gyenge savak vizes oldatában a következő egyensúlyokat kell figyelembe venni:



Az egyes komponensekre nézve érvényes anyagmérlegek:

— savra nézve

$$V_0 \cdot C_{\text{HA}} = (V_0 + V)([\text{HA}] + [\text{A}^-]), \quad (9)$$

— bázisra nézve

$$V \cdot C_{\text{HA}} = (V_0 + V)([A^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]). \quad (10)$$

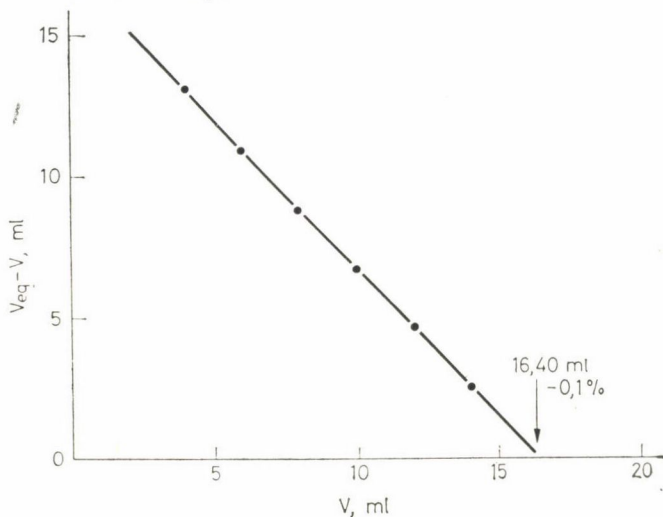
Az ekvivalenciapont definíciója:

$$V_0 \cdot C_{\text{HA}} = V_{\text{eq}} \cdot C_{\text{OH}}. \quad (11)$$

A (8), (9), (10) és (11) egyenletek kombinálásával [7]:

$$V_{\text{eq}} - V = V[\text{H}^+] \cdot K_{\text{HA}} + \frac{V_0 + V}{C_{\text{OH}}} ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-])(1 + [\text{H}^+] \cdot K). \quad (12)$$

A (12) egyenlet jobb oldala minden titrálási pontban kiszámítható, s a számértékeket a V függvényében ábrázolva -1 iránytangensű egyenest kapunk. Az egyenes a V tengelyt a V_{eq} pontban metszi. A (12) egyenlet alkalmazását

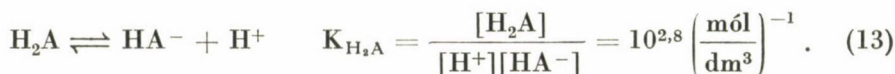


1. ábra. 10^{-21} mol/dm³ koncentrációjú NH_4^+ -oldat titrálása erős bázissal. Elméleti fogyás: 16,42 cm³; kísérletileg kapott érték: 16,41 cm³

az 1. ábrán, az NH_4^+ -ion titrálására vonatkozó adatokon mutatjuk be. A szokásos V —pH diagramból a pH-ugrás alapján nehezen lehetne az ekvivalenciapontot meghatározni, de amint az 1. ábrán látható, a linearizált görbéből megfelelő pontossággal megkapható.

A (12) egyenlet használata során feltételezzük, hogy a K_{HA} értéke ismert. Előfordulhat, hogy a megfelelő érték nem áll rendelkezésre, vagy nehezen hozzáférhető az irodalomban. A nehézség áthidalásának egy lehetséges módszere, hogy egyidejűleg határozzuk meg a V_{eq} és a K_{HA} értékét [8].

A (12) egyenlet levezetése során feltételeztük, hogy a gyenge sav csupán disszociációs egyensúlyi folyamatban vesz részt. Egyéb egyensúlyi folyamatok fellépése esetén a (12) egyenlet segítségével kapott pontok nem esnek egy egyenesre. A kálium-hidrogénftalátra vonatkozó, a (12) egyenlet szerint számított titrálási görbe pl. a 2. ábrán látható. Amint az ábrán látható, a pontok kezdetén maximumgörbét írnak le, majd a titrálás előrehaladásával egyenessé válnak. A maximumgörbe magyarázata, hogy a titrálás kezdetén a hidrogénftalátion a ftálsavval is egyensúlyban van.

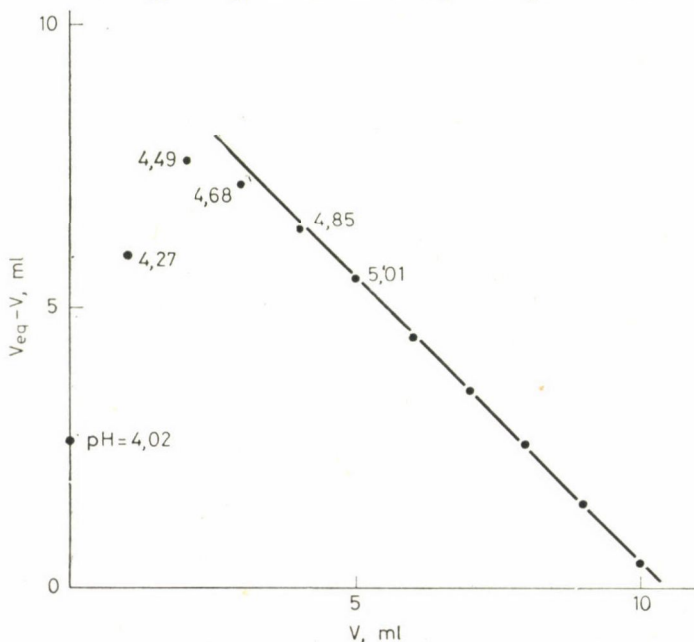


Amint a H_2A -koncentráció a teljes ftalátkoncentráció 1%-a alá csökken, a (13) egyensúly elhanyagolhatóvá válik a (8) egyensúlyhoz viszonyítva. Az ennek megfelelő pH-érték a következők szerint számolható:

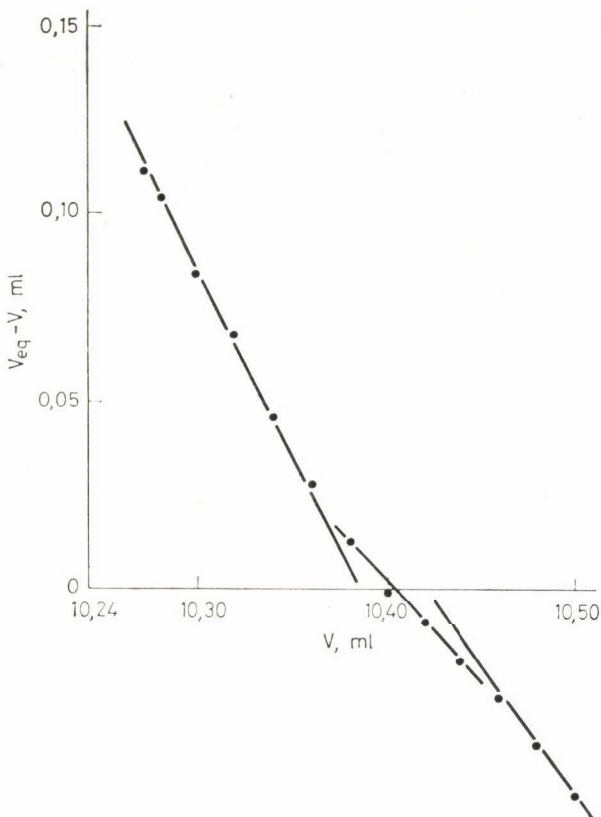
$$\frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{HA}^-]} = 10^{-2} = [\text{H}^+] \cdot K_{\text{H}_2\text{A}},$$

$$[\text{H}^+] = 10^{-4,8} \frac{\text{mól}}{\text{dm}^3}.$$

A 2. ábrán látható, hogy az egyenesre eső első pont a $\text{pH} \approx 4,8$ -nál van.



2. ábra. A hidrogénftalátion titrálási görbéjének a (12) egyenlet szerint transzformált alakja. Néhány pont esetén feltüntettük a megfelelő pH-értéket is



3. ábra. A hidrogénftalation titrálási görbéjének a (12) egyenlet szerint transzformált alakja az ekvivalenciapont környezetében. $V_0 = 100 \text{ cm}^3$, $C_{\text{OH}} = 0,05 \text{ mól/dm}^3$

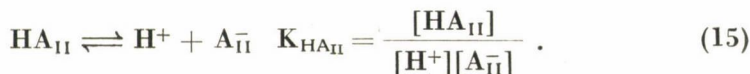
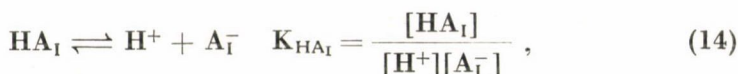
A linearizált titrálási görbe az ekvivalenciapont közelében a 3. ábrán látható. A feltüntetett pontok három egyenessel írhatók le. Az első rész a hidrogénftalát ion titrálására, s a meghosszabbítással nyert metszéspont az ennek megfelelő ekvivalenciapontra vonatkozik. A további két egyenes a szén-sav két disszociációs lépcsőjének felel meg.



Az első és második, valamint a második és harmadik metszéspontok közötti távolságok a szén-sav első, illetve második disszociációs lépcsőjéhez tartozó lúgfogyasztásnak felelnek meg. A 3. ábra adatai szerint a szén-sav koncentrációja $10^{-5,3} \text{ mól/dm}^3$.

Két gyenge sav keverékének titrálása

Két gyenge savat tartalmazó oldat titrálása során a (7) egyenlettel jelzett egyensúly mellett a következő folyamatokkal kell számolni:



A titrálási görbe matematikai jellemzésének levezetéséhez a következő anyagmérlegeket írhatjuk fel:

A HA_I és HA_{II} gyenge savakra:

$$V_0 \cdot C_{\text{HA}_I} = (V_0 + V)([\text{HA}_I] + [\text{A}_I^-]), \quad (16)$$

$$V_0 \cdot C_{\text{HA}_{II}} = (V_0 + V)([\text{HA}_{II}] + [\text{A}_{II}^-]). \quad (17)$$

A titráló bázisra:

$$V \cdot C_{\text{OH}} = (V_0 + V)([\text{A}_I^-] + [\text{A}_{II}^-] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+]). \quad (18)$$

Az egyenértékpont definíciója:

$$V_0 \cdot C_{\text{HA}_I} = V_{\text{eqI}} \cdot C_{\text{OH}}, \quad (19)$$

$$V_0 \cdot C_{\text{HA}_{II}} = V_{\text{eqII}} \cdot C_{\text{OH}}. \quad (20)$$

A (14) – (20) egyenletekből kiindulva a következő összefüggés vezethető le:

$$V_{\text{eqI}} = (1 + [\text{H}^+] \cdot K_{\text{HA}_I}) \left[\frac{V_0 + V}{C_{\text{OH}}} ([\text{H}^+] - [\text{OH}^-]) + V \right] - \frac{1 + [\text{H}^+] \cdot K_{\text{HA}_I}}{1 + [\text{H}^+] \cdot K_{\text{HA}_{II}}} \cdot V_{\text{eqII}}. \quad (21)$$

A (21) egyenletben szereplő K_{HA_I} , $K_{\text{HA}_{II}}$, V_0 és C_{OH} értékek ismertek, a V és $[\text{H}^+]$ pedig mérési adatok. Így a (21) egyenlet minden egyes mérési pontban az alábbi alakra hozható:

$$V_{\text{eqI}} = P - Q \cdot V_{\text{eqII}}. \quad (22)$$

A (22) egyenlet a V_{eqI} és V_{eqII} közötti lineáris kapcsolatot írja le, ahol a P és Q pontonként különböző értéket vesz fel.

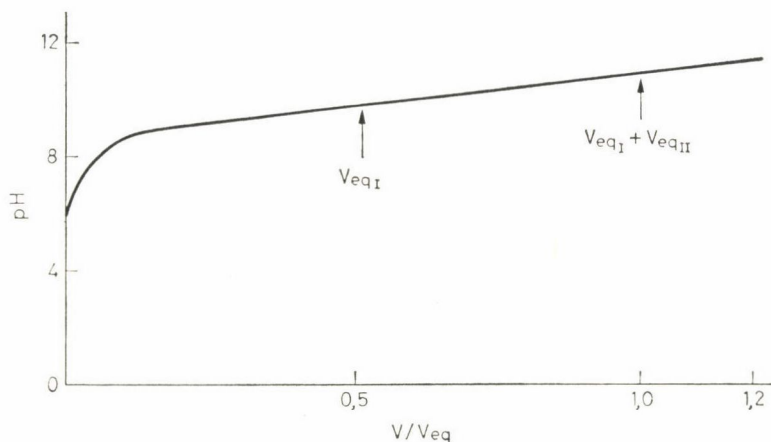
$$V_1, \text{pH}_1 \text{ mérési pontnál} \quad V_{\text{eqI}} = P_1 - Q_1 \cdot V_{\text{eqII}}$$

$$V_2, \text{pH}_2 \text{ mérési pontnál} \quad V_{\text{eqI}} = P_2 - Q_2 \cdot V_{\text{eqII}}$$

$$V_3, \text{pH}_3 \text{ mérési pontnál} \quad V_{\text{eqI}} = P_3 - Q_3 \cdot V_{\text{eqII}}$$

Ezeket az egyeneseket egy $V_{\text{eqI}} - V_{\text{eqII}}$ koordináta-rendszerben ábrázolva minden titrálási pont egy egyenessé transzformálható, amelyeket a két egyenérték-pont közötti lineáris összefüggést írják le. Az egyenesek közös metszéspontja a V_{eq} és a V_{eqI} értékénél található [10, 11].

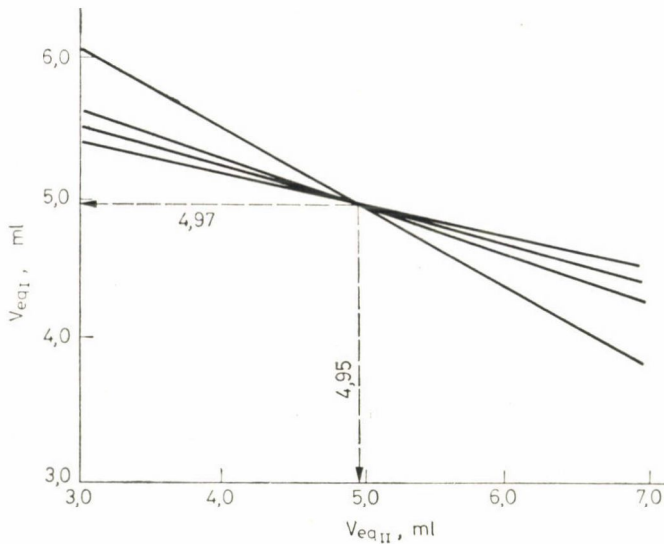
A 4. ábrán az ammóniumion $[\text{HA}_I]$ és a β -alanin $[\text{HA}_{II}]$ elegyének erős bázissal való titrálása során kapott titrálási görbe látható, a pH-t a V/V_{eq} függvényében ábrázolva. Az egyenes ekvivalens-térfogatokat nyilak jelzik. Az ábrán nyilvánvalóan látható, hogy a görbe mennyiségi kiértékelésre nem alkalmas.



4. ábra. Ammóniumiont (HA_I , $\log K_{\text{HA}_I} = 9,37$) és β -alanint (HA_{II} , $\log K_{\text{HA}_{II}} = 10,22$) tartalmazó oldat titrálási görbéje. Az ekvivalenciapontokat nyilak jelzik, s a pH-t a V/V_{eq} függvényében tüntettük fel

A 4. ábra adatait a (22) egyenlet segítségével értékelve, az 5. ábrán feltüntetett egyenesekhez jutunk. Kitűnik, hogy még ebben az esetben is, amikor mindkét sav nagyon gyenge, s a $\Delta \log K_{\text{HA}}$ mindössze 0,8, kielégítő eredményekhez lehet jutni.

A (21) egyenlet kettőnél több sav elegyére is kiterjeszhető. Három sav esetén az egyenlet jobb oldalához $-\frac{1 + [\text{H}^+] \cdot K_{\text{HA}_I}}{1 + [\text{H}^+] \cdot K_{\text{HA}_{III}}}$ tagot kell hozzáadni, háromnál több sav esetén pedig további hasonló tagok szerepelnek a jobb oldalon.



5. ábra. A 4. ábra négy kísérleti pontjának kiértékelése a (22) egyenlettel. Elméleti értékek: $V_{eqI} = 5,00 \text{ cm}^3$, $V_{eqII} = 4,99 \text{ cm}^3$

Az egyenletek iránytangensének eltérése a (21) egyenlet értelmében a gyenge savak $\log K_{HA}$ és a görbe pontjainak pH-különbségétől függ. Nagy ΔpH -értékek esetén az egyenesek hajlásszögkülönbsége is nagy lesz, így a metszéspont könnyebben meghatározható. Kicsiny ΔpH esetén a hajlásszögek közötti különbség is kicsi, így a metszéspont csak pontatlanul határozható meg.

$\Delta \log K_{HA} > 1$ esetén már $\Delta \text{pH} \approx 0,2$ is elegendő lehet a metszéspont pontos meghatározásához. $\Delta \log K_{HA} < 0,5$ -nél azonban, még ha a ΔpH -t 0,5–1-nek választjuk is, csak nagy szórással metszik egymást az egyenesek, s a kicsiny mérési hiba is az ekvivalens-térfogatok jelentős hibáját okozhatja. Az összefüggések matematikai hátterének pontos feltárásához a lineáris algebra módszereit kell alkalmazni.

Titrálás megadott pH-értékre

Egy gyenge sav titrálása

A (12) egyenlet egy gyenge sav titrálás esetén a következő formába hozható:

$$V_{eq} = 1 + [H^+] \cdot K_{HA} + \frac{1}{C_{OH}} ([H^+] - [OH^-])(1 + [H^+] \cdot K_{HA})V + \frac{V_0}{C_{OH}} ([H^+] - [OH^-])(1 + [H^+] \cdot K_{HA}). \quad (23)$$

A titrálás során a V_0 és C_{OH} paraméterek értéke állandó. Az ionerősség és a hőmérséklet állandó értékre való szabályozásával a K_{HA} ugyancsak állandó értéken tartható. Változó értékek csupán a $[H^+]$ és V . A titrálást előre megadott pH értékig végezve a $[H^+]$ ugyancsak ismert. Ezen feltételek mellett a (23) egyenlet a következő formába hozható:

$$V_{eq} = B \cdot V + A. \quad (24)$$

A titrált rendszer egyensúlya ezen beállított pH-érték mellett a (24) egyenlettel írható le, amely lineáris összefüggést ad meg a V_{eq} és a V között. V az adott pH eléréséhez szükséges mérőoldat-térfogat. Különböző pH-értékek mellett A és B számértéke különböző.

$$\begin{aligned} \text{pH}_1; \quad V_{eq} &= B_1 \cdot V + A_1 \\ \text{pH}_2; \quad V_{eq} &= B_2 \cdot V + A_2 \\ \text{pH}_3; \quad V_{eq} &= B_3 \cdot V + A_3. \end{aligned}$$

A 6. ábrán a (24) egyenlettel számított egyeneseket tüntettük fel, az 1. ábrán már bemutatott, az ammóniumionra vonatkozó titrálás alapján, $\text{pH} = 9,2, 9,4, 9,7$ és $10,2$ értékeknél. A titrálást először $\text{pH} = 9,2$ -ig végezzük, melynek eléréséhez szükséges mérőoldat-térfogat $6,64 \text{ cm}^3$, amiből a V_{eq} értéke a $9,2$ -höz tartozó egyenes alapján leolvasható. $\text{pH} = 9,4$ -ig folytatva a titrálást, szükséges lúgtérfogat $8,54 \text{ cm}^3$; $9,7$ és $10,2$ esetén pedig $11,26$, illetve $14,44 \text{ cm}^3$. Ezek a pontok közelítőleg ugyanazon V_{eq} értéket határozzák meg, s a 6. ábrán látható, hogy a pontosság is megfelelő. Az ekvivalenciapont meghatározásához ugyan egyetlen pont is elegendő, több pont felhasználásával azonban megbízhatóbban kapható meg az eredmény. A (24) egyenlet B és A állandói, valamint a 6. ábra egyenesei az ammóniumsót tartalmazó egyéb minták analízisére is felhasználhatók, feltéve, hogy V_0 , C_{OH} és K_{HA} állandó. Az alkalmazás feltétele továbbá, hogy az elektródokat minden alkalommal azonos módon kell kalibrálni, pl. azonos puffer alkalmazásával.

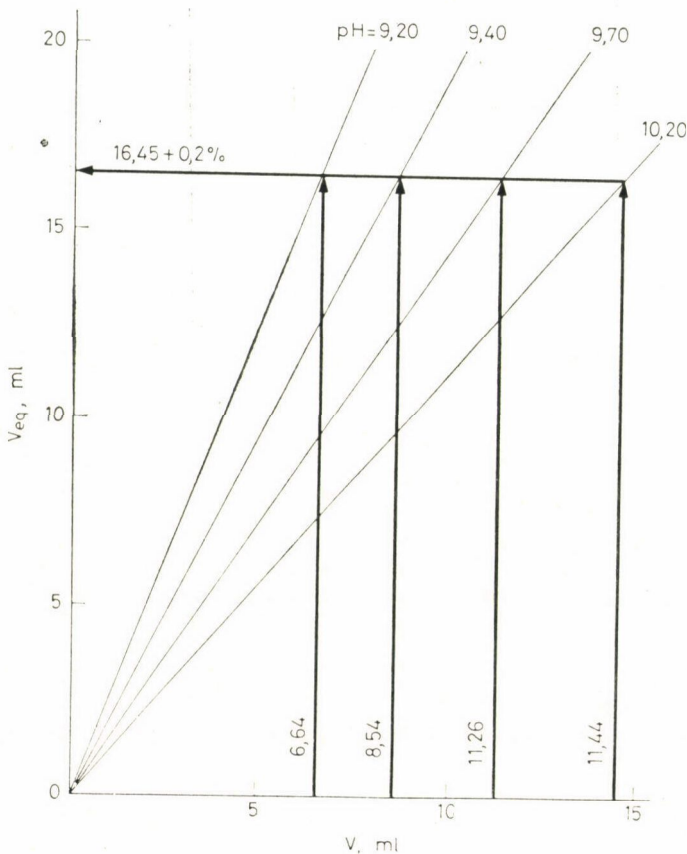
A módszer hátránya, hogy a sav stabilitási állandóját ismerni kell. A K_{HA} kicsiny változása változtatja a B paraméter értékét, így az ekvivalenciapontot is. Az A értéke azonban érzéketlen a K_{HA} változására. Ez a hátrány kiküszöbölhető, ha azonos kísérleti feltételek mellett kalibrációs titrálást végzünk. A kalibrációs titrálás során a V_{eq} értéke ismert, és a titrálást itt is ugyanarra az előre megadott pH-értékre végezzük, amelyre az ismeretlen analízise esetén szándékozzuk végezni. A (24) egyenletet B -re megoldva:

$$B_{kís} = \frac{V_{eq} - A}{V}. \quad (25)$$

A B kísérleti úton való meghatározásának hangsúlyozására szolgál a (25) egyenletben kis a alsó index. A B értéke felhasználható a stabilitási állandó számítására is, ha K_{HA} -ra oldjuk meg a B -re vonatkozó összefüggést.

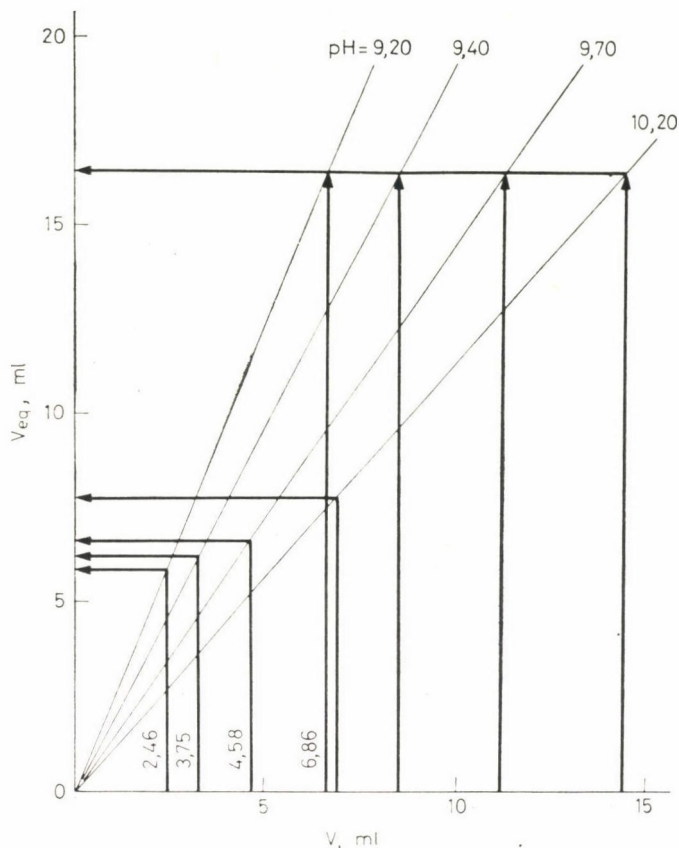
Ismeretlen savszennyezés kimutatása

Az előre megadott pH-értékre való titrálási módszer felhasználható az ismert sav oldatának elemzése során az ismeretlen savszennyezés(ek) jelenlétének kimutatására. Ezt az esetet az ammóniumion és a β -alaninra vonatkozó, a 4. ábrán bemutatott titrálási görbe adataival illusztráljuk. Az ammóniumiont ismert savnak, a β -alanint ismeretlen szennyezésnek tekintjük. A 4. ábrán látható titrálási görbe alapján nem lehet megállapítani, hogy az oldat egy vagy több gyenge savat tartalmaz. Ha csak ammóniumion lenne jelen a rendszerben, akkor az előre megadott, különböző pH-értékekre való titrálás azonos V_{eq}



6. ábra. Ammóniumion titrálása. Az 1. ábra adatait a (24) egyenlet segítségével értékeltük ki, az előre megadott pH = 9,20, 9,40, 9,70 és 10,20 értékeknél

értékeket adna, amint a 6. ábrán látható. Ez esetben a 7. ábrán megadott, az ammóniumionra vonatkozó egyenesek lennének érvényesek a rendszerre. Ammóniumiont a β -alanint együttesen tartalmazó oldatban végezve a titrá-



7. ábra. Ammóniumion és β -alanin keverékének titrálása, a 4. ábrán szereplő adatok alapján. Csupán az ammóniumion jelenlétét tételeztük fel, a β -alanin „ismeretlen” sav

lást, az előre megadott pH-értékekre, s csupán az ammóniumion jelenlétét feltételezve, a kapott V_{eq} érték nem állandó, hanem növekvő pH mellett a V_{eq} is nő. A V_{eq} változása azt mutatja, hogy egy vagy több gyenge sav van még jelen a feltételezett ammóniumionon kívül. A módszer nem adja meg az ismeretlen savak számát, csupán a jelenlétüket mutatja. Ha az oldat csupán egy ismeretlen savat tartalmaz, akkor az előre megadott, különböző pH-értékekre való titrálás során a V_{eq} változása felhasználható mindkét sav koncentrációjának és K_{HA} értékének meghatározására is. A K_{HA} értékek egyben a savak minőségi azonosítására is felhasználhatók [14].

Ha az ismeretlen sav erősebb, mint az ismert, úgy a V_{eq} értéke növekvő pH mellett csökken, ellenkező esetben pedig — amint korábban láttuk — ellentétes változást tapasztalunk. Ezen különböző hatások a következőképpen értelmezhetők. A V értékét gondolatban V_I és V_{II} -re oszthatjuk fel. V_I az elfogyasztott ismert savnak, V_{II} pedig az elfogyasztott ismeretlen savnak felel meg. Ha az

ismeretlen sav gyengébb, mint az ismert, akkor ez magasabb pH-n disszociál, így a V_{II} aránya növekvő pH mellett a V értékén belül nő, ami növekvő V_{eq} értéket eredményez. Ha pedig az ismeretlen gyenge sav erősebb, mint az ismert, akkor a növekvő pH mellett a V_{II} részaránya csökken, ami a számított V_{eq} csökkenéséhez vezet. Ha több ismeretlen sav van jelen, erősebb és gyengébb is, akkor a V_{eq} változása alapján egyértelmű megállapítást nem lehet tenni. Még ebben a bonyolult esetben is azt tapasztaljuk azonban, hogy a számított V_{eq} értéke változik a pH függvényében.

Következtetések

A közleményben megadott módszerek lényegesen különböznek a hagyományos eljárásoktól. Ezen új módszerek sok szempontból előnyösebbek, de az eredményeket megfelelő kritikával kell kezelni. Az új módszerek csupán néhány titrálási pontot igényelnek, és azokban az esetekben is alkalmazhatók, amikor a többi módszer nem használható. A számításokat könnyen el lehet végezni, s a módszerek pontossága összevethető az egyéb, általánosan alkalmazott eljárásokéval. A közleményben levezetett egyenletek a sav-bázis titrálásokra alkalmazhatók. A titrálás során a hidrogénion-koncentrációt üvegelektóddal mérjük. A bemutatott módszerek gyakorlati alkalmazásához alapvető feltétel a stabilis, érzékeny, jól reprodukálhatóan működő elektróda használata. Ilyen elektróda használata tette lehetővé az új módszerek alapos kísérleti tanulmányozását.

A közleményben megadott módszereket ezideig a sav-bázis titrálásakor alkalmaztuk, ahol a különböző savakból származó hidrogénion-koncentrációt üvegelektóddal mérjük. A redoxi titrálások során az indikátorelektrod egy indifferens elektród, amely érzékeny az oldatban található minden redoxi rendszerre nézve, s a sav-bázis titrálásokhoz hasonló egyenletek a redoxi titrálásokra is levezethetők.

A közleményben megadott módszereknek az ionszelektív elektródokkal végzett titrálásokra való alkalmazása nem olyan egyszerű mint a redoxi titrálásokra, minthogy az ionszelektív elektródok potenciálja csupán néhány ion koncentrációjának függvénye. Így a közleményben megadott egyenletek nem alkalmazhatók pl. két fémion meghatározására, kicsiny $\Delta \log K$ esetén. Ha ligandumra nézve szelektív és érzékeny elektróda állna rendelkezésre, akkor a közleményben megadott módszerek csupán kismértékű változtatásra szorulanának a fémionok komplexometriás meghatározása során, mivel a sav-bázis titrálásokban is tkp. a hidrogéniont ligandumnak tekinthetjük.

Összefoglalás

A közleményben bemutatjuk potenciometriás sav-bázis titrálások titrálási görbéinek linearizálási módszereit. Egy sav titrálása esetén lineáris összefüggés írja le az adatokat. Ha egynél több savkomponenst tartalmaz az oldat, akkor az összefüggés nem lineáris. Két savat

tartalmazó oldatok titrálása során azonban lineáris összefüggés adható meg minden titrálási pontra nézve a két savra vonatkozó ekvivalenciapontok között. A titrálási görbe minden pontja így egyenessé transzformálható. Ezen egyenesek közös metszéspontja adja meg a két savra vonatkozó ekvivalenciapontokat.

Egy ismert sav ismeretlen koncentrációjú oldatát előre megadott pH-értékig titrálva, az ekvivalenciapont ezen egyetlen pont alapján kiszámítható. E módszer egyben felhasználható ismeretlen savak jelenlétének kimutatására is.

Summary

Methods to obtain linear titration curves in potentiometric acid-base titrations are given. The titration of one acid can be described with a linear equation. If the solution contains other acidic species the line obtained will not be linear. In titrations of binary mixtures of weak acids with overlapping dissociation equilibria the relationship between the equivalence volumes of the acids can be expressed by a linear equation at every point. The whole titration curve is transformed to a number of straight lines. The point of intersection of these lines gives the equivalence volumes of the acids.

If the titration of one acid only is performed to a preset pH value the equivalence volume of the acid can be calculated from that single point. This method can also be used to indicate the presence of unknown acids in the solution.

IRODALOM

1. P. SRENSEN, *Kem. Maanedstidende*, **32**, 73 (1951).
2. G. GRAN, *Acta Chem. Scand.*, **4**, 559 (1950).
3. G. GRAN, *Analyst*, **77**, 661 (1952).
4. B. H. J. HOFSTEE, *Science*, **131**, 39 (1960).
5. L. Z. BENET, J. E. GOYAN, *J. Pharm. Sci.*, **54**, 1179 (1965).
6. L. J. LEESON, M. BROWN, *J. Pharm. Sci.*, **55**, 431 (1966).
7. F. INGMAN, E. STILL, *Talanta*, **13**, 1431 (1966).
8. A. IVASKA, E. WÄNNINEN, *Anal. Letters*, **6**, 961 (1973).
9. F. J. C. ROSSOTTI, H. S. ROSSOTTI, *J. Chem. Educ.*, **42**, 375 (1965).
10. A. IVASKA, *Talanta*, **21**, 1167 (1974).
11. A. IVASKA, *Talanta*, **21**, 1175 (1974).
12. A. IVASKA, *Talanta*, **21**, 366 (1974).
13. A. IVASKA, *Talanta*, **21**, 376 (1974).
14. A. IVASKA, *Talanta*, **22**, 996 (1975).

Fordította:
NAGYPÁL ISTVÁN

SZÉNHIDRÁTOK IDENTIFIKÁLÁSÁRA SZOLGÁLÓ ELVÁLASZTÁSI MÓDSZEREK*

HERMANN BAUER, WOLFGANG VOELTER

(Institut für Organische Chemie der Universität, D-7400 Tübingen, Auf der Morgenstelle, FRG)

Érkezett 1978. április 8-án

Az élő szervezet szempontjából a szénhidrátok fontossága jól ismert, de bizonyos pontjaiban még vitatott. Jelentőségüket elsősorban előfordulásuk gyakorisága bizonyítja: a szénhidrátok és szénhidrátszármazékok a Földön előforduló szerves vegyületek közül a legszámottevőbbek.

Energiahordozó és vázszénhidrátok nagy szerepet játszanak a természetben, ezenkívül több fiziológiai folyamatban is nagy jelentőségük van; ilyenek pl. a glikoproteidek, a nukleinsavak, az immunaktív poliszaharidok, a szénhidráttartalmú antibiotikumok stb. Ennek ellenére e természetes szerves vegyületcsoport szerkezetéről és hatásáról csak hiányos ismerettel rendelkezünk. A szénhidrátok kémiájára, valamint fiziológiai hatására vonatkozó alapkutató-sok és megfelelő analitikai módszerek még nem kielégítőek.

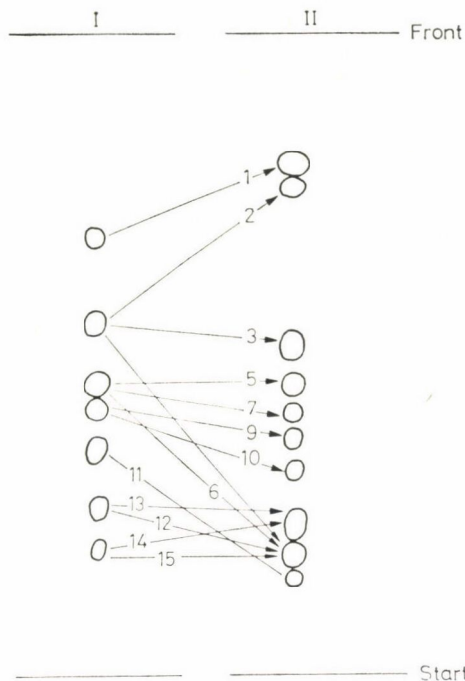
Ennek oka az lehet, hogy a szénhidrátok sztereoekémiája eléggé bonyolult; sok cukor csupán csak egy hidroxilcsoport térhelyzetében különbözik egymástól. A több azonos funkciós csoport jelenléte egyazon vegyületben spektroszkópiailag nehezen mutatható ki. Magának az össz-szénhidrátoknak a meghatározása egy bizonyos adott anyagban is nehézségekkel jár és csak nagy hibahatáron belül oldható meg. Néhány cukor specifikus meghatározása egy adott elegyben csak enzimreakciókkal lehetséges, ilyenek azonban csak kis számú cukrok esetében ismeretesek és nem kielégítően érzékenyek.

A szénhidrátok eredményes meghatározás keverékekben csak megelőző elválasztás után történhet.

I. A papír- és vékonyréteg-kromatográfia

A szénhidrátkémiában a CONSDEN, GORDON és MARTIN [1] által felfedezett papírkromatográfia hosszú ideig nélkülözhetetlen elválasztási módszer volt [2], amit még ma is gyakran alkalmaznak. Ezt azonban mindinkább kiszorította a vékonyréteg-kromatográfia [3], amelynek az előnye a rövidebb futtatási

*A MTA Szerves Kémiai Bizottságának és a MKE Szerves- és Gyógyszerkémiai Bizottságának 1976. május 24-én tartott előadóján elhangzott előadás.



1. ábra. Bórsavat nem tartalmazó (I) és bórsavtartalmú (II) oldattal készült két vékonyréteg-kromatogram összehasonlítása; mindkét esetben kétszeres előhívást alkalmaztunk. — I. Futtató oldószer: propanol (toluol) ecetészter/víz (50 : 10 : 25 : 15). — II. Futtató oldószer: propanol/toluol/ecetészter/bórsavpuffer (0,4 M H_3PO_4 · pH 9,0) (50 : 10 : 25 : 15). — Hordozó: Kieselgel 60 (Merck)

idő, azonkívül az, hogy sokféle hordozóanyag alkalmazására nyújt lehetőséget [4–7]. Cukorelválasztási megoldás lehet az is, hogy az adszorbenst bórsavval impregnálják, vagy a futtató oldószert bórsavval pufferolják [8]. Az 1. ábra néhány szénhidrát vékonyréteg-kromatogramját mutatja be, amelyek bórsav nélkül és bórsavval készültek. Mivel a papír- és vékonyréteg-kromatográfia útján az elválasztás korlátozott, azonkívül a kvantitatív kiértékelés kérdéses, ezért a gázkromatográfia megfelelő kiegészítő megoldásnak mutatkozik.

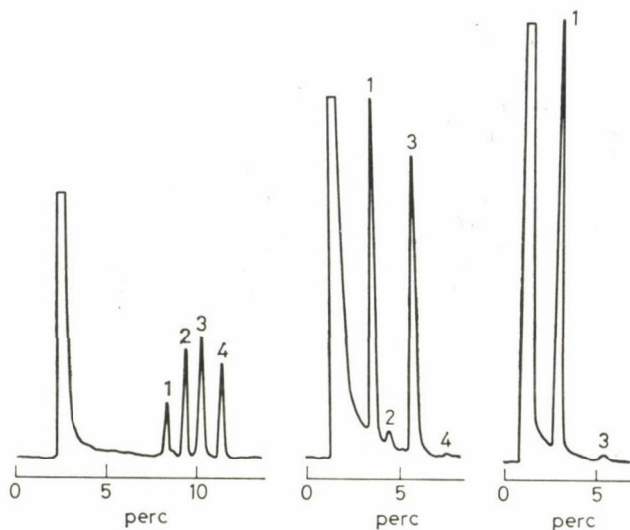
2. Gázkromatográfia és tömegspektrometria

A gázkromatográfiai és tömegspektrometriai eljárások a leggyakrabban alkalmazott módszerek a szénhidrátok meghatározásában. Ehhez fontos a cukrokat nem bomlékony, desztillálható származékokká átalakítani. Gázkromatográfiahoz trimetilszilil- [9,10], permetil [11, 12] és acetyl- [13] származékokat készítenek. Adott furanóz és piranóz konformerek gázkromatográfiai

meghatározásánál a GC-csúcsok hozzárendelése problematikus, azonban együttes gázkromatográfiai és tömegspektrometriai úton a szénhidrátok meghatározhatók [14,15], bár a tömegspektrumok a fent említett származékoknak nem jól áttekinthetőek és rosszul interpretálhatók.

Könnyen illékonyak a trifluoracetil (TFA)-származékok [16], amelyeket eleinte nem alkalmaztak, mivel a cukroknak közvetlen trifluoracetilezése — éppen úgy, mint permetilezésük — az izomerizációs egyensúly eltolódásához vezet.

Trifluoracetanhidrid, diklórmétán és piridin megfelelő arányú elegye kíméletes acilezőszernek bizonyul mikrométerekben, amelynél az izomerizációs egyensúly csak kismértékben vagy egyáltalán nem tolódik el [17, 18]. Ez a tény kristályos cukroknál vagy mutarotációs egyensúlyban levő cukroknál mutatható be (2c és 2b ábrák).

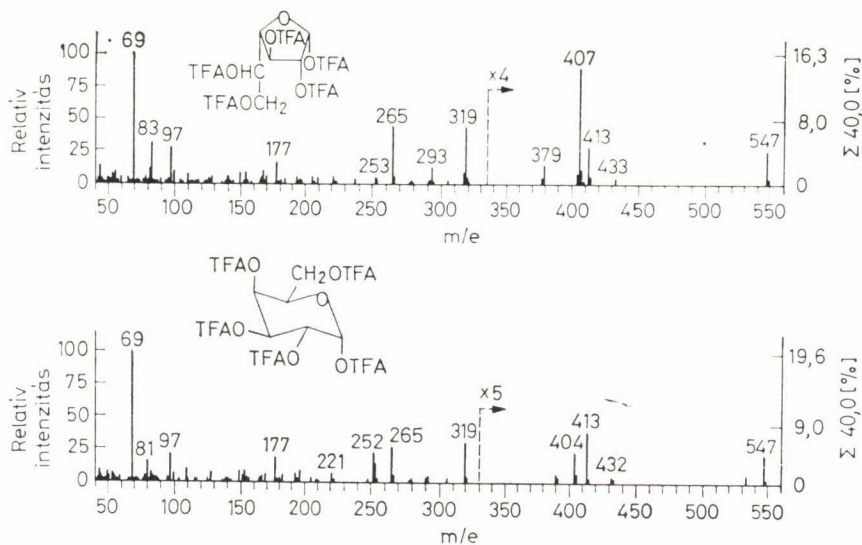


2. ábra. (a) A TFA-galaktóz gázkromatogramja. 2 m-es üvegoszlop, 10% Dexil 300 Supelcorton (Mesh 80—100), 65°C, hőmérsékletprogram 4 °C/mm

Derivátképzés piridin nélkül. 1 és 3 = piranozidok, 2 és 4 = furanozidok. — (b) A TFA-galaktóz gázkromatogramja. Oszlop, mint (a) esetén. 115 °C izoterm. Derivátképzés piridin hozzáadással. — (c) A TFA-galaktóz gázkromatogramja. Oszlop mint (a) esetén. 120 °C izoterm. Derivátképzés kristályos galaktóz és piridin hozzáadásával.

Furanóz és piranoz trifluoracetátjai tömegspektrometriai úton egymástól egyértelműen megkülönböztethetőek, mint ahogy a 3. ábra és az 1. és 2. táblázat ezt a galaktóz esetében mutatja.

Különösen feltűnő mindkét esetben az exociklusos részek lehaladása és az azoktól származó szekunder fragmensek megjelenése. A piranóz esetében CH_2OTFA rész lehasadásával egy intenzív 533 tömegű fragmens képződik, amely furanózoknál csak nagyon kismértékben vagy egyáltalán nem mutatkozik. A furanóz-pertifluoracetátoknál $\text{TFAO}-\text{CH}_2-\text{OTFA}$ rész hasad le, amely a pentóz-furanozidoknál is megjelenik és m/e 407 iont ad. Ez a töredék-rész itt is tovább bomlik m/e 293-ra, miközben 1 mól trifluorecetsav hasad le.



3. ábra. (a) A TFA — galaktofuranóz tömegspektruma, LKB 900 gázkromatográf-tömegspektrométer, 70 eV. — (b) A TFA — galaktopiranóz tömegspektruma, LKB 900 gázkromatográf-tömegspektrométer, 70 eV

I. táblázat

Per-trifluoracetilezett aldohexo-furanozidok tömegspektrumában fellépő fragmens-ionok értelmezése

m/e	Fragmens-ion
547	M—TFAO
433	M—(TFAO+TFAOH)
432	M—2 TFAOH
413	M—(TFAOH+F)
407	M—(TFAO— CH_2 —OTFA)
379	M—(TFAO— CH_2 —CH—OTFA+CO)
319	M—(2TFAOH+TFAO)
305	M—(2TFAOH+TFAO— CH_2)
293	M—(TFAO— CH_2 —CH—OTFA+TFAOH)
265	M—(TFAO— CH_2 —CH—OTFA+CO+TFAOH)
253	TFAO=CH— CH_2 —OTFA

2. táblázat

*Per-trifluoracetilezett aldohexo-piranozidok tömegspektrumában fellépő
fragmens-ionok értelmezése*

m/e	Fragmens-ion
641	MF
563	M-TFA
547	M-TFAO
533	M-TFAO-CH ₂
433	M-(TFAO+TFAOH)
432	M-2 TFAOH
419	M-(TFAO-CH ₂ +TFAOH)
413	M-(2TFAOH+F)
404	M-(TFAOH+TFAO+CH=O)
390	M-(TFAOH+TFAO-CH ₂ CH=O)
319	M-(2TFAOH+TFAO)
305	M-(2TFAOH+TFAO-CH ₂)
290	M-(2TFAOH+TFAO-CH=O)
277	M-(TFAOH+TFAO-CH ₂ =OTFA-CH=O)
265	TFAO-CH=CH-CH=OTFA
252	TFAO-CH-CH-OFTA

($m^+ = 211,4$). Ezzel szemben a piranoz-pertrifluoracetátokra a 404 tömegű ion a jellemző, amely a következő módon képződik: a molekulaionból 1 molekula trifluoecetsav hasad le, majd a gyűrű C-1 és C-2 közt történő felnyílását követően a C-1 atom a gyűrűből származott O-atommal együtt egy TFAO-CH=O töredék alakjában lehasad. Az m/e 404-ből további trifluoecetsav molekula eliminálásával m/e 290 ion keletkezik. A 390 tömegű M-(TFAOH+TFAOH-CH₂=O) ion nyilvánvalóan az m/e 404-hez hasonlóan a C-4 és C-5 közti gyűrű felnyílásával keletkezik. A furanoz-pertrifluoracetátok m/e 379 fragmenst adnak, amely valószínűleg a TFAO-CH₂CH-OTFA és CO elvesztésével képződik. Az m/e 253 (TFA-CH₂-CH=OTFA) ion jellemző az öttagú gyűrűre, miként a pentózok esetében.

Dacára a nagyon enyhe körülményeknek (100 µg dichlormetán elegyéhez 30 µg trifluoracetanhidridet és a 5 µg piridint adunk 3 óra alatt, 20 °C-on) és az egyes cukor-TFA-származékok jó elválaszthatóságának, komplex szénhidrátok vizsgálatára a gázkromatográfia nem alkalmas. Mindazonáltal e módszer szénhidrátanalitikai értéke akkor mutatkozik meg, ha előfracionált próbák kvalitatív és kvantitatív analízisére alkalmazzuk.

3. Folyadék oszlopkromatográfia

Cukoroldatok oszlopkromatográfiáját az 1940-es években írták le először. Nem sokkal utána adszorpciós kromatográfiáról szénen és egyéb anyagokon olvashatunk a szakirodalomban [19, 20], majd megoszlási kromatográfiáról celi-

ten és cellulózon [21, 22], szulfát-, ill. alkáliformájú ioncserélő gyantán [24, 25]. Míg az adszorpciós kromatográfia szinte feledésbe merült, a megoszlási kromatográfia újra előtérbe került magas nyomású folyadékkromatográfia formájában. Ennek oka az, hogy egy idő óta nyomásálló oszloptöltő anyagok állnak rendelkezésre.

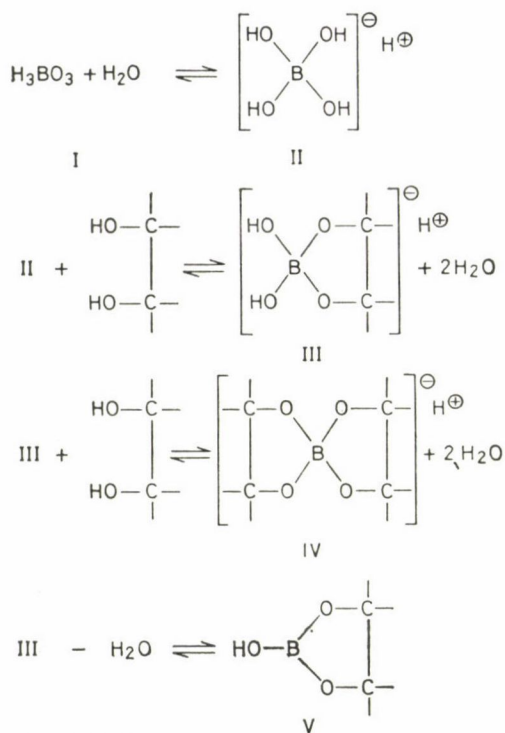
A szénhidrátok megoszlási kromatográfiájának alapja az, hogy a poláros stabilis fázisokon, mint az ioncserélők [22], cellulóz [21] és a gélek, víztartalmú eluálószerekben (pl. alkohol-víz vagy acetonitril-víz elegyben) a legerősebben poláros víz az álló fázisban feldúsul. A poláros anyagok, mint pl. a cukrok is, a vízben dús stabil fázisban jobban oldódnak, mint a kevésbé poláros mozgó fázisban. Feldúsulnak tehát a stabil fázisban a különböző polaritásuk, vagyis különböző megoszlási hányadosuk alapján és így elválaszthatók egymástól. Ennek az eljárásnak előnye az, hogy illékony eluálószer használható, ami megkönnyíti az egyenes frakciók feldolgozását. A leoldást megfelelő eluálószer alkalmazása után — refraktometriás mérés követi, ami ioncserélő gyanták esetében csak korlátozottan valósítható meg, mivel a cukrok vizes közegben csak kismértékű törésmutató-változást okoznak. A kimutatási határ 50 nmol cukorként, így 10^2 faktossal érzéketlenebb, mint egy színreakción alapuló, pl. az orcin-kénsav reakció, meghatározás.

Módosított szilikagéleken [26] a cukrok elválasztása gyorsan kivitelezhető [20], mindezek ellenére alkalmazása még korlátozott. Cukrok elválasztására mindmáig a legjobb módszer a KHYM [25] és ZILL [24] által felfedezett és később KESLER által javított ioncserélő gyantán való elválasztás, boráttartalmú eluálószer alkalmazása mellett.

Miután minden cukor — mint általában minden 1,2-diol — megfelelő térszerkezet esetén — bórsavval anionos komplexet képez, amelynek stabilitása a hidroxilcsoportok térhelyzetétől erősen függ, így ebben a formában erősen bázikus ioncserélőkkel egymástól elválaszthatók.

A BOESEKEN [27] által felfedezett törvényszerűség, mely szerint a *cis*-helyzetű 1,2-diolok erősebb komplexet képeznek, mint a *transz*-helyzetűek, a cukorborát-komplexek ioncserélőkön való viselkedésének megértéséhez még további tanulmányozást tesz szükségessé. A mi tapasztalatunk szerint ugyanis az 1,2-diolok, mint amilyenek a cukorpiránóznál fordulnak elő, ekvatoriális-ekvatoriális állásban stabilisabbak, mint az ekvatoriális-axiális formában, holott mindkét esetben azonos a dieder-szög ($\pm 60^\circ$). Kivételt a glikolpárok glikozidos hidroxilcsoporttal és 1,3-diolok exociklusos metoxi-csoporttal képeznek. (Pl. C4—C6 hexóznál.) A 4. ábra a Boeseken-féle poliolorát-komplex típusokat mutatja be.

A 3. táblázatban néhány sztereokémiaiailag különböző cukor elektroforetikus viselkedését látjuk [28] borát-komplexeik formájában, összehasonlítva az ioncserélő kromatográfia retenciós idejével. A különböző retenciós idők azonos piránóz konformációjú cukroknál — amelyek a C—5 szénatomon különböző



4. ábra. Poli-borát-komplexek BOESEKEN szerint

exociklusos ligandumokat — mint H, CH₃, CH₂OH — tartalmaznak (l. glükóz és xilóz, ill. galaktóz, fukóz és arabinóz), arra enged következtetni, hogy valószínűleg V típusú 1,3-diol-borát-komplexekről van szó, melyek semlegesén reagálnak és ezért elektroforézissel nem mutathatók ki.

3. táblázat

Némely monoszacharid térszerkezete, Mg-értéke és retenciós ideje közötti összefüggés

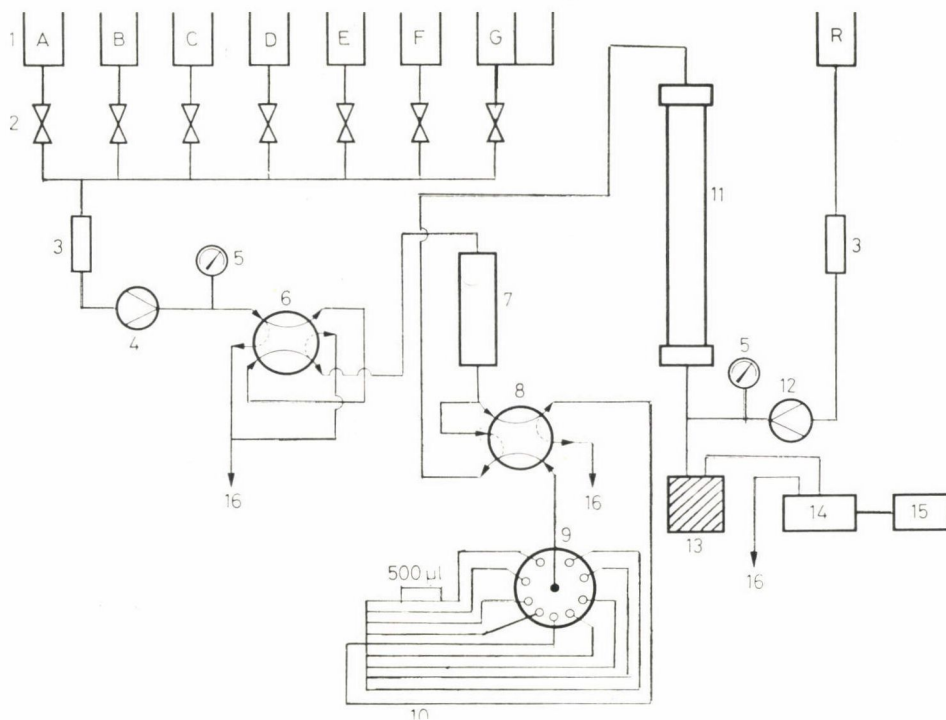
Cukor	Szénatomok konformációja				Mg-érték ²⁸ Mg = $\frac{\text{M-cukor}}{\text{M-glükóz}}$	Rf-érték órában*	
	4	3	2	1**			
Ramnóz	e	e	a	—	0,52	1,25	
Ribóz	e	e	e ^a	e _{56°/o}	a _{20°/o}	0,77	1,80
Mannóz	e	e	a	e _{33°/o}	a _{67°/o}	0,72	2,70
Arabinóz	a	e	e	e _{53°/o}	a _{34°/o}	0,96	3,30
Fukóz	a	e	e	—	—	0,89	3,30
Galaktóz	a	e	e	e _{64°/o}	a _{36°/o}	0,93	3,65
Xilóz	e	e	e	e _{63°/o}	a _{37°/o}	1,00	3,90
Glükóz	e	e	e	e _{64°/o}	a _{36°/o}	1,00	4,20

* Az Rf értékek 0,6 × 28 cm oszlopon, bázikus ioncserélő gyanta (Durrum cég) DA X4 típus (0,1 — 0,5 m) pH 8,0 — 10,0 borátpuffer grádiensben vannak meghatározva.

** A mutarotációs egyensúly százalékos anomermegoszlása [29].

4. A cukoranalizáló készülék leírása

A Biotronik GmbH Frankfurt (NSZK) céggel együtt kidolgozott cukoranalizátor olyan folyadékkromatográf, amely elsősorban a cukrok ioncserés kromatográfiájára szolgál. Az 5. ábrán látható a cukoranalizátor folyamat-



5. ábra. A cukoranalizátor folyamatábrája. — 1: Puffert tároló edény és gradienskamra (9), 2: mágneses szelepek, 3: légbuborék-csapda, 4: pufferpumpa, 5: manométer, 6: kézzel állítható szelep, 10: injekciós mintaadagoló, 11: oszlop (55—60 °C), 12: reagenspumpa, 13: csőreaktor (coil) (100 °C), 14: szénzűrős fotométer (420 nm), 15: író, 16: lefolyás

ábrája. A puffertartályok a gradienskeverővel elektromos szelepeken át, egy magas nyomású Milton-Roy mikroadagoló szivattyúval vannak összekötve, (max. 250 bar) levegőcsapdán és manométeren át. Az eluáló puffer egy elő-oszlopon (Dowex 1×4) megy keresztül a szennyezések eltávolítására, majd egy automatikusan működő [9] állású mintaíves mintaadagoló csapda kerül és innen vezetjük az elválasztó oszlopba. Nagy nyomásálló, speciális termosztálthatató oszlopokat használunk, amelyeket a Biotronik-cég készített. Az oszlop-lejövő eluátum orcín-kénsav reagenssel érintkezik, amelyet mikropumpa adagol és a keverékben a szint egy megfelelő hosszúságú PTFE csőreaktorban hívjuk

elő (coil). A cső keresztmetszete és a hossza úgy van kiszámítva, hogy a reakció idő 3,5–4 perc legyen (általában $0,7 \text{ mm} \times 20 \text{ m}$). Ezután a keletkezett szinintenzitást (a Biotronik-cég által készített) regisztrálón rögzítjük és 4C 6620 típusú szűrőfotométeren át, 420 nm-nél folyamatosan mérjük.

Az összekötőcsövek a nyomás oldalon, a cső előtt $0,5 \times 2 \text{ nm}$ -es teflon (PTFE) kapilláris csövek, amelyeket peremezővel kiperemezünk és (a Biotronik-cég által készített) csatlakozókkal kötünk össze, amelyek 120 bar-ig biztonsággal zárnak. Az oldatokkal érintkező egyéb részek, azaz csatlakozók, adapterek és küveták polipropilénből vagy saválló acélból készülnek. A rendszer vezérlését (a Biotronik-cég által készített) elektronikus programozó végzi, 15 lépésben és 20 függetlenül vezérelhető csatornával.

Komplex szénhidrát-keverékek szétválasztására leginkább biner, lineáris, kombinált koncentrációs és pH-grádiens használható [25, 30]. Nem lineáris biner grádiensek vagy nyomás nélkül elektromechanikus gradiens keverővel vagy a nyomás oldalon kettős gradiens pumpával elektromos, vagy elektromechanikus áramlás vezérléssel valósíthatók meg. Bármilyen gradiens egyszerűen és olcsón előállítható, megfelelő külső keverésű gradiensrendszerrel, amely a következő megfontolásokon alapul: két hidrosztatikus egyensúlyban levő oldat, A és B, keverésarány két egymással összekötött kamra, 1 és 2, keresztmetszetének arányával van megadva. Ha a kamrák (1 és 2) keresztmetszetét változtatjuk, pl. betétek elhelyezésével, minden kívánt biner gradiens képezhető. Komplex grádiensek 3 vagy több komponensből több kamra alkalmazásával állíthatók elő.

A szegmensek formája és a kamrák nagysága, ill. a keresztmetszetek változásából keletkező gradiens lefutása könnyen kiszámítható [31].

$$\bar{C} = \frac{C_1 F_1 + C_2 \cdot F_2}{F_1 + F_2},$$

\bar{C} az elegyített oldat koncentrációja

C_1 és C_2 az 1. és 2. oldat koncentrációja

F_1 és F_2 a választott elúciós magassághoz tartozó betétfelületek a kamrákban

\bar{C} változása az alábbi képletből adódik

$$\bar{C} = \frac{C_1 F_1 dx_1 + C_2 F_2 dx_2}{F_1 dx_2 + F_2 dx_2},$$

ahol dx_1 és dx_2 az oldatok szintjének változását jelenti. Mivel a két oldat hidrosztatikus egyensúlyban van, ezért sűrűségüket is figyelembe kell venni:

$$d_1 \cdot x_1 = d_2 \cdot x_2,$$

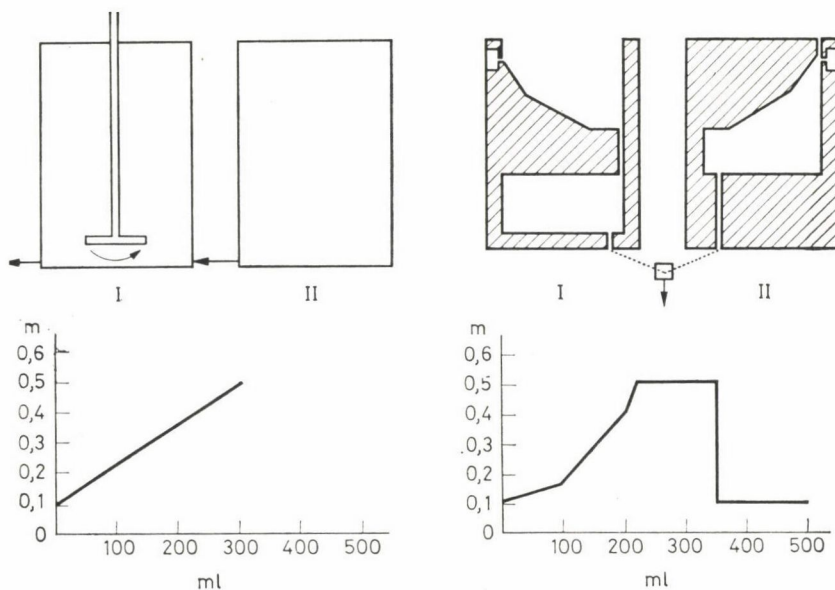
d_1 és d_2 = az 1. és 2. oldat sűrűsége,

x_1 és x_2 = az 1. és 2. oldat szintje a kamrákban.

Ebből következik:

$$d_1 \cdot dx_1 = d_2 dx_2 \text{ vagy}$$

$$\bar{C} = \frac{C_1 F_1 \cdot d_2 + C_2 F_2 \cdot d_1}{F_1 \cdot d_2 + F_2 \cdot d_1}.$$

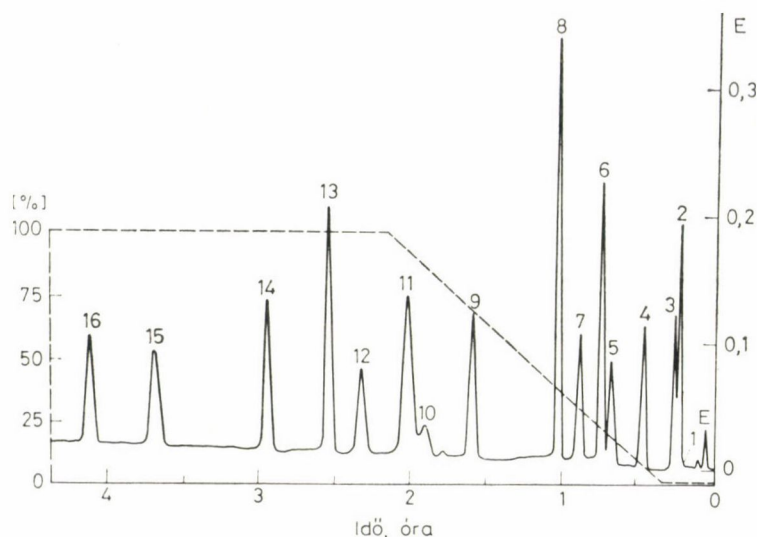


6. ábra. Belső és külső grádienseveréssel nyert grádienslefutás összehasonlítása

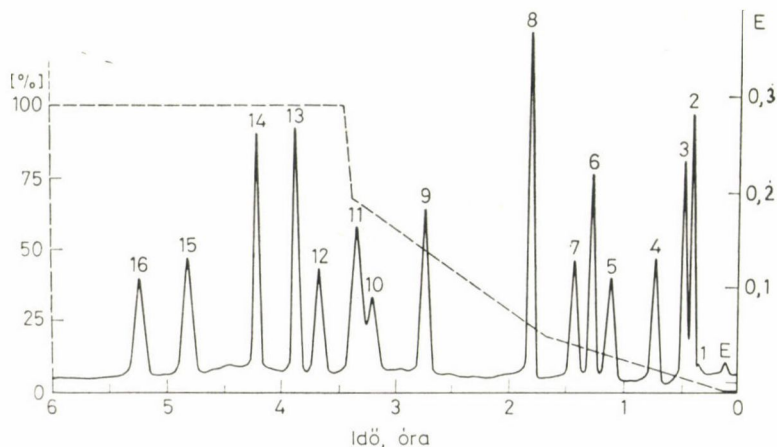
A 6. ábra egy belső keverésű, lineáris grádienseverőt és egy külső keverésű, lineáris grádienseverőt és egy külső keverésű, nem lineáris grádienseverőt mutat be. Az utóbbi automatikusan elvégzi a grádiens lefutás után az oszlop ekvilibrálását is és az itt tárgyalt cukoranalizátoroknál használható.

A reprodukálhatóságot túlfolyó-csatlakozók biztosítják, azzal, hogy a kiinduló nívót rögzítik. Ez a rendszer olcsó alternatívájú az elektromechanikus vagy elektronikus grádiensképzőnek és az alábbi előnyökkel bír: 1. Komplikált grádienslefutások biztosításához is csak két puffert szükséges; 2. a grádienslefutás reprodukálható; 3. a regeneráló és egyensúlyozási lépés automatizálható; 4. a rendszert nem szükséges minden kromatogram után megtisztítani, mivel a pufferek csak a keverőblokkban érintkeznek egymással.

Míg a lineáris grádienseknél csak egy nem teljes elválasztással vagy nagy csúcshévedéssel kell számolni, addig nem lineáris grádienssel jó feloldású, éles csúcsokat lehet kapni és a kromatogramot rövidebb idő alatt lehet elkészíteni. A 7. ábra egy ilyen grádiens kromatogramot mutat be, egy 16 kompo-



7. ábra. Egy 16 komponenst tartalmazó standard cukorkeverék kromatogramja. Oszlop: $0,6 \times 28$ cm, DA—X4 ($20 \pm 5 \mu$), oszlophőfok 55°C , borátpuffer: $0,1$ m/pH $8,0-0,5$ m/pH $10,0$; átfolyás: 1 ml/min, írószerkezet érzékenysége: $0,5$ EE, az oszlopra adagolt mennyiség: 40 nmól monoszacharid és 20 nmól diszacharid. 1: 2-dezoxi-ribóz, 2: szacharóz, 3: traktalóz, 4: cellobióz, 5: maltóz, 6: ramnóz, 7: laktóz, 8: ribóz, 9: mannóz, 10: fruktóz, 11: arabinóz, 12: galaktóz, 13: xilóz, 14: glükóz, 15: genctiobióz, 16: melibióz



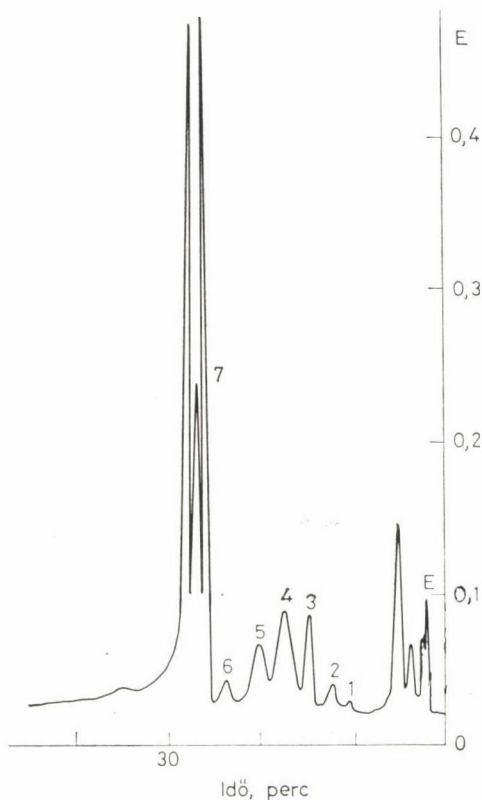
8. ábra. Egy 16 komponenst tartalmazó standard cukorkeverék kromatogramja. — Oszlop: $0,6 \times 19$ cm, DA—X 4F ($11 \pm 1 \mu$), oszlophőfok 60°C , borátpuffer: $0,07$ m/pH $8,0-0,6$ m/pH $10,0$; átfolyás 1 ml/min, írószerkezet érzékenysége: $0,5$ EE, az oszlopra adagolt mennyiség: 20 nmól monoszacharid és 10 nmól diszacharid. Cukrok számozása mint a 7. ábrán

nensű alapoldatból, amelyet $0,6 \times 28$ cm hosszú, DA—X4 gyantával töltött ($20 \pm 5 \mu$) oszlopon nyerünk. Az oszlopmagasság optimalizálása a folytonos grádiensképzés esetén a gyanta magasság változtatásával kapott kromatogramok kiértékelésével oldható meg.

Gyorsabb elválasztás jobb feloldással és élesebb csúcsokkal azonos kémiai és fizikai tulajdonságú, de kisebb szemcsenagyságú ioncserélőkön ($11 \pm 1 \mu$) érhető el.

A 8. ábra a 7. ábrával azonos összetételű teszt kromatogramot mutat be, $11 \pm 1 \mu$ szemcseméretű gyantán. Finomabb szemcséjű gyanta optimalizált grádiensét a kromatogramba berajzoltuk. Az oszlop magassága 19 cm-re volt rövidíthető anélkül, hogy a feloldás csökkenne.

Rövidebb és kisebb átmérőjű oszlopok alkalmazásával, izokratikus elúcióval, speciális elválasztási problémák gyakran gyorsabban oldhatók meg. A 9. ábra izokratikus elválasztást mutat be egy $100 \mu\text{l}$ emberi cerebrospinalis liquorral végzett esetben. Az oszlop $0,4 \times 8$ cm méretű.



9. ábra. $100 \mu\text{l}$ emberi liquor cerebrospinalis izokratikus szétválasztása. — Oszlop: $0,4 \times 8$ cm, DA—X 4F ($11 \pm 1 \mu$), oszlop hőmérséklete 60°C , borátpuffer: $0,4 \text{ m/pH } 9,3$; átfolyás: $1,3 \text{ ml/min}$, írószerkezet érzékenysége: $0,5 \text{ EE}$. — 1: rannóz, 2: ismeretlen, 3: mannóz, 4: fruktóz, 5: galaktóz, 6: xilóz, illetve szorbóz, 7: glükóz

A fent leírt grádienskeverőknek azonban az a hátránya, hogy az automatikus mintaadagoló alkalmazása technikailag túl körülményes, mert minden mintaadagoláskor külön grádienskeverő edény vagy utántöltő automatika alkalmazása szükséges.

Az elektromos szelepekkel irányított, lépcsőzetes elúció nemcsak az automatizálhatóság minden követelményét kielégíti, hanem különféle pufferrendszerek kombinálását is lehetővé teszi. A variálhatóság mértékét csak a lehetséges lépések száma korlátozza.

A 10. ábra egy olyan kromatogramot mutat be, amely egy $0,6 \times 19$ cm oszlop (DA—X 4F) alkalmazásával képcsőzetes elúcióval kapható.

5. Detektálás

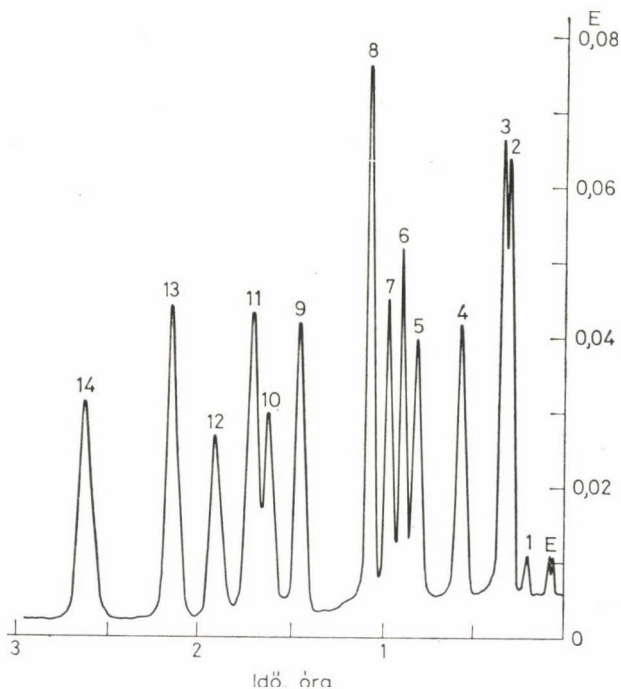
Mivel a szénhidrátokban nincsenek olyan kromoforcsoportok, amelyek a kereskedelemben kapható fotométerekkel mérhetők volnának, ezért ezeket színesekké kell átalaktani. A leggyakrabban alkalmazott színreakciók alapja a monoszacharidok redukáló képessége, továbbá furánszarmazékokká átalakítása erős savval, végül oxidatív lebontásuk perjósavval vagy krómsavval. A legalkalmasabb reagens az 1% orcint tartalmazó kénsavoldat. Ez megfelelően érzékeny és hetekig változatlanul eltartható. Ehhez a festési eljárásához (a Biotronik-cég által gyártott) átfolyó fotométer a legalkalmasabb. A beállítható extinkciós tartomány 420 nm hullámhosszon van. A szín optimális és jól reprodukálható.

Az értékek nagyon érzékenyek az alábbi eluátkeverékek mellett: a reagens 1—1,1, a reakcióidő 3—4 perc. A reakcióspirálok éppen úgy vannak megadva, hogy a reakcióidő 3,5—4 perc legyen.

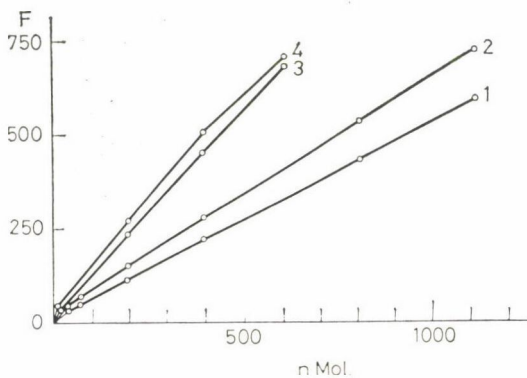
A 11. ábra az egyes cukrok színreakciójának koncentráció függését mutatja be. Az elválasztás után a meghatározás a reakcióspirállal ($0,7 \text{ mm} \times 19 \text{ cm}$) a megadott 3,5 perc reakcióidő alatt történik.

6. Vegyszerek és oszloptöltő anyagok

A teszt-kísérletekhez a Merck gyár (Darmstadt, NSZK) szénhidrátjait használtuk. Eluálószerként $0,1$ — $0,6$ m bórsavoldatot alkalmaztunk, amelyet tömény nátronlúggal megfelelő pH-értékre ($8,0$ — $10,0$) állítottunk be. Regeneráló pufferként egy 10%-os káliumtetraborát oldatot használtunk. Az elválasztó gyantát a Durrum Chem. Comp. Palo Alto USA adta. Ezek a 4% keresztkötésű polisztirol-divinilbenzol-ioncserélő gyanták, kvaterner ammóniumbázisokkal (DA—X4, $20 \pm 5 \mu$, DA—X 4F, $11 \pm 1 \mu$). Reagensül 0,1%-os tömény kénsav-orcint oldatot használtunk.



10. ábra. Egy 14 komponenst tartalmazó standard cukorkeverék kromatogramja. — Oszlop: $0,6 \times 19$ cm, DA—X 4F ($11 \pm 1 \mu$), oszlop hőmérséklete 60°C , borátpuffer (lépcsős elúció). A 0,1: m/pH 8,0 (15 min), B: 0,2 m/pH 8,7 (30 min), C: 0,4 m/pH 9,3 (135 min); átfolyás: 1 ml/min, írószerkezet érzékenysége: 0,1 EE; az oszlopra adagolt mennyiség: 10 nmol monoszacharid és 5 nmol diszacharid. — Cukrok számozása mint a 7. ábrán



11. ábra. Egyes cukrok orcin-kénsav-színreakciójának koncentrációfüggése. — 1: glükóz, 2: mannóz, 3: laktóz, 4: geucibióz. F: relatív területességek. Az érzékenységi határ, cukortól függően, 0,1—0,2 nmól között fekszik. A csúcsok kvantitatív kiértékelésének variációs koefficiense átlagosan 2—3% között mozog

Összefoglalás

Tárgyalják a szénhidrátok korszerű elválasztási és azonosítási módszereit. A bórsavval átitatott szorbensekkel vagy bórsavtartalmú oldószerekkel végzett vékonyréteges kromatográfia ígéretes eredményeket mutatott az elválasztásnál egyszerűbb esetekben, bonyolultabb keverékek elválasztása azonban nem volt kielégítő. A meghatározás pontossága szintén nem elégíti ki az alkalmazások követelményeit. A gázkromatográfiás-tömegspektroszkópiás (GC—MS) eljárás jobban megfelel a célnak. Kimutatják, hogy a cukrok trifluor-acetilezésének alkalmazása jobb, mint a trimetil-szililezés vagy permetilezés, mert ha trifluor-acetilézést alkalmaznak, akkor piranóz és furanóz típusú cukrok elválaszthatók és azonosíthatók. Sajnos azonban ennek az eljárásnak korlátozott az alkalmazhatósága bonyolult szénhidrát-keverékek közvetlen vizsgálatára. Erre a célra a nagyteljesítményű folyadék kromatográfiát (HPLC) találták előnyösnek. Leírják 16 mono- és diszacharid keverékének elválasztását ioncserélő gyantákkal és egy gradiens (lépcsőzetes) elúciós rendszerrel. Az alkotórészeket az orcin-kénsav reakció során képződő szín folyamatos fotometriás mérése útján mutatják ki és határozzák meg mennyiségileg. Ez az eljárás rendkívül érzékeny, pl. hétféle cukor volt azonosítható és mennyiségileg meghatározható 100 μ l cerebrospinalis folyadékban.

Summary

Modern methods of separation and identification of carbohydrates are discussed. Thin layer chromatography on boric acid impregnated sorbents or boric acid containing solvents show promising results for separation in simpler cases but in case of complicated mixtures the separation is not satisfactory. The accuracy of quantitation is also unsatisfactory for demanding applications.

Gaschromatography — mass spectroscopy (GC—MS) techniques are better for the purpose. It is shown that the use of trifluoro-acetylation of sugars is better than trimethyl-silylation or permethylation, because if trifluoroacetylation is used, pyranose and furanose type sugars can be separated and identified. Unfortunately the use of this method for the direct investigation of complex carbohydrate mixtures is limited. For this purpose High Performance Liquid Chromatography (HPLC) was found to be advantageous. Using ion exchange resins and a gradient elution system mixtures of 16 mono and di saccharides were successfully analyzed. An instrument built for this purpose is described. Detection and quantitation of the components is done by continuous photometric measurement of the colour produced in the orcinol-sulphuric acid reaction. The method is very sensitive, e.g. 7 sugars could be identified and quantitated in 100 μ l cerebro-spinal liquor.

IRODALOM

1. CONSDEN, R., GORDON, A. H., MARTIN, A. J. P.: *Biochem. J.* 38, 244 (1944).
2. CRAMER, F.: *Angew. Chem.* 62, 73 (1950).
3. STAHL, E.: *Dünnschichtchromatographie*, Springer Verlag, Berlin (1967).
4. STAHL, E., KALTENBACH, U.: *J. Chromatogr.* 5, 351 (1961).
5. JACIN, H., MISHKIN, A. R.: *J. Chromatogr.* 18, 170 (1965).
6. PATUSKA, R.: *Z. Anal. Chem.* 179, 427 (1961).
7. SCHWENIGER, J. A.: *J. Chromatogr.* 9, 374 (1972).
8. BOURNE, E. J., LEES, E. M., WEIGEL, H.: *J. Chromatogr.* 11, 253 (1963).
9. WITSCH, H. G.: *Dissertation*, Univ. Tübingen (1961).
10. SWEELY, C. C., BEUTLEY, R., MAKITA, M., WELLES, W. W.: *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2497 (1963).
11. BAYER, E., WIDDER, R.: *Liebigs Ann. Chem.* 686, 197 (1965).
12. BAYER, E., WIDDER, R.: *Liebigs Ann. Chem.* 686, 197 (1965).
13. BIEMANN, K., DEJONGH, D. C., SCHNOES, K. H.: *J. Am. Chem. Soc.* 85, 1763 (1963).
14. HEYNS, K., GRÜTZMACHER, H. F., SCHARMANN, H., MÜLLER, D.: *Fortschr. Chem. Forsch.* 5, 448 (1966).
15. DEJONGH, D. C., RADFORD, T., HRIBAR, J. D., HANNESIAN, S., BIBAR, M., DAWSON, D., SWEELY, C. C.: *J. Am. Chem. Soc.* 91, 1728 (1969).
16. VILKAS, M. HIU-I-JAN, BOUSSAC, G., BONNARD, M. C.: *Tetrahedron Lett.* 1966, 1441.
17. BAUER, H.: *Dissertation*, Univ. Tübingen, 1975.

18. KÖNIG, W. A., BAUER, H., VOELTER, W., BAYER, E.: *Chem. Ber.* 106, 1905 (1973).
19. WHISTLER, R. L., DURSO, D. F.: *J. Am. Chem. Soc.* 72, 677 (1950).
20. MCNEELY, H. W., BINEY, W. W., WOLFRAM, M. L.: *J. Am. Chem. Soc.* 67, 527 (1945).
21. HOUGH, L., JONES, J. K. N., WADMAN, W. A.: *J. Chem. Soc.* 1949, 2511.
22. ARWIDI, B., SAMUELSON, O.: *Svensk. Kem. Tidskr.* 772, 84 (1965).
23. ROSEMAN, S., ABELES, R. H., DORMAN, A.: *Arch. Biochem. Biophys.* 36, 232 (1952).
24. KHYM, J. Y., ILL, L. P.: *J. Am. Chem. Soc.* 74, 2090 (1952).
25. KESLER, R. B.: *Analyt. Chem.* 39, 1416 (1967).
26. High Performance Liquid Chromatography, Merck, E. Darmstadt, FRG. 76—4.
27. BOESEKEN, J.: *Rec. Trav. Chim.* 59, 1073 (1940).
28. FOSTER, A. B.: *ADVAN. Carbohydrate Chem.* 12, 86 (1957).
29. ANGYAL, S. J.: *Angew. Chem.* 81, 172 (1969).
30. JOLLEY, R. L., PITT, W. W., SCOTT, C. D.: *Anal. Biochem.* 28, 300 (1969).
31. CHILCOTE, D. D., SCOTT, C. D., PITTJER, W. W.: *J. CHROMATOGR.* 75, 175 (1973).

Fordította:

B. GYÓRI ADRIENNE

SZERKEZETI VÁLTOZÁSOK A SZUBSZTITUENS HATÁSÁRA A BENZOLSZÁRMAZÉKOKBAN*

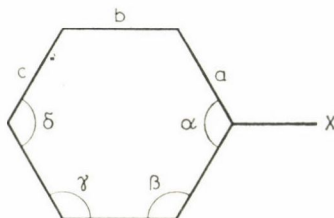
ALDO DOMENICANO

(Istituto di Chimica Farmaceutica e Tossicologica, Università di Roma; Laboratorio di
Strutturistica Chimica „G. Giacomello” del C. N. R., Monterotondo Stazione, Italia)

Érkezett 1978. május 5-én

Bevezetés

Már régen felismerték, hogy a helyettesített benzolszármazékokban a benzolgyűrű szén-atomvázának szabályos hexagonális geometriája torzult. Az esetek többségében a szubsztituens hatására a gyűrű szimmetriája D_{6h} helyett C_{2v} . A szimmetria tovább csökkenhet olyan szubsztituensek hatására, amelyek geometriája az axiális szimmetriájától jelentősen eltérő. Ilyen szubsztituens például a metoxicsoport, amelynek hatására a gyűrű geometriája C_s szimmetriájú.



1. ábra. A C—C—C szögek és C—C kötések jelölése monoszubsztituált benzolszármazékokban C_{2v} szimmetria feltételezésével

A gyűrű geometriájában a legjelentősebb változás az 1. ábrán jelzett α kötés hosszában és az α és β kötésszögben jelentkezik. σ -elektronsűrűséget elvonó szubsztituens esetében ezek a változások a következők:

- (i) A gyűrűn belüli α szög 120° -nál néhány fokkal nagyobb lesz;
- (ii) A két szomszédos β szög valamivel csökken;
- (iii) Az a kötés a b kötéshez képest valamelyest rövidebbé válik (a rövidülés $0,01$ — $0,02$ Å körüli).

A többi gyűrűn belüli szög (γ és δ) alig változik meg. σ -elektronsűrűséget küldő szubsztituens hatására természetesen ellenkező előjelű változások figyelhetők meg a gyűrű geometriájában.

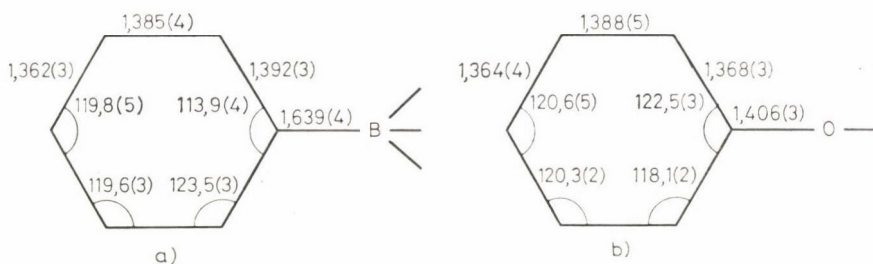
*Az MTA Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottsága 1977. december 22-i ülésén elhangzott előadás nyomán.

A korszerű technikájú szerkezetanalízisek eredményeként a benzolszármazékok molekulageometriájáról nagy mennyiségű ismeretanyag halmozódott fel az elmúlt évek során. A jelen előadásban az összegyűlt adatok elemzése nyomán levont néhány általános szerkezeti kémiai következtetésről számolok be [1–5].

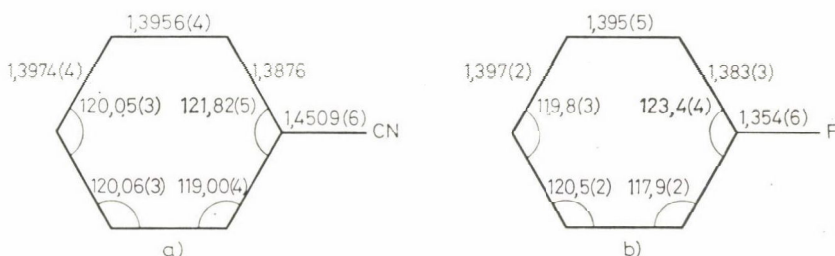
A benzolgyűrű deformációja konjugáció nélküli funkciós csoportok hatására

σ -kötésű, lényegében konjugáció nélküli szubsztituensre néhány példát a 2. és 3. ábra mutat be. A 2. ábra két szerkezetét röntgendiffrakciós vizsgálattal határozták meg. Az itt szereplő kötéshosszak és kötésszögek mindegyike több, krisztallográfiailag független benzolgyűrűre vonatkozó adat átlagértéke. A 3. ábra két szerkezete mikrohullámú spektroszkópiával meghatározott ún. „helyettesítéses” (r_s) szerkezet.

A 2. ábrán bemutatott szerkezetekben feltűnő a szubsztituenstől legtávolabbi C—C kötések rövideége. Ez a jelenség azonban nagyjából mütér-



2. ábra. A benzolgyűrű geometriai paramétereit két kristályos fázisú monoszubsztituált benzolszármazékban röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározás eredményeként, a [7], b [8]. A kötéshosszakat Å-ben, a szögeket fokban adtuk meg



3. ábra. A benzolgyűrű geometriai paramétereit két gázfázisú monoszubsztituált benzolszármazékban mikrohullámú spektroszkópiai vizsgálat eredményeként, a [9], b [10]. A kötéshosszakat Å-ben, a szögeket fokban adtuk meg

mék, ami a kristályban a molekulák mozgásának következménye. Ez a mozgás természetesen a periférikus atomok helyzetére van a legnagyobb hatással. Ez a hatás azonban nem korlátozódik ezekre a kötésekre. Igazán megbízható korrekcióra azonban nincs lehetőség, ehelyett célszerű a mozgást csökkenteni és a röntgendiffrakciós kísérleteket a cseppfolyós nitrogén hőmérsékletén végezni. Mivel a benzolszármazékokra jelenleg rendelkezésre álló röntgendiffrakciós adatok nagy része szobahőmérsékletű mintán végzett kísérletekből származik, a helyettesítésnek a C—C kötésekre gyakorolt hatását, sajnos, nem tudjuk részletesen tanulmányozni. Erre majd csak akkor kerülhet sor, amikor elegendő alacsony hőmérsékletű röntgendiffrakciós adat áll majd rendelkezésre. Szerencsére azonban a molekulamozgások sokkal kevésbé befolyásolják a kötésszögeket, mint a kötéhosszakat. Így a kötésszögeket már most is nagyobb reménnyel tanulmányozhatjuk [6], még ha szobahőmérsékletű kísérletekből származnak is. Ezt a megállapítást alátámasztják azok az eredmények, amelyek ugyanannak a vegyületnek két különböző hőmérsékleten végzett vizsgálatából származnak.

A 2. és 3. ábra példái azt sugallják, hogy a helyettesítés hatására a benzolgyűrűnek csak a szubsztituenshez közelebbi fele változik meg érzékelhetően. Ennek megfelelően egy *para*-helyzetű második szubsztituens bevezetése várhatóan nem változtatja meg a gyűrű szemben levő felének a kötésszögeit. A *para*-diszubsztituált származékokra vonatkozó szerkezeti adatok mind alátámasztják azt a közelítő szabályt, amely szerint a *para*-helyzetű helyettesítés nem változtatja meg az eredeti szubsztituens hatására kialakult α szöget. Ez a megállapítás konjugáció nélküli szubsztituensekre vonatkozik. Konjugált kölcsönhatások ettől jelentősen eltérő helyzetet alakíthatnak ki.

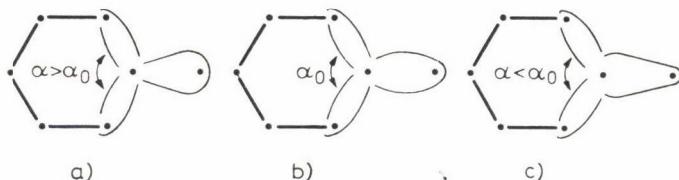
A gyűrűdeformációk eredete

A benzolgyűrűnek a helyettesítés hatására bekövetkező deformációit könnyen értelmezhetjük hibridizációs hatásokkal vagy a vegyérték-héj elektropár taszításokkal.

A hibridizációs elképzeléseket alkalmazva azt mondhatjuk, hogy az elektronsűrűség eltolódását a gyűrűről a σ -elektronsűrűséget vonzó funkciós csoport felé a leghatékonyabban az segíti elő, hogy a funkciós csoporthoz kapcsolódó szénatomnak az előbbi irányába mutató σ -kötésű pályájában megnő a p jelleg [10, 11]. Ezzel együtt természetesen csökken a szénatom másik két hibridpályájának p jellege, ennek következtében pedig (i) a gyűrűn belüli α szög megnő; (ii) a szomszédos a kötések rövidebbé válnak. Az elektronsűrűség hatására mindennek az ellenkezője történik. A gyűrűn belüli szögek megváltozása az előbbieket folyamánja annak megfelelően, hogy a gyűrű síkbeli maradjon.

A modell javítható a szubsztituens és a gyűrű közötti konjugáció hatásának figyelembevételével. A szénatom és az X szubsztituens közötti konjugáció hatására a C—X kötés rövidebb lesz a konjugációnak megfelelő mértékben. Mivel a szénatom kovalens rádiusza a kötőpálya s jellegének növekedésével csökken, ésszerű azt is feltételezni, hogy a C—X kötésnek a konjugáció következtében jelentkező rövidülése együttjár azzal, hogy a szénatomnak az X-szel σ -kötést létesítő hibridpályájában nő az s jelleg. Ezzel együtt szükségszerűen nő a szénatom másik két hibridpályájának p jellege. Végeredményben tehát az α szög kisebb lesz, az a kötések pedig hosszabbak lesznek.

A benzolgyűrű deformációját értelmezhetjük a GILLESPIE és NYHOLM [12] által kifejlesztett vegyérték-héj elektronpár taszítási modellel is. Ez a modell a központi atom sztereokémiájának értelmezésében a központi atom vegyérték-héjában levő elektronpárok taszítási kölcsönhatásait hangsúlyozza. A vegyérték-héj elektronpár taszítási modellt a helyettesített benzolszarmazékok szerkezeti változásaira alkalmazva [1] nemcsak hatékony, hanem egyúttal igen szemléletes magyarázathoz jutunk elsősorban a kötésszögek változásaira.



4. ábra. A vegyérték-héj elektronpár taszítások hatása a monoszubsztituált benzolszarmazékok α kötésszögére. A szubsztituens és a gyűrű közötti kötetést σ -kötésnek tekintjük (a) σ -elektronsűrűséget elvonó szubsztituens (b) a gyűrűvel azonos elektronegativitású szubsztituens (c) σ -elektronsűrűséget küldő szubsztituens

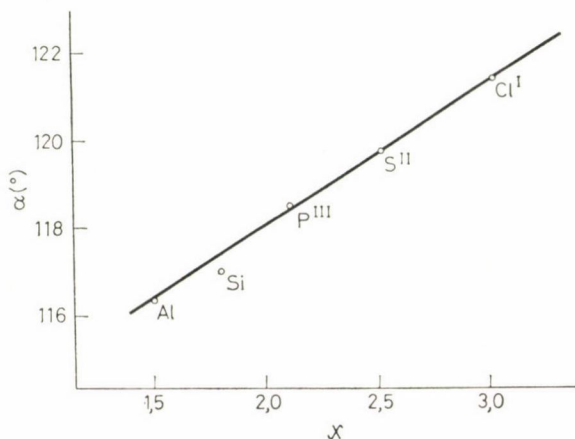
Ha az X szubsztituens és a gyűrű közötti kötés főleg σ jellegű, akkor a vegyérték-héj elektronpár taszítási modell szerint összefüggés van az α szög megváltozása és az X szubsztituens elektronegativitása között. A σ -elektronsűrűséget elvonó szubsztituens polarizálja a lokalizált C—X σ -kötés molekulapályát oly módon, hogy az kisebb teret foglal el a szénatom vegyérték-héjában, és így kölcsönhatása a két szomszédos C—C σ -kötő elektronpárral csökken (4a. ábra). Ez pedig lehetővé teszi az α szög valamelyes kinyílását ahhoz az α_0 szöghöz képest, amely akkor alakulna ki, ha a gyűrűhöz a gyűrűvel azonos elektronegativitású szubsztituens kapcsolódna (4b. ábra). Hangsúlyozni kell, hogy α_0 különbözhet 120° -tól, hiszen a σ -kötés elektronpár térbeli elhelyezkedése nem feltétlenül azonos a C—X és C—H kötés esetében. A σ -elektronsűrűséget küldő szubsztituens hatására természetesen a fentiekben leírtakkal éppen ellentétes irányú változásokat várhatunk (4c. ábra).

Ha a szubsztituens a gyűrűvel konjugált kötésrendszert alakít ki, akkor a C—X kötés környezetében a kötő elektronok sűrűségeloszlása a következő változásokon megy keresztül: (i) a σ -kötés mentén π -elektronsűrűség épül ki a molekulasík alatt és felett, (ii) a σ -kötő molekulapályában megnő az elektronsűrűség az atomtávolság rövidülése következtében. Mindkét hatás olyan irányú, hogy növeli a C—X és a C—C kötések elektronfelhője közötti kölcsönhatást, ami azzal jár, hogy az α szög csökken egy olyan α_0 -hoz képest, amelyet abban az esetben várhatnánk, amikor a szubsztituens ugyanaz lenne, de nem lenne konjugáció. Megint csak megjegyezzük, hogy α_0 általános esetben nem 120° . A konjugáció erősödésével az α és α_0 közötti különbség is nő.

A kötésszög és a szubsztituens elektronegativitása

Az eddigiekből következik, hogy az α szög és a szubsztituens elektronegativitása között korreláció van. Ez a korreláció jól kezelhető, ha a szubsztituens és a gyűrű között nincs konjugáció, és ha az *ipszo* szénatomhoz közvetlenül kapcsolódó atomok a Periódusos-rendszer ugyanazon periódusához tartoznak. Ez utóbbi feltétel szükségessége könnyen belátható, ha csak arra gondolunk, hogy például X és Y szubsztituens azonos elektronegativitású, de különböző periódusba tartozik és így különböző nagyságú kovalens rádiusza van. Ennek megfelelően a C—X és C—Y kötés σ -kötő elektronpárja különböző térigényű és így a benzolgyűrűben különböző deformációkat okoz.

Az α szög és a szubsztituens elektronegativitása között valóban nagyon jó korrelációt állapítottak meg a harmadik periódusba tartozó elemek fenilszármazékaiban, amelyekben a szubsztituens és a gyűrű között feltételezhetően nagyon csekély konjugáció alakul ki.



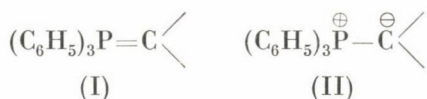
5. ábra. Az α szög és a Pauling-féle χ elektronegativitás összefüggése a harmadik periódus elemeinek fenilszármazékaiban

A legjobbnak tekintett szerkezeti adatokat átlagolva az alumínium, szilícium, háromértékű foszfor, kétértékű kén és az egyértékű klór fenilszárma-
zékaira vonatkozóan (a figyelembe vett adatok száma 2 és 18 között változik),
az α kötőszög és a PAULING-féle χ elektronegativitás között az 5. ábrán
bemutatott, egyenessel leírható korreláció áll fenn. A súlyozott legkisebb
négyzetes egyenes egyenlete

$$\alpha = 3,33\chi + 111,4. \quad (1)$$

Ez az egyenlet jól felhasználható a harmadik periódusba tartozó elemek
elektronegativitásának kiszámítására rokon vegyületekben, ha feltételezzük,
hogy a szubsztituens elektronegativitása az α szöget befolyásoló egyetlen ténye-
ző. Az elektronegativitás még egyetlen molekula szerkezetének ismeretében is
meghatározható, ha a szerkezeti adatok valóban kiváló minőségűek. Előnyös,
ha a szóban forgó molekula két vagy több krisztallográfiaileg független, de
kémiaileg egyenértékű fenilsoportot tartalmaz. Ez ugyanis lehetővé teszi a
pontosság ellenőrzését. Az elektronegativitás ily módon történő meghatározásá-
sának azért is van jelentősége, mivel elvben az adott elem elektronegativitása a
különböző vegyületekben más és más. Az alábbiakban néhány idevonatkozó
példát tárgyalunk.

Az (1) egyenletet alkalmaztuk fenilfoszfónium kationt tartalmazó sók
adataira. Ezekben a vegyületekben a foszfor elektronegativitására 2,5 adódott.
Itt a foszfor formálisan pozitív töltése az elektronegativitás növekedését vonja
maga után. A fenilfoszfónium-ilidekben, amelyek szerkezetét az (I) és (II)
forma



közöttivel jellemezhetjük legjobban, a foszfor elektronegativitását 2,5-nél
kisebnek, de a PAULING-féle 2,1-nél nagyobbak várjuk. Néhány fenil-
foszfónium-ilidre vonatkozó α szög középértékének megfelelően valóban $\chi = 2,4$
adódott [2].

Ph_3PX általános képletű molekulákra sok igen pontos kristályos fázisú
szerkezeti adat áll rendelkezésre. Itt X lehet egyetlen atom vagy atomcsoport
is. Ide tartoznak például a trifenilfoszfin-fémkomplexek, trifenilfoszfónium-sók
és ilidek. Ezekben a vegyületekben az α szög változásai jól tükrözik a központi
foszforatom részleges töltésének változásait [4], így a geometriai adatok fel-
használhatók a részleges töltés becslésére. Az α szög még arra is érzékenyen
reagál, ha a trifenilfoszfin-fémkomplexekben megváltozik a foszfor σ -donor és
 π -akceptor tulajdonságainak mérlege és ennek megfelelően a foszfor elektro-
negativitása is.

Már említettük a harmadik periódusba tartozó elemek fenilszármazékai-ban megfigyelt összefüggéseket a kötősszög és szubsztituens elektronegativitás között. Hasonló összefüggések várhatók más periódusba tartozó elemek fenilszármazékai-ban is. A második periódus esetében azonban a helyettesítés hatására fellépő gyűrűdeformációt a konjugáció is befolyásolja. Továbbá a második periódus elemeinek az elektronegativitása különösen érzékenyen változik a hibridizációs állapot és a részleges töltés megváltozásával (vö. [13]). Így a korrelációs görbék meghatározásához különös gonddal kell a jellemző molekulákat kiválasztani [5].

Szubsztituens-hatások és a gyűrű deformációja

A különböző szerves kémiai funkciós csoportok szubsztituens hatásának tanulmányozására a benzolgyűrű geometriai változásai rendkívül alkalmasak és ennek megfelelően kezdeményeztük a benzolszármazékok rendszeres szerkezetanalízisét [3]. Mind szilárd fázisban [14], mind pedig gázfázisban [15] kiterjedt kísérleti munka van folyamatban a szerkezeti információ kiterjesztése és pontosítása céljából.

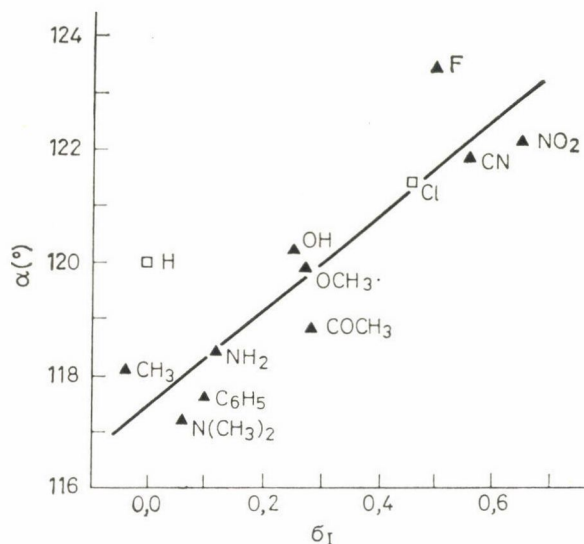
Természetesen az α szög a legalkalmasabb paraméter a különböző szubsztituensek hatásának tanulmányozására. Ez a szög viszonylag tág határok között ($114-125^\circ$) változik. Jelenlegi ismereteink szerint néhány fontosabb funkciós csoporthoz az 1. táblázatban feltüntetett érték tartozik [3]. Mivel csak kevés egyszerű monoszubsztituált benzolszármazékra állnak rendelkezésre nagy pontosságú adatok, az 1. táblázat szögeinek nagy részét *para*-diszubsztituált származékok pontos adatainak átlagolásával kaptuk.

Az adatok azt is jelzik, hogy a szubsztituens σ -elektronsűrűséget elvonó vagy küldő jellegének nagyobb hatása van az α szög megváltozására, mint annak, hogy milyen mértékben képes a gyűrűvel π -elektronsűrűséget megosztani. Az 1. táblázatban elsőként szereplő $-B(C_6H_5)_3^\ominus$ csoport ($\alpha = 114,1^\circ$) központi atomja kis elektronegativitású, és ezt a negatív töltés még tovább csökkenti. Az utolsóként szereplő $-\overset{\oplus}{N}\equiv N$ csoportot ($\alpha = 124,9^\circ$) pedig a legerőteljesebb σ -elektronsűrűséget elvonó funkciós csoportként tartják számon. A mezomer kölcsönhatások jelentőségét láthatjuk viszont a legerősebb π -donor $-N(CH_3)_2$ esetében ($\alpha = 117,2^\circ$).

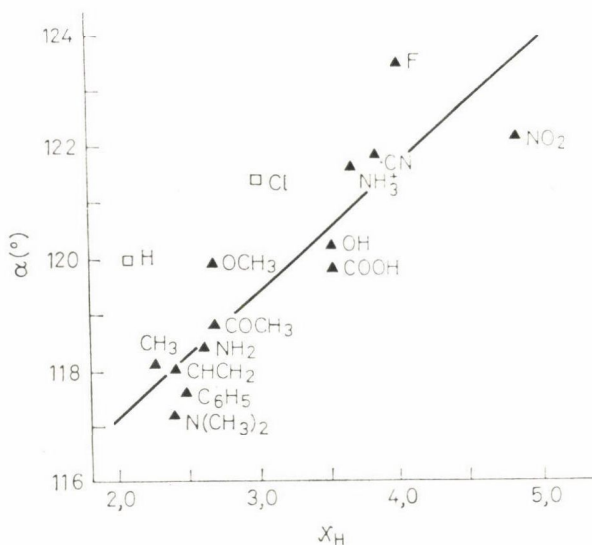
A $-C_6H_5$, $-CH=CH_2$ és $-CH_3$ csoporthoz tartozó α szögek ($117,6^\circ$, $118,0^\circ$ és $118,1^\circ$ az előbbi sorrendnek megfelelően) azt jelzik, hogy a második periódusba tartozó szubsztituensek kezdő α -értéke* nem 120° , hanem $117,5-118,0^\circ$ körüli**. Úgy tűnik, hogy a hidrogénatomnak szénnel történő helyette-

* Tehát az az α szög, amely a gyűrűvel azonos elektronegativitású szubsztituens esetén várható.

** A harmadik periódus megfelelő kezdőértéke $119,7^\circ$, amint azt az 5. ábra görbájéből $\chi = 2,5$ -nél történő interpolációval kapjuk.



6. ábra. Az α szög és a Taft-féle σ_I indukciós paraméter összefüggése „második periódusú” funkciós csoportok esetében



7. ábra. Az α szög és Huheey-féle csoport-elektronegativitások összefüggése „második periódusú” funkciós csoportok esetében

sítése már önmagában is azért vezet az α szög 2,0–2,5°-os csökkenésére, mert az *ipso* szénatom vegyértékében a C–C kötés σ -kötő elektronpárjának nagyobb térbeli igénye van, mint a C–H kötésének.

A σ -hatások nagyobb jelentősége a π -hatásokkal szemben az α szög kialakításában, összhangban van az α szög és a TAFT-féle σ_1 indukciós paraméter között (6. ábra) [16], valamint az α szög és a HUHEEY-féle χ_H csoport-elektronegativitások között (7. ábra) [13, 17] megfigyelt összefüggésekkel. A pontok nagy szórása mindkét ábrán természetesen nem meglepő az alkalmazott feltételezéseket és elhanyagolásokat tekintve.

Összefoglalás

A benzolmolekula egyik hidrogénatomjának valamilyen funkciócsoporttal történő helyettesítése észrevehetően megváltoztatja a gyűrű geometriáját jellemző kötéshosszakat és kötésszögeket. A benzolszármazékokra vonatkozó szerkezeti adatok többsége szobahőmérsékletű minták röntgendiffrakciós vizsgálatából származik, és ezek az adatok a szilárd fázisban fellépő hőmozgás okozta szisztematikus hibák miatt nem alkalmasak a kötéshossz-változások részletes vizsgálatára. Alkalmasnak bizonyultak viszont annak tanulmányozására, hogy a helyettesítés hogyan befolyásolja a gyűrű kötésszögeit. A gyűrű geometriája, elsősorban pedig az *ipso* szénatomnál levő α szög különböző szubsztituensek hatására bekövetkező megváltozása jól értelmezhető akár hibridizációs hatásokkal, akár pedig vegyérték-héj elektronpár tasztításokkal. A szubsztituens σ -elektron elvonó vagy küldő jellege az α szög alakulása szempontjából fontosabb tulajdonság mint az a képessége, hogy a gyűrűvel közös π -elektron-rendszert alakít ki. A harmadik periódusba tartozó szubsztituensek elektronegativitása és az α szög közötti lineáris összefüggést állapítottak meg. Ennek az összefüggésnek a segítségével egyes vegyületesztályokban meghatározták a foszfor elektronegativitását. Második csoportba tartozó elemet tartalmazó funkciócsoportokhoz tartozó α szöget is bemutatunk. Ezeket a kötésszögeket első közelítésben a szubsztituensre jellemző állandónak tekinthetjük, amelyek jól korrelálnak a TAFT-féle indukciós paraméterekkel és a HUHEEY-féle csoport-elektronegativitásokkal.

Summary

Substitution of a hydrogen atom in the benzene molecule by a functional group gives rise to measurable changes in the bond lengths and angles of the ring. The majority of the structural data available for benzene derivatives have been obtained by room-temperature X-ray crystallography; they are unsuitable for analyzing in detail the effects of substitution on the ring bond lengths, due to the systematic errors caused by solid-state thermal motions. They have proved suitable, however, for carrying out a systematic analysis of the effects of substitution on the ring bond angles. The observed dependence of the ring geometry — and particularly of the internal angle at the *ipso* carbon, α — upon the electronic properties of the substituent is easily rationalized in terms of either hybridization effects or valence-shell electron-pair repulsions. The σ -electron-withdrawing or releasing character of a substituent appears to be more effective than its ability to share π electrons with the ring in determining the value of α . With second-row substituents (*i.e.*, substituents linked to the ring through a second-row element) a linear correlation exists between α and the electronegativity of the substituent. From this correlation the actual electronegativity of phosphorus in some classes of molecules (*e.g.* phenylphosphonium salts and ylids) has been evaluated. A set of α values for a number of first-row functional groups is also presented. To a first approximation these values may be considered as substituent constants. They are shown to correlate reasonably well with Taft's inductive parameters and Huheey's group electronegativities.

IRODALOM

1. DOMENICANO, A., VACIAGO, A., COULSON, C. A.: Acta Cryst., B31, 221 (1975).
2. DOMENICANO, A., VACIAGO, A., COULSON, C. A.: Acta Cryst., B31, 1630 (1975).
3. DOMENICANO, A., MAZZEO, P., VACIAGO, A.: Tetrahedron Lett., 1029 (1976).
4. COLAPIETRO, M., DOMENICANO, A., VACIAGO, A.: Acta Cryst., B31, S117 (1975).
5. COLAPIETRO, M., DOMENICANO, A., VACIAGO, A.: Acta Cryst., B34, sajtó alatt (1978).
6. WHEATLEY, P. J.: Struttura delle Molecole, p. 203, Accademia Nazionale dei Lincei, Roma, 1959.

7. SIME, R. J., DODGE, R. P., ZALKIN, A., TEMPLETON, D. H.: *Inorg. Chem.*, *10*, 537 (1971).
8. MARSH, W. C., TROTTER, J.: *J. Chem. Soc. (A)*, 169 (1971).
9. CASADO, J., NYGAARD, L., SØRENSEN, G. O.: *J. Mol. Struct.*, *8*, 211 (1971).
10. NYGAARD, L., BOJESSEN, I., PEDERSEN, T., RASTRUP-ANDERSEN, J.: *J. Mol. Struct.*, *2*, 209 (1968).
11. CARTER, O. L., MCPHAIL, A. T., SIM, G. A.: *J. Chem. Soc. (A)*, 822 (1966).
12. GILLESPIE, R. J., NYHOLM, R. S.: *Quart. Rev.*, *11*, 339 (1957); GILLESPIE, R. J.: *Molecular Geometry*, Van Nostrand-Reinhold, London, 1972.
13. HUHEEY, J. E.: *J. Phys. Chem.*, *69*, 3284 (1965).
14. DOMENICANO, A., FORESTI SERANTONI, E., RIVA DI SANSEVERINO, L.: *Acta Cryst.*, *B33*, 1664 (1977); COLAPIETRO, M., DOMENICANO, A.: *Acta Cryst.*, *B33*, 2240 (1977); DI RIENZO, F., DOMENICANO, A., FORESTI SERANTONI, E.: *Acta Cryst.*, *B33*, 3854 (1977); COLAPIETRO, M., DOMENICANO, A.: *Acta Cryst.*, *B34*, sajtó alatt (1978).
15. DOMENICANO, A., SCHULTZ, GY., KOLONITS, M., HARGITTAI, I.: *J. Mol. Struct.*, sajtó alatt (1979).
16. EHRENSON, S., BROWNLEE, R. T. C., TAFT, R. W.: *Progr. Phys. Org. Chem.*, *10*, 1 (1973).
17. HUHEEY, J. E.: *J. Phys. Chem.*, *70*, 2086 (1966).

Fordította:
HARGITTAI ISTVÁN

A „NAIV” MOLEKULAPÁLYA-ELMÉLET ALKALMAZÁSA A CIRKULÁRIS DIKROIZMUS ÉRTELMEZÉSÉRE*

GÜNTHER SNATZKE

(Ruhruniversität Bochum, Lehrstuhl für Strukturchemie, Bochum, BRD)

Érkezett 1978. május 20

A síkban poláros fény azzal jellemezhető, hogy az elektromos térvektorok végpontjai a fény terjedési iránya mentén egy síkban fekvő cosinus-görbét írnak le. Ha a fényforrással szembenézünk, azt látjuk, hogy az elektromos térvektor vetülete egy egyenes mentén oszcillál: helyzete változatlan marad, nagysága pedig az időben a cosinus-függvény szerint változik. FRESNEL már a múlt század elején kimutatta, hogy a síkban poláros fény mindig felépíthető két ellentétes irányba cirkulárisan poláros komponensből, amelyeknek azonos a frekvenciája ($\nu_b = \nu_j$), a törésmutatója ($n_b = n_j$) és az intenzitása ($E_b = E_j$). A cirkulárisan poláros fény elektromos térvektorának csúcspontja az idő változásával egy gondolatbeli henger palástjára tekeredő hélixet ír le, amely bal- vagy jobbsavarodású lehet. Ennek megfelelően balra és jobbra cirkulárisan poláros fény létezik. Az elnevezés aszerint történik, hogy az elektromos térvektor vetületét a fényforrással szembe nézve balra vagy jobbra látjuk forogni. A vektor nagysága változatlan marad, iránya pedig az idővel arányosan változik.

Ha síkban poláros fény valamilyen közegen — pl. káliumdikromát-oldaton — halad keresztül, akkor egyrészt megváltozik a két cirkulárisan poláros komponens törésmutatója (n_b és n_j), másrészt — abszorpció esetén — csökken az intenzitásuk. Az $n_b = n_j$, valamint az $\epsilon_b = \epsilon_j$ (ϵ a moláris dekadikus abszorpciós koefficiens), illetve az $E_b = E_j$ egyenlőségek azonban továbbra is fennállnak. A két cirkulárisan poláros fénykomponens térvektorának eredője továbbra is az eredeti síkban oszcillál, a fény tehát síkban poláros marad.

Előfordulhat azonban az is, hogy a közegen áthaladva a síkban poláros fény két cirkulárisan poláros komponensének törésmutatója és abszorpciós koefficiense nem azonos mértékben változik meg. Az ilyen közeg (pl. egy fehérje vagy kámfor oldatát) optikailag aktívnak nevezzük. A fénysugárra jellemző frekvencia (ν) nem függ a közegtől, a fény terjedési sebessége viszont minden anyagi közegben kisebb, mint vákuumban ($c = c_{\text{vac}}/n$, ahol $n > 1$). Ezért, az ismert $\nu \cdot \lambda = c$ összefüggés értelmében, az anyagi közegen áthaladó

* Elhangzott a MTA Elméleti Szerves Kémiai Munkabizottságának visegrádi előadójelentésén, 1978. március 29-én.

fény hullámhossza is a törésmutató arányában csökken ($\lambda = \lambda_{\text{vac}}/n$; $n > 1$); ha tehát pl. $n_b > n_j$, akkor $\lambda_b < \lambda_j$. Ennek az a következménye, hogy a fényforrástól adott távolságban lévő pontban, ahol a balsavarádású (kisebb hullámhosszú) komponens elektromos térvektora már egy teljes körfordulatot megtett, a jobbsavarádású (nagyobb hullámhosszú) vektor elfordulása még kisebb, mint 360° . Ezért az összegvektor ebben a pontban nem az eredeti irányban rezeg, hanem a polarizációs sík — szemből nézve — jobbra elfordult. Ez a hatás az optikailag aktív közegen való áthaladás közben egyre fokozódik. Mivel tehát az optikailag aktív közegen $\Delta n \equiv n_b - n_j \neq 0$, a közegből kilépő fény polarizációs síkja a belépőéhez képest elfordul. A Δn nem állandó, hanem a hullámhossz függvénye, ezért a forgatóképesség a különböző hullámhosszakon más és más, vagyis fellép az optikai forgatóképesség diszperziója (ORD) néven ismert jelenség.

A $\Delta \varepsilon \equiv \varepsilon_b - \varepsilon_j$ különbség közvetlenül mérhető; ezt nevezzük *cirkuláris dikroizmusnak* (CD). Az optikailag aktív közegen ε_b és ε_j nem azonos, vagyis a két cirkulárisan poláros komponens intenzitásának csökkenése sem azonos, s így a kilépő fényre $\Delta E \equiv E_b - E_j$ nem zérus. Ennek következtében az optikailag aktív közegből kilépő fény nem lineárisan, hanem elliptikusan poláros: az összegvektor vetületének végpontja nem egyenes mentén oszcillál többé, hanem ellipszist ír le. Ha $\Delta \varepsilon = \varepsilon_b - \varepsilon_j$ pozitív, akkor az összegvektor vetülete — a fényforrással szemből nézve — az óramutató járásával azonos irányba forog, miközben a közegen áthalad, ha $\Delta \varepsilon$ negatív, akkor, az ellenkező irányba. Az ellipszis alakja az ún. ellipticitással jellemezhető; ha a és b az ellipszis nagy- és kistengelye, akkor az ellipticitás $\psi = \arctg(b/a)$.

Létezik tehát legalább három olyan jelenség — az ORD, a CD és az ellipticitás —, amely csak akkor lép fel, ha optikailag aktív az anyag. A CD definíció szerint moláris sajátság, az ellipticitás nem az. A moláris forgatóképesség definíciójának megfelelően definiálható a moláris ellipticitás is:

$$[\theta] = \frac{100\psi}{d \cdot c_m}, \text{ ahol } d \text{ a kűvetta hosszúsága (cm-ben), } c_m \text{ a moláris koncentráció.}$$

A CD és a moláris ellipticitás között a következő összefüggés áll fenn: $[\theta] = 3300 \cdot \Delta \varepsilon$.

Folyadékállapotban egy anyag csak akkor lehet optikailag aktív, ha molekulái — legalább nagyrészt — királisak, vagyis a molekula a tükörképével nem hozható fedésbe. A kiralitás az optikai aktivitásnak — folyadékállapotban — szükséges, de nem elégséges feltétele; ugyanis a racemátok molekulái is királisak, az anyag mégsem optikailag aktív. Az olyan spektroszkópiai sajátságokat (jelenségeket, módszereket), amelyek a molekulák kiralitásával kapcsolatosak — amilyen az ORD, a CD, az ellipticitás — „kiroptikai” sajátságoknak (jelenségeknek, módszereknek) nevezzük. Az említetteken kívül létezik még néhány más kiroptikai sajátság is, de közülük kétségtelenül a CD a legfontosabb.

A továbbiakban az a feladatunk, hogy egy anyagi sajátság — a CD — és egy molekuláris sajátság — az „abszolút geometria” — között megkeressük az összefüggést. E célból mindenekelőtt azt kell megvizsgáljunk, milyen kölcsönhatásba lép egy foton egy molekulával. Ha egy molekula fénysugár útjába kerül, akkor a molekula helyén az elektromos térerősség oszcillál. A látható vagy az ultraibolya fény frekvenciája túl nagy ahhoz, hogy a súlyos atommagok követni tudnák, az elektronfelhő azonban együtt rezeg az oszcilláló erőterrel. A molekula energiát vesz át a fénytől, majd azt később ismét leadja. Az oszcilláló elektronfelhő — klasszikus értelemben — új fényforrássá válik. Ez a kölcsönhatás — amely az elektronfelhő polarizálhatóságával függ össze, s amelyet a foton és a molekula közti „rugalmas ütközésnek” tekinthetünk — bizonyos mértékig lassítja a fénysugár terjedését, ezért csökken az anyagi közegen áthaladó fény sebessége a vákuumban mérthez képest.

„Rugalmatlan ütközés” a foton és a molekula között — EINSTEIN és BOHR szerint — csak akkor jöhet létre,

1. ha az alap- és a gerjesztett állapot közti energiakülönbség azonos a foton energiájával, vagyis $h\nu = \Delta E = E_g - E_a$;

2. ha a gerjesztés folyamán elektromos töltés tolődik el az elektromos térvektor irányába, vagyis elektromos átmeneti momentum ($\vec{\mu}_{a,g}$) alakul ki.

Az energiakülönbség (ΔE) meghatározza az abszorpciós sáv frekvenciáját (illetve hullámhosszát), a $\vec{\mu}$ pedig az abszorpció intenzitását. A különböző anyagok jellemzésére általában az abszorpciós maximum helyén mért moláris dekadikus abszorpciós koefficiens (ϵ_{\max}) használjuk, de ennél jobb mérték az ún. „integrális” abszorpció:

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\epsilon}{\lambda} d\lambda,$$

amely elvben az UV-görbe alatti terület adott részlete. Az elmélet szerint ez arányos a μ^2 -tel, amelyet „dipólerősségnek” (D) nevezünk:

$$D \equiv \mu^2 = F \cdot \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\epsilon}{\lambda} d\lambda, \quad \text{ahol}$$

$$F = \frac{3 hc 10^3 \ln 10}{8\pi^3 N_L} = 91,8 \cdot 10^{-40} \text{ cgs.}$$

Normális körülmények között egy foton csak egyetlen elektront gerjeszthet. A molekulában kötött elektronokhoz molekulapályákat rendelünk, amelyek az LCAO-MO elmélet szerint atompályákból építhetők fel. Részletesebb számításokkal eldönthető, hogy adott elektronátmenethez tartozik-e elektromos átmeneti momentum, sőt annak nagysága és iránya is meghatároz-

ható. Az első kérdésre legegyszerűbben a csoportelmélet alkalmazásával találhatjuk meg a választ, de felhasználható erre a célra a „naív” MO-elmélet is, amely természetesen nem ad pontos számszerű értéket, csak jó félkvantitatív közelítést. Az eljárás nagyon egyszerű. A kérdéses elektron alap- és gerjesztett állapotának megfelelő két molekulapályát — vagyis magát a két hullámfüggvényt — formálisan összeszorozzuk. Mivel a Ψ^2 fizikai jelentése tudvalevőleg töltéssűrűség, a $\Psi_a \cdot \Psi_g$ szorzatot az elektronsűrűség megváltozásaként értelmezhetjük. Ahol a szorzat értéke pozitív, ott megnő az elektronsűrűség, vagyis negatív töltés alakul ki, ahol negatív, ott csökken az elektronsűrűség, vagyis pozitív töltés alakul ki. Ez az eljárás majdnem mindig kvadrupólust (vagy oktapólust stb.) ad eredményként, de a kvadrupólus négy töltése gyakran nem kompenzálódik tökéletesen, ilyenkor dipólus is kialakulhat, vagyis van átmeneti elektromos momentum. Mindezt később néhány példával is megvilágítjuk.

A CD-t is jobban jellemezhetjük az „integrális” abszorpciókülönbséggel,

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \frac{\Delta\varepsilon}{\lambda} d\lambda,$$

mint az egyszerű $\Delta\varepsilon_{\max}$ értékével. Az elmélet szerint ez az anyagi sajátság is összefüggésbe hozható egy molekuláris sajátsággal, a rotátorerősséggel (R). A rotátorerősség fellépésének az a feltétele, hogy az elektronátmenethez nemcsak elektromos, hanem mágneses átmeneti momentum is tartozzék. Mágneses átmeneti momentum (\vec{m}) akkor lép fel, ha a gerjesztés következtében az elektromos töltés körpályán mozdul el. A Biot-Savart törvény szerint ugyanis minden körpályán mozgó töltés mágnest képvisel. Ahhoz tehát, hogy mérhető CD jöjjön létre, a fotonnak úgy kell gerjesztenie az elektront, hogy az helikális pályán mozduljon el; a transláció ($\vec{\mu}$) és a rotáció (\vec{m}) együtt egy hélixet eredményez. A kialakuló mágneses momentum irányát a „jobbkez-szabály” segítségével állapíthatjuk meg: ha az elektromos töltés a jobbkez ujjainak irányába fordul el, akkor a hüvelykujj mutat az \vec{m} irányába. A rotátorerősség és az integrális abszorpciókülönbség között a következő összefüggés áll fenn:

$$R \equiv \vec{\mu} \cdot \vec{m} \cdot \cos(\vec{\mu}, \vec{m}) = (\vec{\mu}, \vec{m}) = \frac{F}{4} \int \frac{\Delta\varepsilon}{\lambda} d\lambda.$$

(F jelentése ugyanaz, mint a dipólerősség kifejezésében.) Ha komplex molekulapályákkal számolunk, akkor R a skalárszorzat imaginárius része:

$$R = \text{Im}\{(\vec{\mu} \cdot \vec{m})\}.$$

A mágneses átmeneti momentum nagysága és iránya is a csoportelmélet alapján számítható ki pontosan, de kvalitatíve a „naív” MO-elmélettel is megkapható.

A kromoforok csoportosítása

Csoportelméletileg bizonyítható, hogy akirális kromofor gerjesztődése esetében az elektromos és a mágneses átmeneti momentumnak soha nem lehet azonos irányú komponense. Az átmeneti momentumok szempontjából négy eset különböztethető meg:

1. $\vec{\mu} = \vec{m} = 0$ (elektromosan és mágnesesen tiltott átmenet);
2. $\vec{\mu} \neq 0, \vec{m} = 0$ (elektromosan megengedett, mágnesesen tiltott átmenet);
3. $\vec{\mu} = 0, \vec{m} \neq 0$ (elektromosan tiltott, mágnesesen megengedett átmenet);
4. $\vec{\mu} \neq 0, \vec{m} \neq 0$, (elektromosan és mágnesesen megengedett, de egymásra de $\vec{m} \perp \vec{\mu}$ merőlegesen polarizált átmenet).

A $\mu \cdot m \cdot \cos(\vec{\mu}, \vec{m})$ szorzat, azaz a rotátorerő, mindegyik esetben zérus. Hogy akirális kromoforokat tartalmazó vegyületek is mutathatnak mérhető CD-spektrumot (Cotton-effektust), az azért lehetséges, mert egyrészt a molekulának vannak nem totáliszimmetrikus rezgései és forgásai, másrészt a kromofor királis környezete úgy perturbálhatja a kromofor elektronátmeneteit, hogy a hiányzó átmeneti momentum is létrejön. (A kiszemelt — elektromosan vagy mágnesesen tiltott — átmenet „ellopja” a hiányzó átmeneti momentumot egy másik átmenettől.) MOSCOWITZ ezt a típust a királis molekulák II. osztályának nevezte („inherensen akirális, de királishan perturbált kromofor”).

Ha maga a kromofor királis, akkor csak két lehetőség van; az átmenet

1. elektromosan is, mágnesesen is tiltott,
2. elektromosan is, mágnesesen is megengedett.

Ezek a molekulák tartoznak a Moscovitz-féle I. osztályba („inherensen királis kromoforok”).

Mi is bevezettünk egy hasonló csoportosítást. A molekulát — a kromoforon kezdve — különböző szférákra osztjuk. Maga a kromofor az első szféra, a gyűrű, amely a kromofort magába foglalja, a második szféra; a második szférához kapcsolódó gyűrűk vagy csoportok alkotják a harmadik szférát és így tovább.

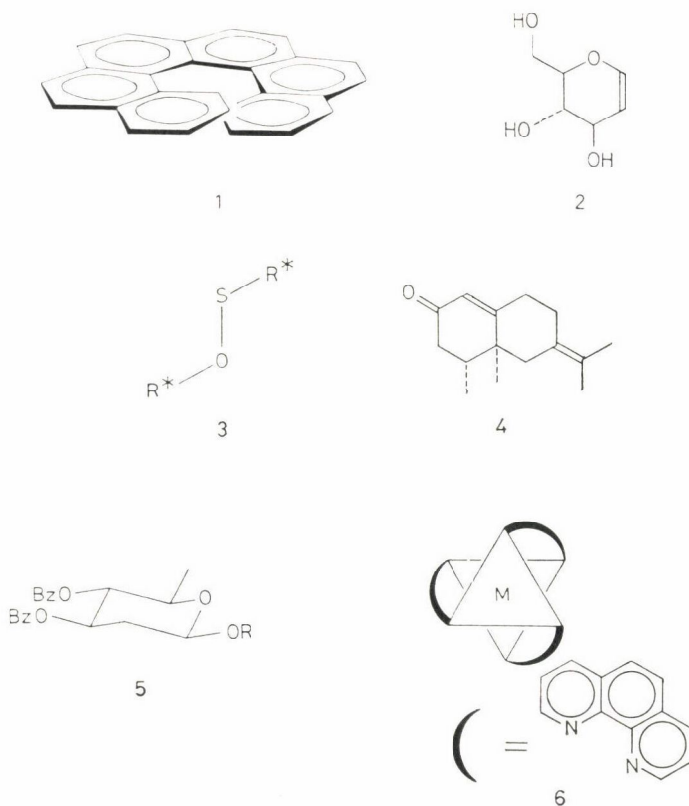
A Moscovitz-féle királis I. osztályba azok a molekulák tartoznak, amelyekben az első szféra királis. A Moscovitz-féle II. osztályt mi a királis szférákkal további csoportokra osztjuk. Általánosan érvényes szabályunk, hogy a Cotton-effektus előjelét és nagyrészt a nagyságát is a kromoforhoz legközelebbi királis szféra határozza meg.

Ha egy adott CD-sávra vonatkozóan valamilyen szabályt akarunk felállítani, akkor mindenképp tudnunk kell, milyen típusú elektrongerjesztésről van szó. Ehhez hozzásegíthet az UV- és a CD-görbék összehasonlítása. W. KUHN közel negyven évvel ezelőtt definiálta az ún. „g-értéket” („g-faktor”, „anizotrópia-faktor”): $g = \Delta\epsilon/\epsilon$. Később más definíciót is bevezettek; ez a következő: $g^1 = 4R/D$. Ha egy sávon belül a g-érték állandó, akkor $g = g^1$.

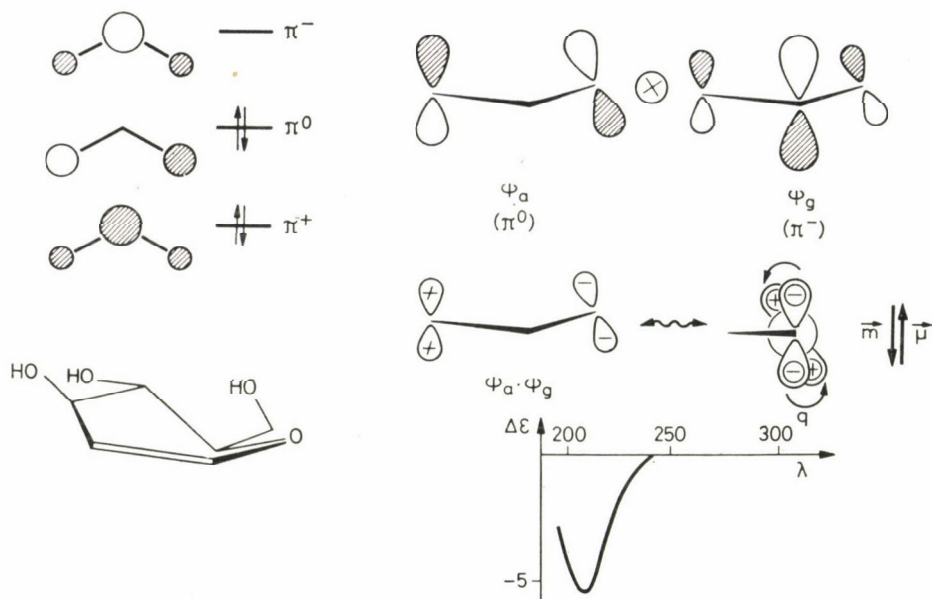
A definíció szerint $g^l = \frac{m}{\mu} \cdot 4 \cos(\vec{\mu}, \vec{m})$. A mágneses átmeneti momentum nagyságrendje a Bohr-magneton, $\mu_B = 0,925 \cdot 10^{-20}$ emu, az elektromos átmeneti momentumé pedig a Debye, $\mu_D = 10^{-18}$ esu; ezért ha az átmenet elektromosan is és mágnesesen is megengedett, a g-érték nagyságrendje kb. 10^{-2} . Ez csak akkor lehetséges, ha maga a kromofor lokálisan királis. Ha az átmenet mágnesesen tiltott, akkor \vec{m} értéke közel zérus, s ezért a g-érték jóval kisebb. Ha viszont elektromosan tiltott, de mágnesesen megengedett az átmenet, akkor a g értéke nagyobb is lehet, mint 10^{-2} . (A kísérleti tapasztalat szerint, ha $g > 5 \cdot 10^{-3}$, mágnesesen megengedett átmenetről lehet szó.)

A királis első szféra

Ennek a csoportnak néhány tipikus példája található az 1. ábrán; ilyenek a hexahelicén (1), a nem koplanáris diének vagy enonok (pl. 4), a királis glikolok dibenzoilszármazékai (5), a fémek trisz-fenantrolin-komplexei (6)

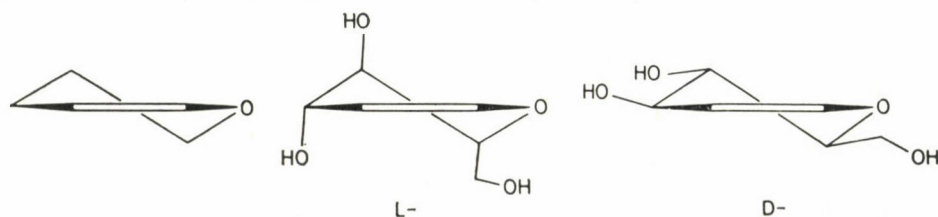


1. ábra. Királis kromoforok. Néhány példa a királis első szférára: hexahelicén (1), glükál (2), királis diszulfid (3), nem koplanáris enon (α -vetivon, 4), dibenzoil-cukor (5), trisz-fenantrolin-fémkomplex (6)



2. ábra. A D-glükál CD-sávja. Balra: az enoléter-kromoforral izoelektronos allilianion három π -pályája. Jobbra: a formális pályaszorzás és a CD-görbe

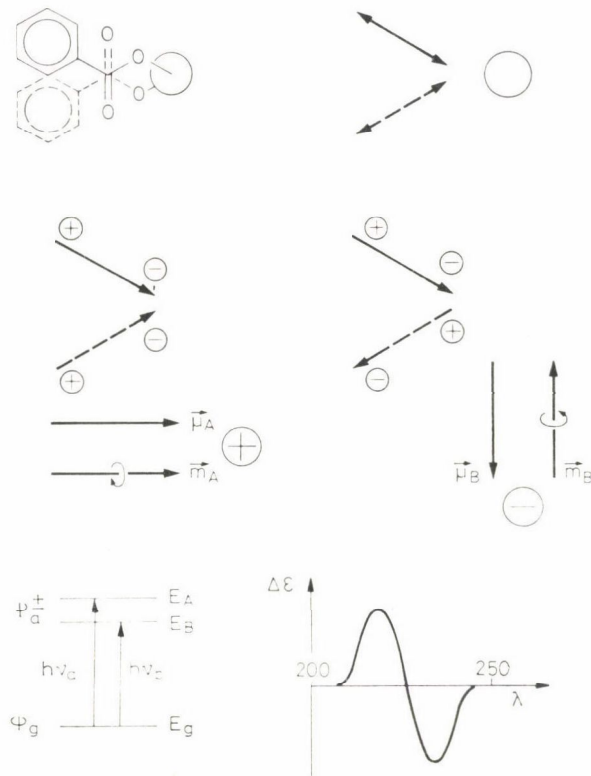
stb. Vizsgáljuk meg először a királis enoléterek kromoforját, amelyen pl. a glükálban (2) fordul elő. Az enoléterek kromofor csoportja izoelektronos az allilianionnal. A 2. ábrán az allilianion π -pályáinak vázlata látható; az enoléterek esetében a koeficiensek nem ilyen szimmetrikusak, de a molekulapályák mégis hasonlóak. Az enoléterek 200 nm körül található UV-sávja a HOMO—LUMO átmenettől származik; a megfelelő MO-szorzat: $\pi^0 \times \pi^-$. Ha ez a kromofor gyűrűbe van zárva, akkor nem koplánáris. Néhány hasonló származék röntgendiffrakciós szerkezetvizsgálatából tudjuk, hogy fél-szék konformációjú. A kvadrupólust felépítő két dipólus ezért nem párhuzamos. Ha a kromofornak a 2. ábrán látható abszolút konformációja van, akkor a gerjesztés következtében a töltés balcsavarodású hélix mentén mozdul el, a CD tehát negatív. A D-glükál Cotton-effektusa valóban negatív, de ebből még nem következik automatikusan az *abszolút konfiguráció*! A negatív CD-ből csak azt lehet biztonságosan megállapítani, hogy a gyűrű *abszolút konformációja* azonos a 3. ábrán látha-



3. ábra. Glükálok. Balra: a negatív CD-hez tartozó gyűrűkonformáció. Középen és jobbra: az L- és a D-glükál ebben a konformációban

tóval. Ahhoz, hogy az abszolút konformáció és az abszolút konfiguráció között megtaláljuk a kapcsolatot, mindig szükségünk van más módszerek (pl. konformációs analízis, röntgendiffrakció, NMR-spektrum stb.) eredményeire is. A glükál esetében egyszerű a helyzet, mert a D-glükálban minden szubsztituens ekvatoriális állású, az L-glükálban pedig axiális. A konformációs analízis alapján csak az első eset lehet reális, ezért kimondhatjuk, hogy a negatív CD a D-glükálhoz tartozik.

Királis a kromofor akkor is, ha két akirális kromofor-részlet olyan közel van egymáshoz, hogy a Heisenberg-féle határozatlansági elv értelmében a gerjesztés nem lokalizálható az egyik vagy a másik kromoforra. Ha a gerjesztéshez nagy elektromos átmeneti momentum tartozik, és a két $\vec{\mu}$ vektor nem esik egy síkba és nem is merőleges egymásra — vagyis „ferdén” állnak — akkor a gerjesztett állapot felhasad (Davidov-féle vagy exciton-felhasadás), s a két $\vec{\mu}$ vektor mindkét kombinációját figyelembe kell vennünk. Jó példát szolgáltatnak erre a királis glikolok dibenzoilszármazékai (4. ábra). Látható, hogy a $\vec{\mu}$ vektorok egyik kombinációja jobbsavardóságú, a másik balcsavardóságú hélixet



4. ábra. A dibenzoil-glikolok CD-coupletje. Fent: a kedvező konformáció és az erős átmeneti elektromos momentumok iránya. Középen: a két momentum kombinációjának helicitása. Lent: A Jablonski-féle energiadiagram és a CD-görbe

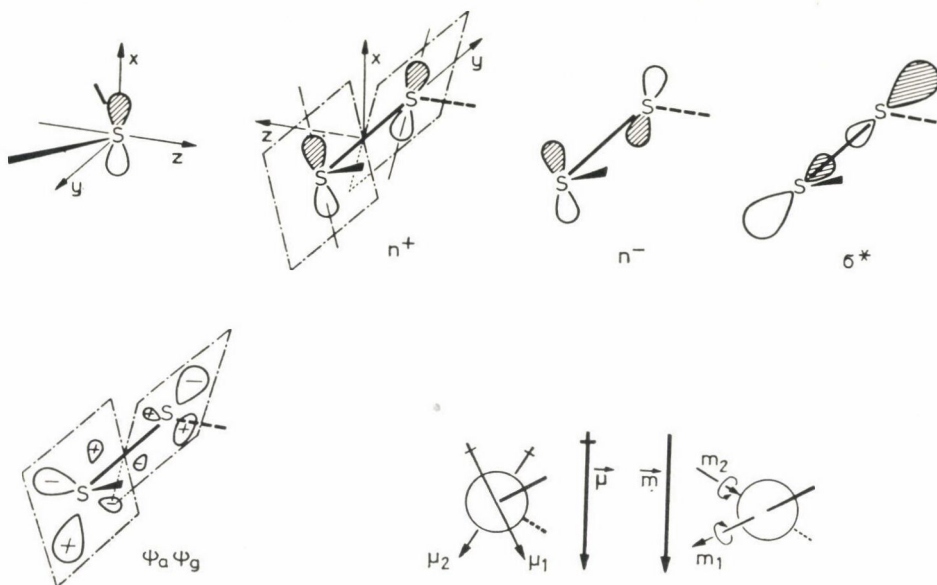
eredményez. Ennek megfelelően a CD-spektrumban két ellentétes előjelű maximum (ún. „CD-couplet” vagy „exciton-couplet”) jelenik meg. Kérdés, hogy a felhasadt elektronátmenet két tagja közül melyiknek felel meg a hosszabb és melyiknek a rövidebb hullámhosszú sáv. Az alapállapot természetesen nemdegenerált, ezért a két abszorpciós frekvencia, ν_A és ν_B különbsége $(E_A - E_B)/h$. A két gerjesztett állapot (A és B) energiakülönbségét a Coulomb-törvény szabja meg. A $\vec{\mu}$ jelentése tudvalevőleg töltéseltolódás, a töltések kölcsönhatásának a mértéke pedig a $V = q_1 \cdot q_2/r_{12}$ összefüggésből adódik. A leg-erősebb kölcsönhatás az egymáshoz legközelebbi töltések között jön létre: ha ezek azonos előjelűek, akkor taszítás lép fel, ha ellentétesek, akkor vonzás. A két átmenet közül tehát annak nagyobb az energiája, amelynek során azonos előjelű töltések közelednek egymáshoz (A); az ehhez tartozó sáv jelenik meg a rövidebb hullámhosszon.

Térjünk vissza a 4. ábrához. Ezen a glikol torziós szöge negatív. A benzoi csoport 235 nm körül észlelhető intenzív abszorpciós sávja egy olyan elektronátmenettől származik, amelynek erős átmeneti elektromos momentuma közelítőleg a fenil – karboxil kötés irányában polarizált. A dibenzoát legkedvezőbb konformációjában a két átmeneti elektromos momentum vektor, $\vec{\mu}_1$ és $\vec{\mu}_2$ tehát nagyjából párhuzamos a glikol két C—O kötésével. Az „A” kombinációban a $\vec{\mu}_A$ összegvektor jobbra mutat. Ha ennek irányát egy henger tengelyének tekintjük, a két komponens $\vec{\mu}$ vektort pedig a henger felületére csavarodó hélix két érintőjének, akkor egyszerűen belátható, hogy a közös elektroneltolódás jobbesavarodású hélixet alkot, vagyis $\vec{\mu}_A$ és \vec{m}_A párhuzamos és egyirányú. A „B” esetben analóg megfontolások alapján balcsavarodású hélix adódik. Az „A” gerjesztés CD-jének előjele tehát pozitív, a „B” gerjesztése negatív. Gerjesztéskor az egymáshoz legközelebb eső töltések a glikol oxigénatomjainak közelében alakulnak ki. Mivel az „A” típusú átmenet esetében ezek mindig azonos előjelűek, az „A” átmenet energiája a taszítás miatt nagyobb, mint a „B” átmeneté, amelynek során vonzás érvényesül. Ezért a pozitív CD-sáv (A) rövidebb hullámhosszon jelentkezik, mint a negatív (B); a CD-couplet előjele tehát negatív. Ebből adódik a Nakanishi-Harada szabály: egy pozitív (negatív) torziószögű glikol dibenzoil-származéka pozitív (negatív) CD-coupletet ad.

Ismételten hangsúlyozni szeretném, hogy ezzel a szabállyal csak az abszolút konformációt lehet meghatározni, az abszolút konfigurációt nem. Az (abszolút) konformáció és az (abszolút) konfiguráció közötti összefüggést más módon kell levezetnünk.

Az egyszerű diszulfid-kromofor preferált konformációja nem koplánáris, hanem a torziószög 90° . Ha a diszulfid-kromofor gyűrűbe van beépítve, akkor a torziószög lehet ennél kisebb vagy nagyobb, de a kromofor általában mindig királis és abszolút konformációját itt is a molekula abszolút konfigurációja határozza meg. A tioéterek HOMO-pályája a kénatom nemkötő elektronpárja által elfoglalt p_x -atompálya, amely a C—S—C síkra merőlegesen orientált.

A diszulfid-kromoforban két ilyen kénatom kapcsolódik egymáshoz, s közöttük kölcsönhatás jön létre. Két kombináció lehetséges: a $(p_1 + p_2)$ és a $(p_1 - p_2)$; ezeknek nem azonos a pályae energiája. Ha a torziószög kisebb, mint 90° , akkor a pozitív átfedés miatt az n^+ molekulapályának kisebb, az n^- molekulapályának nagyobb az energiája (5. ábra). Ezért az n^- molekulapályát tekinthetjük



5. ábra. A királis diszulfid-kromofor. Fent: a tioéter HOMO-ja, továbbá a diszulfid két legmagasabb betöltött molekulapályája és a LUMO-ja. Lent: a formális „pályaszorzás”, valamint a HOMO—LUMO átmenet elektromos és mágneses momentuma

a HOMO-nak. Az elmélet szerint a LUMO az S—S kötés σ^* pályája. Az 5. ábrán a legkisebb energiájú HOMO—LUMO átmenetnek megfelelő formális $\Psi_a \cdot \Psi_g$ szorzat is szerepel. Látható, hogy mindkét S-atom körül egy-egy olyan kvadrupólus alakul ki, amelynek két dipólus-komponense nem kompenzálódik teljesen. Ha az elektronátmenetben érintett két molekulapálya (n^- és σ^*) fáziselőjeleit önkényesen olyannak választjuk, ahogy az az 5. ábrán látható (ahol plusz—mínusz jelek helyett bevonalkázott és üresen hagyott idomok szerepelnek, hiszen az abszolút fáziselőjelnek úgy sincs fizikai értelme), akkor a formális $\Psi_a \cdot \Psi_g$ szorzat előjele a kromofor mindkét végén „fent” negatív, „lent” pozitív. A $\Psi \cdot \Psi$ szorzat fizikai jelentése elektronsűrűség, ezért a formális $\Psi_a \cdot \Psi_g$ szorzat előjelének azt a fizikai tartalmat adhatjuk, hogy ahol ez pozitív, ott a gerjesztés során megnő az elektronsűrűség, vagyis ott negatív töltés jön létre, ahol viszont negatív, ott csökken az elektronsűrűség, vagyis pozitív töltés alakul ki. A gerjesztés következtében létrejött töltés előjele tehát mindig ellentétes, mint a $\Psi_a \cdot \Psi_g$ szorzaté a megfelelő helyen. A diszulfid-kromofor vizsgált elektronátmenetében a töltéselőadás — vagyis az átmeneti

elektromos momentum — iránya mindkét kénatomon lefelé mutat, s természetesen ugyanígy az összegvektoré is. Gerjesztéskor azonban az elektrontöltés el is fordul. Ha az elektron az n^- pályáról átmegey a σ^* pályára, akkor a molekula-pályák egyes részletei megőrzik fáziselőjelüket, tehát az n^- pálya vonalkázott részletei a σ^* pálya vonalkázott részleteibe mennek át. Ez meghatározza a cirkuláris töltésmozdulás, illetve az ehhez tartozó átmeneti mágneses momentum irányát. Az általunk vizsgált példában a két kénatomon a jobbkéz-szabályból az ábrán látható irányú átmeneti mágneses momentumok — \vec{m}_1 és \vec{m}_2 — adódnak. Ennek a két vektornak az eredője is lefelé mutat. Az elektronátmenettel kapcsolatos $\vec{\mu}$ és \vec{m} tehát párhuzamos és egyirányú, vagyis az adott abszolút konformációhoz pozitív Cotton-effektus tartozik.

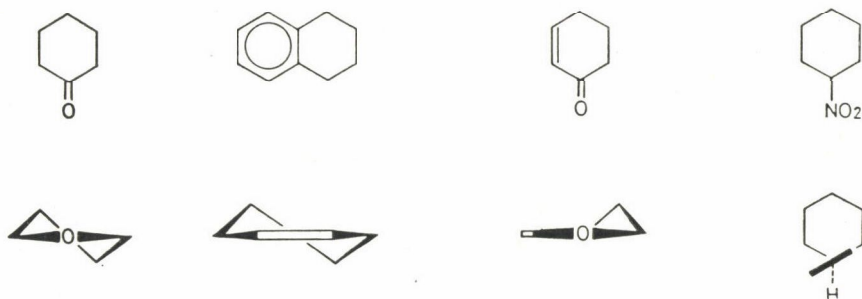
A diszulfid-kromofor következő (nagyobb energiájú) UV-sávja az $n^+ \rightarrow \sigma^*$ átmenetnek felel meg. A fentivel analóg levezetés szerint ettől az elektronátmenettől az előzővel azonos abszolút konformáció esetében negatív CD-sáv származik. A kísérleti eredmények tökéletes összhangban vannak elméleti következtetéseinkkel. Ha a diszulfid-kromofor torziószöge pozitív és kisebb, mint 90° , akkor az első (a nagyobb hullámhosszú) CD-sáv pozitív, a második negatív. Ha a torziószög 90° -nál nagyobb — és pozitív — akkor ellentétes a CD-sávok előjele.

Ebből a példából világosan látszik, hogy a „naív” MO-elmélet — legalább is kedvező esetekben — alkalmas arra, hogy segítségével a CD előjele és a molekula abszolút konformációja közti összefüggést megteremthessük, ha a kromofor lokálisan királis, s ha az illető elektronátmenet ismert. Hasonló módon értelmezhető a nem koplánáris diének és enonok CD-je is.

A királis második szféra

Ha a kromofor lokálisan akirális, akkor az elektromos és a mágneses átmeneti momentumnak sohasem lehet azonos irányú komponense. A zérustól eltérő momentumhoz a hiányzó másikat valahonnan „lopnia” kell a kromofornak: vagy ugyanazon a kromoforon belül egy másik elektronátmenettől („intrakromoforálisan”) vagy egy másik kromofortól („interkromoforálisan”). Ha nagy szimmetriájú a kromofor, akkor a szimmetria miatt tiltott a különböző átmenetek keveredése, de ha vannak nem teljesen szimmetrikus rezgések, akkor ezek létrehozhatnak gyenge Cotton-effektusokat. Ha pedig a kromofor környezete királis, akkor ez a tilalom már nem érvényes. Minél közelebb van a királisan elhelyezkedő kötés a kromoforhoz, annál erősebb a hatása.

A második szféra kiralitása éppen azt jelenti, hogy a kromoforhoz legközelebb eső kötések királisan helyezkednek el a kromoforhoz képest. Ez indokolja a második királis szféra megkülönböztetését. A perturbáció mechanizmusa azonban elvileg nem különbözik attól az esettől, amikor csak a harmadik szféra

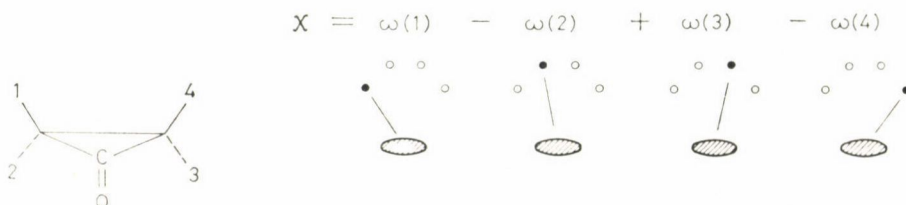
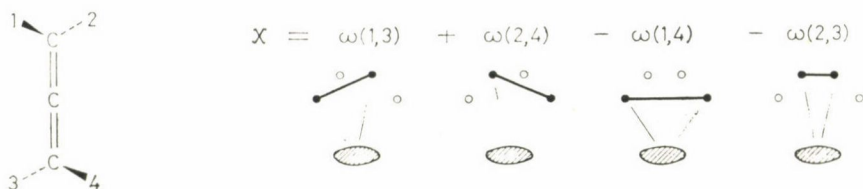
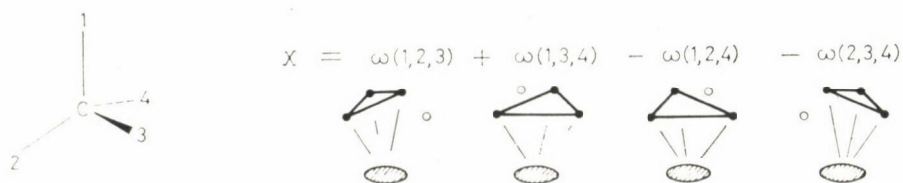


6. ábra. Néhány példa a királis második szférára

királis. A 6. ábrán a királis második szféra néhány példája látható; az általános tárgyalásra a következő fejezetben kerül sor.

A királis harmadik szféra

Ha lokálisan a kromofor is, és az ezt tartalmazó gyűrű is akirális, akkor a teljes molekula csak úgy válhat királissá, ha az akirális vázon (akirális) szubsztituensek királisan rendeződnek el. Erre az esetre alkalmazhatjuk a Ruch-féle általános elméletet, amely szerint minden „királis sajátság” — így a CD is — egy ún. „kiralitás-függvénnyel” írható le. Az ismeretlen „teljes” kiralitás-függvény megközelítésére RUCH két módszert is kidolgozott, bennünket itt most csak a második érdekel. Eszerint a kiralitás-függvényalakja $\chi = \Sigma \omega_r$, ahol az ω_r -ek egyszerűbb kiralitás-függvények; ezek olyan — még éppen királis — molekulákra vonatkoznak, amelyekben az akirális vázhoz kapcsolódó *azonos* ligandumok száma a lehető legnagyobb. Ezt a számot — amely a vázra jellemző — RUCH „kiralitásrend”-nek nevezi és „o”-val jelöli. Legyen a vázon levő kromoforhoz képest szimmetria tekintetében ekvivalens ligandumhelyek száma „n”. RUCH elmélete szerint csak három eset lehetséges: az $(n - o)$ értéke csak 1, 2 vagy 3 lehet. Az ezekhez tartozó kiralitás-függvények a következő alakúak: $\chi = \Sigma \omega(i)$, $\chi = \Sigma \omega(i, j)$ és $\chi = \Sigma \omega(i, j, k)$. A 7. ábrán három példa látható: az aszimmetriás szénatom mint kromofor (pl. a metil-etil-propil-metán), az allén-kromofor és a ciklopropanon, amelyben a karbonilsoport a kromofor. A kromoforhoz képest szimmetria tekintetében ekvivalens ligandumhelyek száma mindhárom esetben azonos: $n = 4$. Az első vázon még két ligandum sem lehet azonos anélkül, hogy a molekula kiralitása megszűnnék, ebben az esetben tehát $o = 1$. A második vázra $o = 2$ (pl. az 1,3-dimetil-allén királis molekula), a ciklopropanon esetében pedig $o = 3$ (hiszen már a metil-ciklopropanon is királis, holott a három hidrogénatom azonos). Ebben a legutóbbi példában tehát $(n - o) = 1$. Ennek megfelelően a kiralitás-függvény négy olyan egyszerű tagból tevődik össze ($\omega(i)$), amelyek



7. ábra. Három példa a kiralitás-függvényre: az aszimmetrikus szénatom mint kromofor, az allén és a ciklopropanon. Ha kicseréljük pl. a 2-helyzetű ligandumot, akkor a ciklopropanon esetében csak egyetlen tag (a második) változik meg; ez a ligandum hozzájárulása („inkrementuma”). Az allén esetében két tag (a második és a negyedik), az első példában pedig három tag (az első, a harmadik és a negyedik) változik meg

mindegyike csak egyetlen ligandum függvénye. A kiralitás-függvényben így mindegyik ligandumnak a többtől független hozzájárulás tulajdonítható. Csak ilyen esetben írható le a királis sajátság valamilyen szektor-szabállyal. Az $\omega(i, j)$ és az $\omega(i, j, k)$ alakú tagokból felépülő kiralitás-függvények esetében két-két vagy három-három ligandum közti kölcsönhatásokat kell figyelembe venni az egyes tagokban. A gyakorlati CD-spektroszkópia szempontjából tehát adott esetben elegendő azt eldönteni, hogy mekkora az $(n - o)$ értéke; ha ez 1, akkor létezik szektor-szabály, ha 2 vagy 3, akkor nem.

Ha a fenti eljárással megbizonyosodtunk arról, hogy valamilyen szektor-szabály lehetséges, akkor ennek legegyszerűbb alakját SCHELLMAN szerint úgy szerkeszthetjük meg, hogy a kromofor mindegyik tükörsíkját a szektor-szabályban egy-egy csomósíknak tekintjük („szimetriától függő csomósíkok”). A tapasztalat szerint ezekhez általában még hozzá kell venni egy vagy több „pályától függő csomósíkot” (pontosabban csomófelületet). Ezek legtöbbször az alap- és a gerjesztett molekulapályáknak olyan csomófelületei, amelyek nem azonosak a szimetriából adódó tükörsíkokkal. A csomófelület fizikai jelentése

a következő: 1. a csomófelületen levő csoportnak nincs hozzájárulása a CD-hez; 2. valahányszor egy csoport átkerül egy csomófelület egyik oldaláról a másikra, a CD-hozzájárulása mindig előjelet vált. A különböző szektorok tényleges előjelét kísérleti úton határozhatjuk meg, de a fent bevezetett „ $\Psi_a \cdot \Psi_g$ szorzat” kiszámításán alapuló módszert is alkalmazhatjuk, ha az első- vagy a másodfokú perturbációs számítás általános eredményeit figyelembe vesszük.

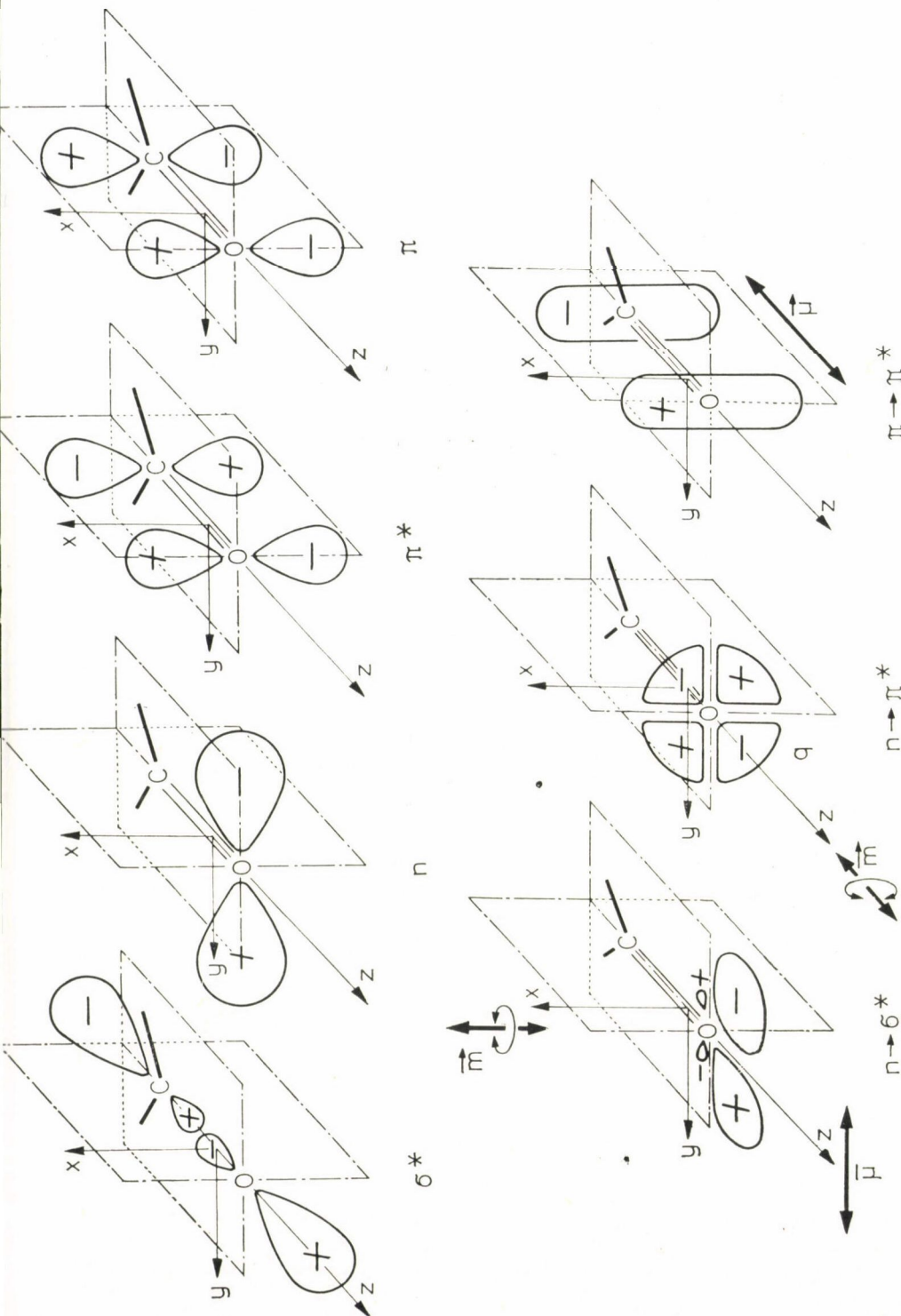
A legismertebb példa kétségtelenül a keton-kromofor. Az oldatban csak nagyon gyenge vagy egyáltalán meg sem figyelhető Rydberg-átmenettől eltekintve, az első három gerjesztett állapot a következő: $n\pi^*$ (S_1), $\pi\pi^*$ (S_2) és $n\sigma^*$ (S_3). A megfelelő molekulapályákat és ezek „szorzatait” a 8. ábra mutatja be. Ezekből az alábbi eredmények következnek:

1. $n\pi^*$ átmenet. — A legegyszerűbb közelítés szerint az n -pálya az O-atomra lokalizált p_y -pálya, a π^* pedig $(c_1 \cdot p_{x,O} - c_2 \cdot p_{x,C})$ alakú. Az alap (n) és a gerjesztett (π^*) molekulapálya szorzata az O-atom körül kvadrupólust eredményez, amelynek két dipólusa tökéletesen kompenzálódik. Átmeneti elektromos momentum tehát nincsen. Mivel pedig az átmenet során az elektromos töltés a z -tengely körül körpálya mentén mozdul el („elfordul”), a z -tengely irányában nagy mágneses átmeneti momentum jön létre. Ez a sáv kb. 300 nm-nél jelentkezik, de az abszorpció nagyon gyenge ($\epsilon \simeq 20$).

2. $\pi\pi^*$ átmenet. — Az egyik C-atomon a két p_x -pálya előjelei azonosak, a másikon pedig ellentétesek; a kialakuló átmeneti kvadrupólus két dipólusa párhuzamos, az összegvektor z -irányú. A π és a π^* molekulapályák között teljes az átfedés, ezért a $\vec{\mu}$ várhatóan nagyon nagy; valóban $\epsilon \simeq 10^4$. Mágneses átmeneti momentum nincs, mert az átmenet során cirkuláris töltésmozdulás nem jön létre.

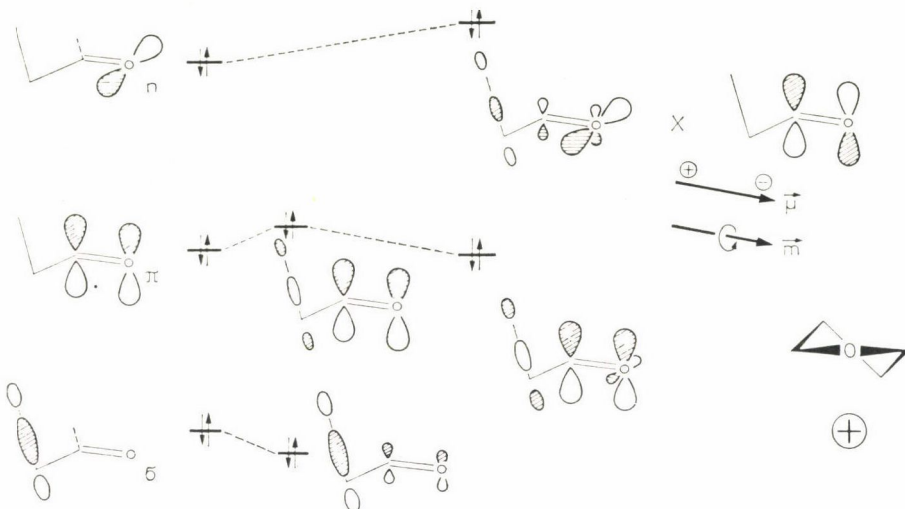
3. $n\sigma^*$ átmenet. — A gerjesztett állapotnak megfelelő molekulapálya most a σ_{C-O}^* . A $\Psi_a \cdot \Psi_g$ szorzat az (y, z) síkban fekvő kvadrupólust eredményez, amelynek két dipólusa azonban nem kompenzálódik teljesen, ezért mérsékelten nagy y -irányú elektromos átmeneti momentum alakul ki, de ugyanakkor x -irányú mágneses momentum is fellép, mert az elektromos töltés a gerjesztés során az x -tengely körül, elfordul. Az átmenethez tartozó abszorpciós sáv 120 nm körül figyelhető meg, abszorpciós koefficiense (ϵ) kb. 10^3 . Bár az átmenet során átmeneti elektromos és mágneses momentum egyaránt létrejön, CD mégsem lép fel, mert a két vektor merőleges egymásra, és ezért $\cos(\vec{\mu}, \vec{m}) = \cos 90^\circ = 0$. Ez természetes is, hiszen a karbonil-kromofor önmagában nem lehet királis!

Térjünk vissza most az $n\pi^*$ átmenethez, amelynek nagy \vec{m}_z momentuma van, de nincs $\vec{\mu}$ momentuma. Honnan lehetne „ellopni” a hiányzó $\vec{\mu}_z$ -t? Próbáljuk meg intrakromoforálisan a $\pi\pi^*$ átmenetből, amelynek nagy $\vec{\mu}_z$ momentuma van. Az elsőfokú perturbációs számításból a CD-re egy legalább négytagú kifejezés adódik; egyes tagokból oktáns-, másokból kvadráns-szabály vezethető le, de az előjelek eloszlása az egyes szektorokban a különböző szabályok szerint



8. ábra. A keton-kromofor néhány fontos betöltött és virtuális pályája és a megfelelő „pályaszorzatok”

nem azonos. A részletesebb számítások mégis a jól ismert oktáns-szabályhoz vezettek, jó előjelekkel. Az oktáns-szabály — a másodfokú perturbációszámítás eredményeinek felhasználásával — „naiv módon” is dedukálható. Tétélezzük fel, hogy a második szféra királis, ahogy pl. a ciklohexanon twist-konformációjában (vö. a 9. ábrával). Ilyenkor a gyűrűben levő $C_\alpha-C_\beta$ kötés királisan

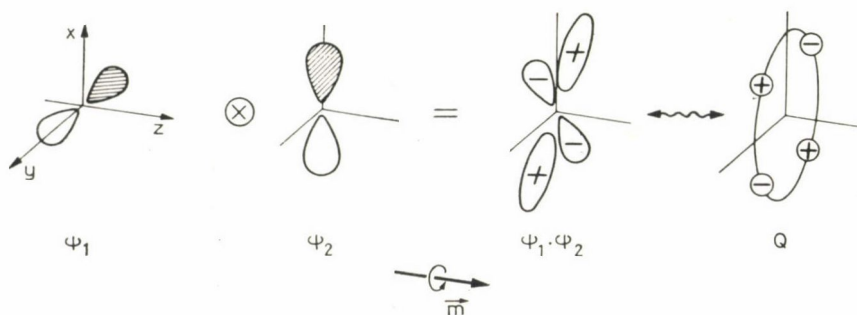


9. ábra. Királis helyzetű σ -kötés befolyása a keton-kromofor $n\pi^*$ Cotton-effektusára. Balra: a három pálya keveredése. Jobbra: a formális pályaszorzás és a két átmeneti momentum ebből adódó iránya, valamint a CD előjélre vonatkozó szabály

helyezkedik el a kromoforhoz képest. Legyen az abszolút konformáció olyan, mint a 9. ábrán látható. Az $n\pi^*$ átmenet elektromos átmeneti momentumot nyerhet, ha az eredeti n -pályába egy kevés π jelleget is „belekeverünk”. A formaldehidmolekula esetében a C_{2v} szimmetria miatt az ilyen jellegű pályakeveredés tiltott, de királis molekulákban a királis környezet közvetítésével létrejöhet. A királis környezetet elsősorban a kromoforhoz legközelebb eső σ -kötés képviseli, amely a 9. ábrán is fel van tüntetve. A módosított n -pályát nagyrészt az eredeti n (p_y) atompálya alkotja, de kismértékben belekeveredik a π és a σ molekulapálya is.

A perturbáció-elmélet szerint két kölcsönhatásban levő pálya „taszítja” egymást (energianívóik a keveredés következtében széttolódnak). Ha három pálya között jön létre kölcsönhatás, akkor a „keverést” lépésenként végezhetjük el, ahogy ezt a 9. ábra mutatja. A kisebb energiájú „kevert” molekulapálya mindig a két komponens azonos előjelű kombinációja, a nagyobb energiájú pedig az ellentétes előjelű kombináció. Előbbi a kisebb energiájú komponenst tartalmazza nagyobb arányban, utóbbi a nagyobb energiájút. Figyeljük meg, hogy a módosított π -pálya és az n -pálya keveredését a π -pályába belekevert σ -pálya határozza meg. A kétféle kombinációban a keveredő n -pálya „azonos”,

illetve „ellentétes” fázisát a módosított π -pálya σ -komponensének „alsó csücske” dönti el. A végleges „kevert” n -pályában ennek a „ σ -csücsök”-nek és a p_y -atompálya hozzá közel eső részletének ellentétes a fázisa — egyik „üres”, másik „bevonalkázott”. Végeredményben ebben nyilvánul meg az a tény, hogy a lokálisan szimmetrikus kromofort a környezet teszi királissá. Az így előállított HOMO és a LUMO (π^*) „szorzata” mindenképpen azonos irányú $\vec{\mu}$ és \vec{m} vektort eredményez, akár úgy választjuk a LUMO fáziselőjeleit, mint az ábrán, akár fordítva. Az ábrának megfelelő abszolút konformáció tehát pozitív Cotton-effektust hoz létre az $n\pi^*$ átmenetre. A kísérletileg talált eredmény a „naív” elmélettel jól értelmezhető. Az előbbi eljárás alkalmazása oktáns típusú szabályt ad, sőt az oktánsszabály alóli néhány látszólagos kivétel is megmagyarázható.



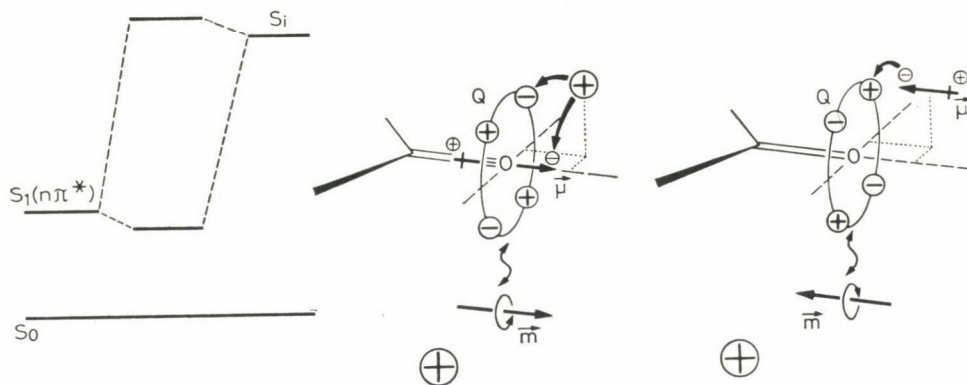
10. ábra. A $p_y \rightarrow p_x$ elektronátmenet. A mágneses átmeneti momentum és a hozzátartozó kvadrupólus közötti összefüggés

Ha a második szféra akirális, akkor a fenti eljárást nem alkalmazhatjuk, mert a távolabbi — királisan elhelyezkedő — kötéseknek a többi kötésen át érvényesülő hatása nagyon gyenge és csak kivételesen észlelhető. Ilyen esetben a kromoforhoz képest királisan elhelyezkedő töltéseknek vagy dipólusoknak a téren át megnyilvánuló hatása eredményezheti a különböző állapotok keveredését.

A gerjesztett állapotok közül az $n\pi^*$ a legkisebb energiájú. Bármelyik más gerjesztett állapotnak — amelyet ebbe a királis környezet belekeverhet — csak nagyobb lehet az energiája, ezért a módosított $n\pi^*$ állapot mindenképpen az S_1 és az S_1 állapotok közti kedvező kombináció lesz. A töltés és a mágneses momentum között fennálló nagyon gyenge kölcsönhatás a következőképpen értelmezhető. Minden \vec{m} vektorhoz egy kvadrupólus (Q) tartozik; a kettő közötti összefüggés a 10. ábrán látható. A Ψ_a és Ψ_g hullámfüggvények szorzatának előjeleit — mint már láttuk — ellentétes előjelű töltésekkel, vagyis az elektronsűrűség növekedésével, illetve csökkenésével azonosíthatjuk. A cirkuláris töltésmozdulás irányát pedig úgy kapjuk meg, hogy az alapállapotú pálya egyes

részleteit a gerjesztett állapotú pálya *azonos* fázisú részleteibe visszük át. Így kapcsolatot teremthetünk a mágneses átmeneti momentum iránya és a hozzá tartozó kvadrupólus töltéseinek elrendeződése között.

Először vizsgáljuk meg azt, milyen eredmény adódik az állapotok keveredésére az intrakromoforális mechanizmus szerint. Az $n\pi^*$ állapottal való keveredésre a $\pi\pi^*$ állapot (S_1) látszik különösen alkalmasnak, mert ebből származhat μ_z komponens. Tétélezzük fel például, hogy a karbonilcsoporthoz viszonyított jobb felső, elülső oktánsban egy pozitív töltés (pl. egy elektronfelhővel nem teljesen árnyékolt atommag) helyezkedik el. Válasszuk az átmeneti mágneses momentum irányának önkényesen azt, amelyet a 11. ábra mutat.



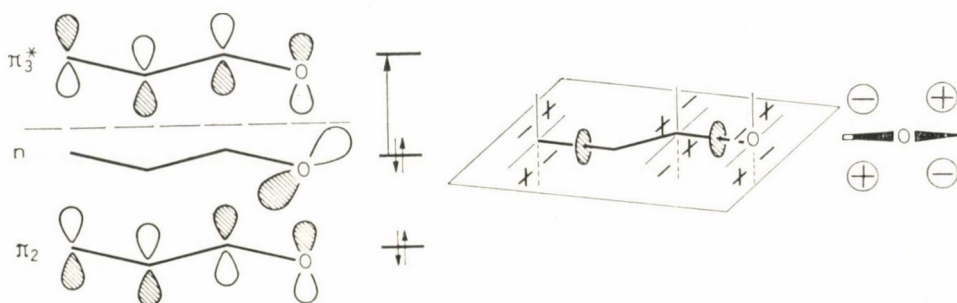
11. ábra. A ketonok $n\pi^*$ Cotton-effektusa. Balra: a két állapot kölcsönhatása. Középen, illetve jobbra: átmeneti elektromos momentum kialakulása ($\vec{\mu}$ „ellopása”) a gerjesztett állapotok intrakromoforális, illetve interkromoforális keveredése révén

Az ábrán az ehhez tartozó kvadrupólus is látható. (A töltések elrendeződése a 10. ábrán bemutatott összefüggésnek felel meg.) A „perturbáló” pozitív töltéshez a kvadrupólusnak egy negatív töltése esik a legközelebb, kölcsönhatásuk tehát kedvező. Az S_1 állapot „kedvező” keveredése folytán kialakuló átmeneti elektromos momentumnak is olyan irányúnak kell lennie, hogy közte és a perturbáló töltés között *kedvező* legyen a kölcsönhatás, ezért a dipólus negatív töltése kerül közelebb a pozitív töltéshez. Ebből az következik, hogy a két átmeneti momentum párhuzamos és egyirányú, a CD tehát pozitív. (Ebben az esetben a mágneses momentumhoz tartozó kvadrupólus és az elektromos momentumhoz tartozó dipólus egymáshoz viszonyított helyzetét a „perturbáló” töltés határozza meg, amelynek jelenlétére a kiralitás visszavezethető.) Egyszerűen belátható, hogy akkor is helyes előjeleket kapunk az oktáns-szabályra, ha negatív a perturbáló töltés.

Interkromoforális keverésre valamelyik közeli C—C kötés ugyancsak elektromosan megengedett $\sigma\sigma^*$ átmenetét használhatjuk fel. Ennek az energiája is jóval nagyobb, mint az $n\pi^*$ átmeneté, tehát ismét a kedvező kombiná-

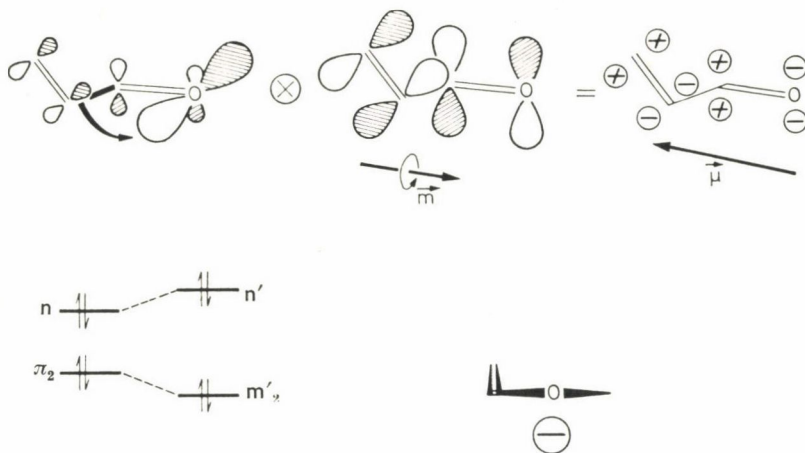
ciót kell figyelembe vennünk. Ha a mágneses átmeneti momentum irányául most a 11. ábra jobb oldalán láthatót választjuk, akkor a jobb felső, elülső oktánsban olyan átmeneti elektromos momentumnak kell kialakulnia, hogy annak a dipólusa a kvadrupólussal kedvező elektrosztatikus kölcsönhatásban legyen. Az \vec{m} és a $\vec{\mu}$ vektor ismét egyirányú, s ennek megfelelően a CD pozitívnak adódik. Eszerint bármelyik mechanizmust választjuk is ki, az eredmény azonos.

Vizsgáljunk meg végül két példát a konjugált telítetlen ketonok köréből. Ebben az esetben a LUMO a virtuális π_3^* -pálya, amelynek két nemtriviális csomósíkjja van. Ha a kromoforrészlet koplanáris, azaz lokálisan akirális, akkor az egyes szektorokra vonatkozó hozzájárulásokat ugyanúgy számolhatjuk ki, mint a legutóbbi példában. A karbonilcsoporthoz viszonyított jobb felső, elülső oktánsban levő „perturbáló” csoport vagy kötés CD-hozzájárulása ebben az esetben is pozitív. Ha azonban a hátsó oktánsokba megyünk át, kétszer lépünk át csomósíkon, az előjelek tehát kétszer is feleсерélődnék. Az így levezetett szabály (12. ábra) szintén összhangban van a kísérleti eredményekkel.



12. ábra. Koplanáris telítetlen konjugált ketonok Cotton-effektusa. Balra: az $n\pi^*$ elektronátmenetben szerepet játszó három molekulapálya. Jobbra: a CD-hozzájárulások előjele és a kísérleti szabály

A másik példa legyen a nemkoplanáris enon-kromofor, amely önmagában királis, ezért királis „környezetre” nincs is szükség a CD fellépéséhez. Ha itt is azt tételezzük fel, hogy az $n\pi_3^*$ átmenet a hiányzó elektromos átmeneti momentumot a $\pi_2\pi_3^*$ átmenettől „lopja el”, akkor a módosított n -pálya fázisainak előjelét most a királis π_2 -pálya szabja meg (13. ábra). (Ne felejtjük el, hogy a módosított n -pálya az eredeti n -atompálya és a π_2 -molekulapálya „kedvezőtlen” kombinációja, ezért a pályának egymáshoz közel eső részletei ellentétes fázisúak.) Bármelyik fáziskombinációt választjuk is a π_3^* -pályára, a két átmeneti momentum egymással ellentétes irányú lesz, vagyis az ábrán szereplő abszolút konformációra negatív CD adódik, ami szintén egyezik a kísérleti eredményekkel. Hasonló módon kimutatható, hogy az α -ciklopropil-ketonok és az α -oxido-ketonok esetében is ez az „inverz” oktáns-szabály érvényes.



13. ábra. Nemkoplanáris telítetlen konjugált ketonok Cotton-effektusa. Fent: a „kevert” n -pálya a π_2 -pálya által indukált fázisokkal, valamint a formális pályaszorzás és az annak eredményeként adódó átmeneti momentumok. Lent: a pályák kölcsönhatása, illetve a kísérleti szabály

A bemutatott példák azt bizonyítják, hogy a „naív” MO-elmélet alkalmazásával sok esetben valóban jól értelmezhetők a tapasztalati szabályok. Kétségtelen, hogy a CD előjele nem mindig mondható meg előre, de már az is nagy segítség, ha a kísérleti eredményeket legalább utólag értelmezni tudjuk, mert így lehetőség nyílik arra, hogy szemiempirikus úton általános szabályokat fogalmazzunk meg és a kivételeket is megmagyarázzuk.

*

Hálás köszönetemet fejezem ki a Deutsche Forschungsgemeinschaft-nak és a Fonds der Chemischen Industrie-nak az anyagi támogatásért, a Magyar Tudományos Akadémiának pedig a meghívásért.

Nagyon köszönöm kedves barátaimnak, SOHÁR PÁL-nak és KAJTÁR MÁRTON-nak, hogy magyarul fogalmazott kéziratomat átnézték és nyelvi botlásaimat kijavították. Őszintén örülök, hogy az ő segítségükkel végre a nekem annyira kedves magyar nyelven jelenhet meg cikkem.

E témából az Angewandte Chemie-ben részletesebb dolgozat jelenik majd meg, amelyben az idevágó irodalom is megtalálható. (Az ábrák közzléséhez az Angewandte Chemie szerkesztősége előzékenyen hozzájárult.)

Összefoglalás

Az optikailag aktív vegyületek kiroptikai sajátságai (ORD, CD) és molekuláik abszolút geometriája közti összefüggés sok esetben jól értelmezhető a molekulapálya-elmélet egyszerű fogalmainak „naív” (kvalitatív) alkalmazásával. A cikk röviden ismerteti a poláros fény és a királis molekulák kölcsönhatásának fizikai alapjait és sok példán mutatja be, hogyan lehet a CD-spektrumból a molekulák térszerkezetére következtetni.

Summary

The relationship between chiroptical properties (ORD, CD) of optically active substances and the absolute geometry of their molecules can be in many cases well explained by applying some simple, qualitative ideas of the molecular orbital theory. In the present review a brief survey is given on the physical basis of the interaction of polarized light with chiral molecules, and many examples are presented for the determination of the stereochemistry of molecules from the CD spectra.

AZ ALDRIN, A DIELDRIN ÉS A TOXAFÉN HIDRODEKLÓROZÁSA*

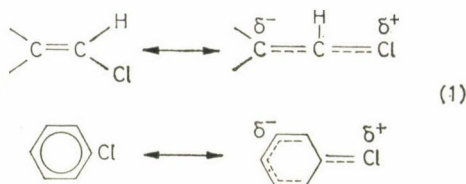
R. B. LAPIERRE,** E. BIRON, L. GUCZI,***
W. L. KRANICH, A. H. WEISS

(Department of Chemical Engineering, Worcester Polytechnic Institute,
Worcester, Mass, 01609, USA)

Érkezett 1978. június 8-án

Bevezetés

A közelmúltban foglalkoztunk az 1,1-bisz(p-klór-fenil)-2,2-diklór-etilén (p,p' DDE) [1,2], a megfelelő etán (p,p' DDD) [1] és tipikus poliklór-bifenil (PCB) keverék katalitikus hidrodeklórozásával. Mind gáz-, mind folyékony fázisban tanulmányoztuk e reakciókat hordozó palládium- és nikkeltatalizátorokon. Az olefin és aromás klórok nagymértékben reakcióképesnek mutatkoztak, ugyanis ezek a szén-klór kötések határozott kettőskötés jellegű vesznek fel a π -elektronok delokalizálása útján a katalitikus centrumokon [4]:



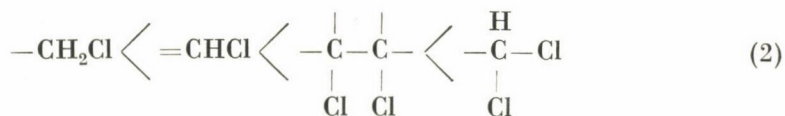
A DDE olefin klóratomjainak hidrodeklórozása összetett folyamat, ugyanis több reakció megy végbe anélkül, hogy köztitermék deszorbeálódna, azaz a DDE mindkét klóratomjának eltávolítását az olefin kötés gyors hidrogéneződése követi, egyetlen lépésben, a köztitermék deszorpciója nélkül. Természetesen a felületi reakciók lépcsőzetesek vagy nem lépcsőzetesek lehetnek. Az aromás hidrodeklórozás viszont [1–3] lépcsőzetes folyamat, és kevésbé függ a hidrogéntől, mint az olefin reakció. WEISS és KRIGER [5] az 1,2-diklór-etilén, vinil-klorid és a megfelelő klór-etán platinakatalizátorral történő hidrodeklórozásáról szóló tanulmányukban rámutatnak, hogy az olefin klór reakcióképessége sokkal nagyobb volt, mint az alifásé. Az olefin hidrodeklórozás ismét az olefin hidrogéneződésének előjele volt.

*Előadva a Reakciókinetika- és Katalízis Munkabizottság 1978. május 11-i ülésén.

**Jelenlegi cím: Mobil Research Corp., Princeton, N. J.

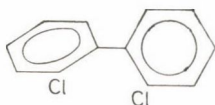
***Jelenlegi cím: MTA Izotóp Intézete, 1525 Budapest 114, Postafiók 77

HÖRNER és munkatársai [6] Raney-Nickel folyékony fázisban való alkalmazásával a következő aktivitási sorrendet állították fel alifás hidroklorozásra vonatkozóan:



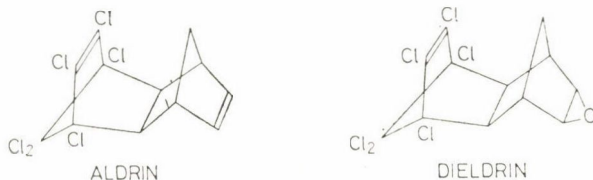
A DDD [2] mindkét alifás klórja egy lépésben szakad le, hasonlóan ahhoz, amelyet WEISS és munkatársai [7] tapasztaltak a CCl_4 platinakatalizátorral közvetlenül metánná történő hidroklorozásakor.

Megfigyelések szerint a PCB hidroklorozásának szelektivitását és relatív sebességét szterikus tényezők befolyásolják, azaz az orto és (meta+para) helyzetű klóratomok más-más sebességgel reagálnak. Az orto helyzetű klóratomok meggátolják, hogy a klórozott difenil molekulák egy síkban helyezkedjenek el, így az adszorpció kedvező a klór leszakadására.

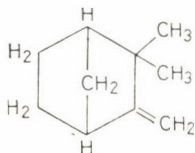


Jelen munkánkban az aldrin, a dieldrin és a toxafén hidroklorozásakor kapott eredményeinket foglaljuk össze, amelyek illusztrálják a kombinált szterikus és szubsztituens hatásokat, ill. a reakció sztöchiometriáját.

Az aldrin és megfelelő epoxidja, a dieldrin szerkezete:

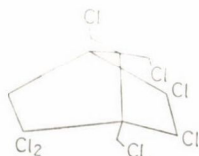


A toxafén poliklórozott szénhidrogének bonyolult keveréke, rendszerint 67–69 súly % klórtartalommal, amelyet kámfor ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) klórozásával állítanak elő:



HOLMSTEAD és munkatársai [8] megállapították, hogy a kereskedelmi toxafén alkotó részeinek több mint kétharmada $\text{C}_{10}\text{H}_{18-x}\text{Cl}_x$ vegyület, amelyben az

olefinkötés a klórozás alatt telítődik. Izomerizáció szintén végbemegy a klórozás alatt. Tipikus, jellegzetes toxafén keverékből izolált vegyület a heptaklorobornán [9], azaz:



További példaként a toxafén kémiai összetett voltára SMITH [10] kiszámította, hogy a sztereo izomerek nélküli, a lehetséges toxafén izomerek száma — feltételezve, hogy az olefint a szénváz átrendezése nélkül klórozták — 8640.

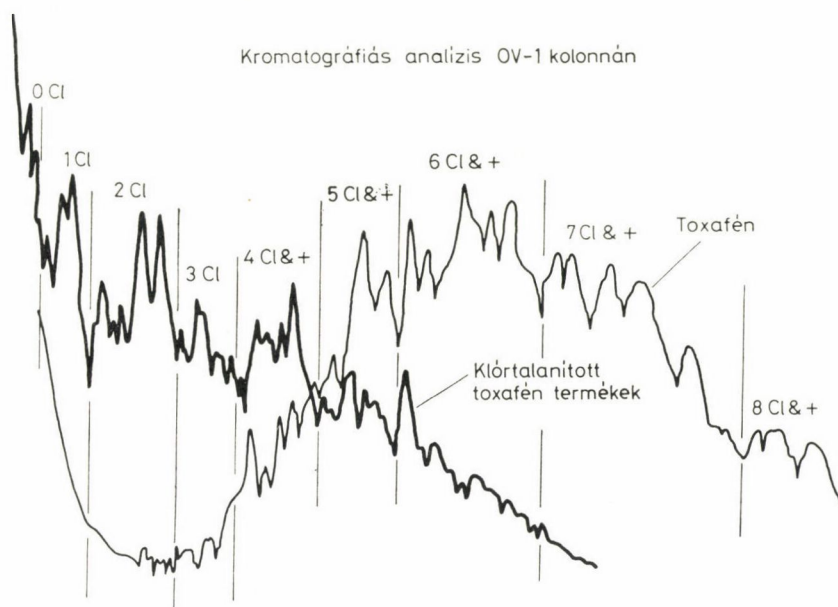
Kísérleti rész

Vizsgálataink során technikai minőségű vegyszereket használtunk. Aldrin- és dieldrinmintát a Shell Development Company, Modesto, California biztosított, toxafént pedig a Hercules Inc., Willmington, Del. A reakció mérésére teflon bélésű autoklávot használtunk, amelynek ismertetése, valamint a kísérletek részletei korábbi közleményünkben található meg [2].

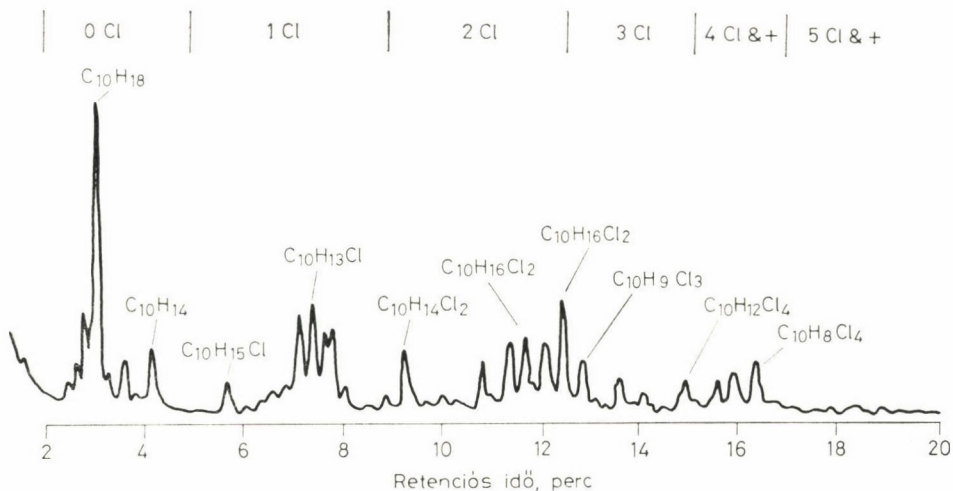
GC—MS technikával jellemeztük a reagenseket és a termékeket. Perkin-Elmer 900 gázkromatográfot használtunk, amely Jet szeparátorral kapcsolódott a DuPont 21—491 kettős fókuszú tömegspektrométerhez. A reakció termékeinek szétválasztására 2,7 m × 1/0,2 m hosszú, 3%-os OV—17-tel nedvesített 80—100 mesh Chromosorb W-vel, és 1,5 m × 1/0,2 m hosszú, 3%-os OV—1-gyel nedvesített 80—100 mesh Chromosorb W-vel töltött kolonnákat használtunk. Az aldrin és a dieldrin tömegspektrumaival SAFE és HUTZINGER [11] foglalkozott. Mindkét vegyület fragmentációját fordított Diels-Alder reakciókkal (RDA) jellemzik, amelyet Cl vagy HCl eltávolítása kísér, vagy egyszer megelőz. Hasonló spektrumokat lehetett megfigyelni aldrin és dieldrin reakciótermékek esetében is. Az RDA reakciókkal létrejött töredékek kevésbé intenzívek voltak aldrin esetében, ahol a nem klórozott olefin telített volt. Mivel a spektrumokat RDA reakciókkal jellemezték, nem lehetett azonosítani, hogy melyik klóratom távozott a hidrodeklórozás alatt.

Az 1. ábra a toxafén reagens kromatogramjait mutatja be OV—1 szétválasztva, ill. jellemző reakciótermékek. A termékek jobban elkülöníthetők OV—17 oszlop segítségével, amint ez a 2. ábrában látható. A vegyületeket részben azonosítottuk tömegspektroszkópiával.

HOLMSTEAD és munkatársai [8] a toxafén két komponensének, a C₁₀H₁₁Cl₇-nek és a C₁₀H₁₀Cl₈-nak a tömegspektrumaival foglalkoztak. Eredményeik azt mutatják, hogy egyik vegyületben sem figyelhetők meg molekuláris ionok a CI és EI spektrumban, hanem inkább a legnagyobb molekula-



1. ábra. Toxafén és a reakciótermékek kromatogramja (a komponensek részleges analízise tömegspektrométerrel)



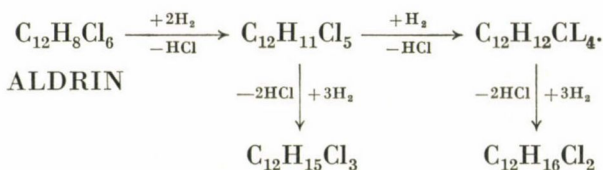
2. ábra. Toxafén és reakciótermékek analízise gázkromatográfiás (OV-17 kolonna) — tömegspektrométeres analízise

súlyú $M-Cl^+$ ionok. Ez a viselkedés egyik geminális klóratom elvesztésére utal, stabilizált karbóniumion egyidejű keletkezésével. Mivel ezeket a klóratomokat hidrogénnel helyettesíteni lehet a reakció folyamán, molekulaionok jelenléte

feltételezhető. Ezért nagy konverziónál a toxafén klórszáma pontosan meghatározható, mivel a geminális klóratomok nagy reakcióképességük miatt teljesen hidrogénnel helyettesíthetők. Másrészt, kis konverziónál mind a termékek, mind a nem reagált toxafén vizsgálata jelentős eloszlási hibákkal jár, a molekulásúly tömegspektrométerrel történő meghatározása miatt. Az 1. és a 2. ábrában látható nagyobb klórtartalmú mintáknál az egyes fajták nem választathatók teljesen szét. Ezt a klórszámok mellett tüntetjük fel, pl. 4 Cl +.

Eredmények

Az aldrin, és megfelelő epoxidja, a dieldrin hidrodeklórozási reakcióinak összehasonlítását illusztrálja a megfelelő 3. és 4. ábra. Ezeket a kísérleteket 61% Ni kovaföld (Girdler G49) katalizátor alkalmazásával végeztük, amely már aktív katalizátornak bizonyult a DDE és PCB hidrodeklórozásában. Ezekben a kísérletekben 100 g etanos 2 s% (amely 10% NaOH-t tartalmaz, a HCl semlegesítéséhez — 6 klóratom eltávolításával — szükséges mennyiségén felül) tartalmú aldrin és dieldrin oldatot használtunk. A teflon autoklávba helyezett reakcióelegy 50 mg katalizátort tartalmazott. A reakció hőmérséklete 130 °C, a H₂ nyomása 50 atm. A 3. és a 4. ábra az azonosított termékek relatív móltörtjeit ábrázolja a reakcióidő függvényében. Csak az azonosított termékeket véve figyelembe, aldrinkísérlet sztöchiometriája, a 3. ábra alapján felírható:

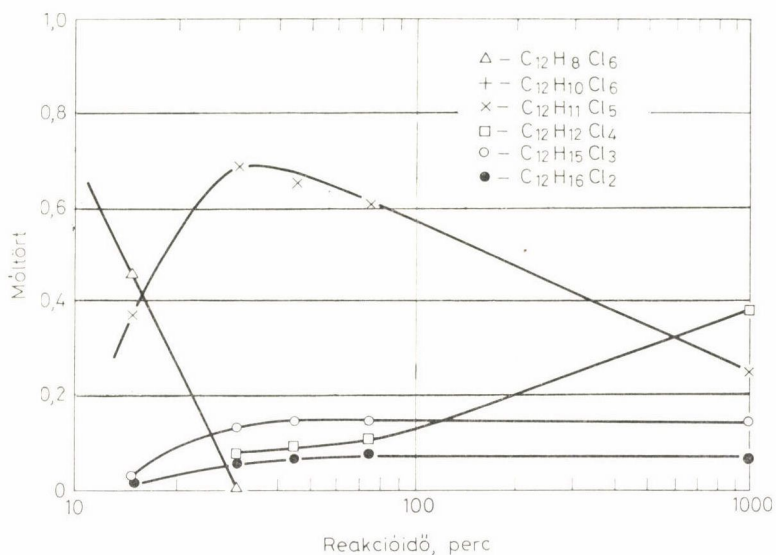


Ennek megfelelően a 4. ábrában bemutatott dieldrin-kísérletek sztöchiometriája:

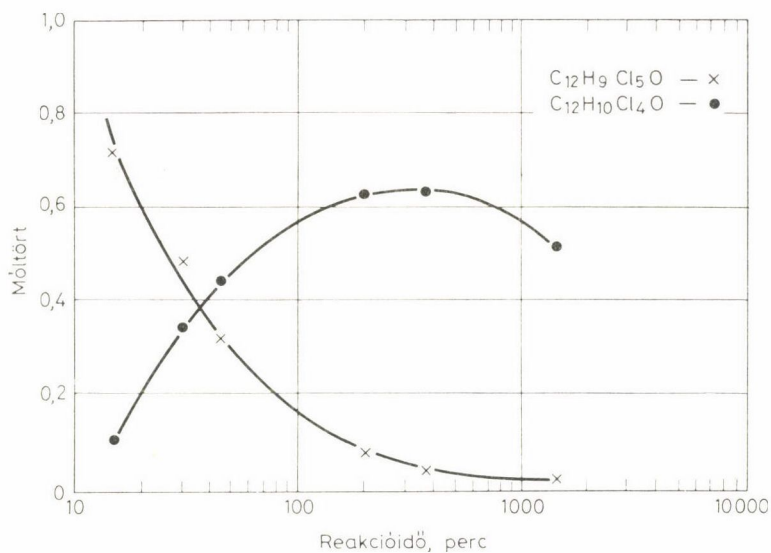


Ez a viselkedés a következőképpen magyarázható.

Az a tény, hogy az aldrin először hidrogéneződik és azután veszít el egy klórt, a dieldrin viszont először veszít el egy klórt, azt jelenti, hogy az aldrin klórt nem tartalmazó csoportja a reakció kezdeti szakaszában hidrogéneződik. 1,2-diklór-etilénnel [5] és DDE [1,2]-vel foglalkozó tanulmányunkból ismert, hogy olefinkötés esetében a hidrodeklórozás megelőzi egy eredetileg klórozott olefinkötés hidrogéneződését; ezt a most kapott adatok is bizonyítják. Az első lépés nem a diklór-etilén részleges hidrogéneződése, hanem az etilén kötés telítése a geminális klór egyidejű eltávolításával. A nem klórozott olefin kezdeti



3. ábra Az aldrin deklórozott termékeinek eloszlása a reakcióidő függvényében

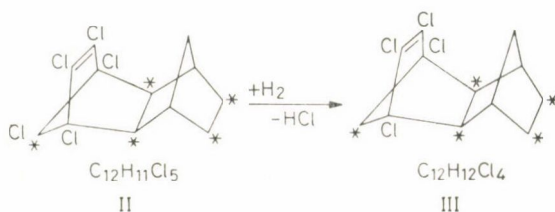


4. ábra. A dieldrin deklórozott termékeinek eloszlása a reakcióidő függvényében

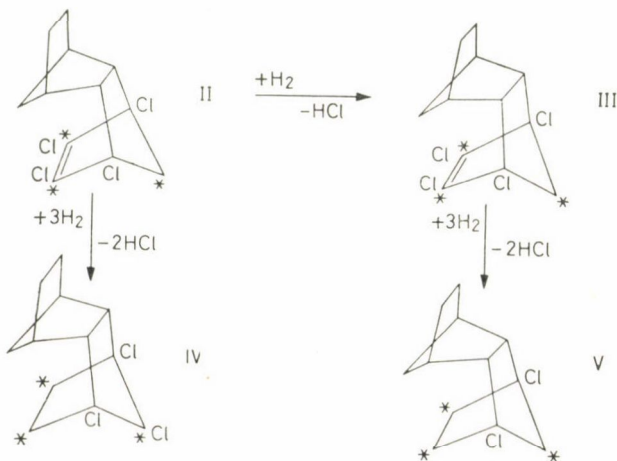
hidrogénezése, amely az egyik klóratom összetett eltávolításával jár együtt, arra enged következtetni, hogy az aldrin főként a következő módon adszorbeálódik a katalizátor felületén és a reakció a felület és szénváz közötti kötések szénatomjainál megy végbe:



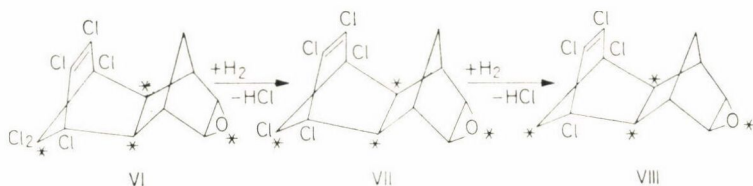
Ez a szerkezet lehetővé teszi a két geminális klór egyikének hidrodeklórozását, a köztitermék deszorpció nélküli hidrogéneződésével együtt és ez jellemző a hidrodeklórozási rendszereknél tapasztalt összetett viselkedésre. A kezdeti termékben alifás klóratomok is maradnak (egy szekunder klóratom adszorbeálódva marad) és ezek az olefines klórokhoz viszonyítva kevésbé reakcióképesek. Az adatok azonban azt mutatják, hogy ez a termék kismértékben reakcióképes, ugyanis $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{Cl}_4$ egyetlen lépésben képződik:



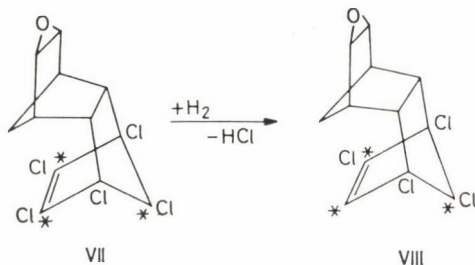
Feltételezhető, hogy ha a molekula nem a (II), ill. (III) sémában megjelölt módon, hanem az olefines klóratomot tartalmazó csoportnál adszorbeálódik, akkor a $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{Cl}_3$ (IV) és a $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{Cl}_2$ (V) képződésére többszörös klórleszakadási reakció lehet a magyarázat.



A dieldrin, amint már megjegyeztük, nem hidrogéneződik a kezdeti szakaszban, hanem a klórtalanított reakciótermékek széles spektruma tapasztalható. A 4. ábrán bemutatott főtermékek értelmezhetők az aldrinéhoz hasonló reakcióúttal:

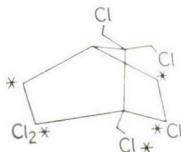


Egyik olefines klóratom eltávolításával szintén magyarázható a $C_{12}H-Cl_5O$ ból képződött nagy mennyiségű $C_{12}H_{10}Cl_4O$ vegyület:



WEISS és KRIEGER olefines klóratomok lépcsőzetes eltávolítását figyelték meg 1,2-diklór-etilén hidrodeklórozásakor, ahol a vinil-klorid mérhető köztitermék volt.

Toxafénnel hasonló kísérleteket végeztünk. A kísérleti körülmények és a kiértékelt termékeloszlás az 1. táblázatban látható. Ezek az eredmények azt mutatják, hogy a klóratomok legnagyobb része az első két órában könnyen eltávolítható, és aztán csak kis változásokat lehet megfigyelni az idő előrehaladtával. Ezek az eredmények levezethetők hepta-klorobornán molekula következő módon történő adszorpciós konfigurációjából a katalizátor felületén:



Ilyen szerkezet mellett a geminális klóratomok reakcióba lépnének, az alifás klóratomok viszont meglehetősen inaktívak maradnának.

Hasonló lépésenkénti klórleszakadást figyeltek meg növényvédőszeres több éven át történő, a természeti elemeknek kitett bomlásánál. CARLSON és munkatársai [13] azt tapasztalták, hogy a mirex, a többgyűrűs dodekaklorodekán olyan vegyületeket képez, amelyekben egyik vagy másik klór hidrogénnel helyettesíthető. A mi katalizált hidrodeklórozásunk hasonló ehhez a természetes bomlási folyamathoz.

1. táblázat

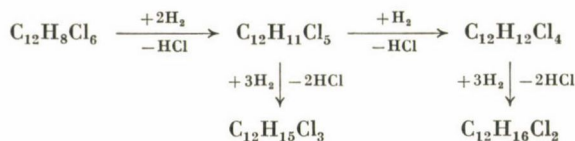
Toxafén Hidrodeklórozása 100°C-on, 50 atm nyomásnál
(4–6 súly% toxafén etanolban; 10 gm toxafén/gm katalizátor)
(Ni-kovaföldön)*

Reakcióidő (óra) Klóratom/ molekula	2	4	19
	Eloszlás (%)		
0	16,5	32,4	37,2
1	21,4	29,0	25,8
2	29,9	20,3	24,2
3	9,4	2,8	1,2
4	8,5	11,6	10,5
5	5,5	2,0	1,1
6	6,1	1,9	
7	1,5		
8	1,2		

* 68 súly% klórtartalmat véve alapul az eredeti toxafén átlagosan 7,8 klóratomot tartalmazott molekulánként

Összefoglalás

Aldrin, dieldrin és toxafén hidrodeklórozási reakcióit tanulmányozták $C_2H_5OH-NaOH$ oldatban 50 atm hidrogén nyomásnál 130 °C-on, 61% Ni-kovaföld katalizátoron. Ezeknek a nagymolekulasúlyú többfunkciós vegyületeknek stöchiometriája az egyszerű kismolekulasúlyú vegyületeknél megállapított szabályokat követi. A többlépéses reakció sémája, amelyben a köztitermék nem deszorbeálódik a katalizátor felületéről, aldrin esetében a következő:

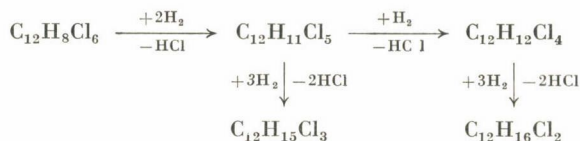


Először a molekula olefincsoportja hidrogéneződik (e körülmények között az epoxidcsoport változatlanul marad) a nagy reakcióképeségű geminális klóratomok leszakadásával párhuzamos lépésben. A molekula ezután adszorbeálódik és egy lépésben elveszíti az olefincsoporthoz kapcsolódó klóratomjait, majd az olefincsoport hidrogéneződik. Végül a legkevésbé reakcióképes alifás klóratomok távoznak a molekulából és ezek igen kis reakcióképeségének következménye, hogy dieldrin, aldrin és toxafén molekulákból a klóratomok nem távolíthatók el teljesen.

Summary

The hydrodechlorination reactions of Aldrin, of its epoxide Dieldrin, and of Toxaphene were studied in $C_2H_5OH-NaOH$ solution at 50 atm H_2 , 130 °C, using 61% Ni on Kieselguhr catalyst. The stoichiometry of these heavy multifunctional species follows the rules established

for simple low molecular weight compounds. Concerted (i.e. multiple) reactions, in which intermediate species do not desorb, are typical: For Aldrin:



First an olefinic group in a molecule hydrogenates (an epoxide is not effected at these conditions) in a step simultaneous with removal of a highly active geminal dichloride. The molecule then readsorbs to lose in one step its olefinic chlorine atoms and to hydrogenate that olefinic bond. The last highly unreactive chlorines to be removed are the aliphatic chlorines, and the consequence of their very low reactivity is that Dieldrin, Aldrin, and Toxaphene are not readily completely stripped to the corresponding hydrocarbon skeletons.

IRODALOM

1. LAPIERRE, R. B., WU, D., KRANICH, W. L., WEISS, A. H., „Hydrodechlorination of 1,1-Bis(p-chlorophenyl)-2,2-dichloroethylene (p,p'-DDE) in the Vapor Phase”, *J. Catal.*, **52**, 59 (1978).
2. LAPIERRE, R. B., BIRON, E., GUCZI, L., KRANICH, W. L., WEISS, A. H., „Hydrodechlorination of 1,1-Bis(p-chlorophenyl)-2,2-dichloroethylene (p,p'-DDE) in the Liquid Phase”, *J. Catal.*, **52**, 218 (1978).
3. *ibid.* „Hydrodechlorination of Polychlorinated Biphenyl (PCB)”, *J. Catal.*, **52**, 230 (1978).
4. COULSON, C. A., „Valence”, 2nd. ed., pp. 356–365 Oxford University Press, London (1963).
5. WEISS, A. H., KRIEGER, K. A., *J. Catal.* **6**, 167–185 (1966).
6. HORNER, L., SCHLAFER, L., KAMMERER, H., *Chem. Ber.* **92**, 1700–1705 (1959).
7. WEISS, A. H., GAMBHIR, B., LEON, R., *J. Catal.* **22**, 245–254 (1971).
8. HOLMSTEAD, R. L., KHALIFA, S., CASIDA, J. E., *J. Agr. Food Chem.*, **22**, No. 6 (1974).
9. CASIDA, J. E., HOLMSTEAD, R. L., KHALIFA, L., KNOX, J. R., OHSAWA, T., PALMER, K. J., WONG, R. Y., *Science* **183**, 520 (1974).
10. SMITH, D. H., *Anal. Chem.*, **47**, No. 7 (June 1975).
11. LAPIERRE, R. B., BIRON, E., WU, D., GUOZI, L., KRANICH, W. L., WEISS, A. H., „Handbook for Catalytic Hydrodechlorination of Polychlorinated Pesticides and Related Substances”, Final Report EPA Grant R 802–857–01, (June 1976).
12. SAFE, S., HUTZINGER, O., „Mass Spectroscopy of Pesticides and Pollutants” CRC Press (1973).
13. CARLSON, D. A., KONYHA, K. D., WHEELER, W. B., MARSHALL, G. P., ZAYLSKIE, R. G., *Science* **194**, 939 (1976).

LOKÁLIS MÓLTÖRT-MODELLEK GŐZ—FOLYADÉK ÉS FOLYADÉK—FOLYADÉK EGYENSÚLYOK SZÁMÍTÁSÁRA I.

KEMÉNY SÁNDOR

(Budapesti Műszaki Egyetem, Vegyipari Műveletek Tanszék, Budapest)

Érkezett: 1978. január 3-án

Bevezetés

A desztilláció és extrakció kvantitatív tárgyalásához, a műveleti egységek tervezéséhez szükség van a fázisegyensúlyi összefüggések (gőz—folyadék, ill. folyadék—folyadék egyensúlyok) ismeretére. Biner elegyekre az irodalomban gyakran nem találunk olyan adatokat, amelyeket a megfelelő hőmérséklet-, vagy nyomástartományban mértek; többkomponensű rendszerek egyensúlyi viszonyaira pedig gyakran egyáltalán nincsenek irodalmi adatok. A termodinamika és a statisztikus mechanika önmagában nem szolgáltatja a szükséges egyensúlyi adatokat, valamelyes kísérleti munkára szükség van. A termodinamika azonban hasznos eszköz a kísérleti adatok interpolálásához és extrapolálásához (más nyomásra és hőmérsékletre). Különösen hasznosak azok a módszerek, amelyek segítségével biner mérési adatokból becsülhetjük többkomponensű elegyek egyensúlyi viszonyait, minthogy az ilyen egyensúlyok mérése elég nehéz és fáradságos kísérleti munkát igényel. A számítógépek elterjedése következtében ma már olcsóbb és gyorsabb számítógéppel számolni, mint mérni, ezért célszerű a mérések számát redukálni.

Igen jó szolgálatot tehetnek azok a módszerek, amelyek lehetővé teszik, hogy a kísérletezés előtt számításokkal következtessünk extrakciós oldószerek vagy extraktív desztillációs ágensek alkalmasságára; így a kísérletekre csak a számítások ellenőrzéséhez és pontosításához van szükség.

A Wilson-egyenlet [1] és a rokon elveken felépülő modellek a régebben használatos összefüggésekhez képest ugrásszerű fejlődést hoztak, segítségükkel biner mérési adatokból a korábbiaknál jóval (esetenként nagyságrenddel) pontosabban becsülhetők a többkomponensű egyensúlyok, valamint gőz—folyadék egyensúlyi adatokból folyadék—folyadék egyensúlyok is számíthatók és viszont. A Wilson-egyenlet megjelenését megelőzően használatos modelleket igen jól összefoglalja HÁLA könyve [2].

Ezen cikk célja bemutatni a modellek elméleti hátterét, a feltételezéseket, elhanyagolásokat és áttekinteni, rendszerbe foglalni a rokon típusú modelleket.

A gőz—folyadék és folyadék—folyadék egyensúlyok számítása egymással igen közeli rokonságban van, így a két területet együttesen célszerű tárgyalni.

Az első (I) cikkben a statisztikus- mechanikai alapokat foglaljuk össze, a második részben (II) pedig részletesen ismertetjük a lokális móltört-, illetve térfogattört-modelleket.

1. Termodinamikai alapok

Az elegyek termodinamikájának igen részletes összefoglalása található VAN NESS könyvében [3].

A fázisegyensúly általános feltétele a következő:

$$\mu_i^{(j)} = \mu^{(k)} \quad (i = 1, \dots, r), \quad (1)$$

ahol $\mu_i^{(j)}$ az i -edik komponens kémiai potenciálja a j -edik fázisban, r a komponensek száma.

Gőz–folyadék egyensúlyra a következő összefüggés adódik:

$$y_i P z_i = x_i \gamma_i p_i^0 \quad (i = 1, \dots, r), \quad (2)$$

ahol x_i, y_i az i -edik komponens móltörtje a folyadék-, illetve a gőzfázisban, γ_i az aktivitási koefficiense a folyadékfázisban,

p_i^0 a tiszta i -edik komponens tenziója,

P az össznyomás,

z_i az ún. gőzkorrekciós tényező.

A z_i gőzkorrekciós tényező a gőzfázis tökéletes gáztól és ideális elegytől való eltérését veszi figyelembe, számítása pl. a PRAUSNITZ és munkatársai könyvében [4] leírt módon történhet a gőzfázisra vonatkozó $P-v-t$ mérési adatok alapján vagy becsült viriálegyütthatók segítségével.

A tiszta komponens p^0 tenziója pl. az Antoine-egyenletből

$$\log p^0 = A - \frac{B}{C + t} \quad (3)$$

számítható, az egyenlet konstansait kézikönyvekből vehetjük.

A (2) képletben szereplő γ aktivitási koefficiensek a folyadékfázis összetételének és a hőmérsékletnek a függvényei, tulajdonképpen e függvények megadása a feladat, mivel ismeretükben a gőz–folyadék egyensúlyi viszonyok (pl. adott x -hez és P -hez y és t) számíthatók.

Folyadék–folyadék egyensúlyra a következő összefüggés érvényes:

$$x_i' \gamma_i' = x_i'' \gamma_i'', \quad (4)$$

ahol ' és '' a két folyadékfázist jelöli.

A $\gamma_i = \gamma_i(x, t)$ függvény ismeretében (mindkét fázisra) az egyensúly itt is számítható. Az elegyek termodinamikai jellemzésére célszerű bevezetni az elegyítési- és a többlet-állapotfüggvényeket.

Például a moláris elegyítési szabadentalpia-változás definíciója

$$G^M = G^{\text{elegy}} - \sum_i x_i G_i^\circ, \quad (5)$$

ahol G_i° jelöli a tiszta i -edik komponens moláris szabadentalpiáját. A moláris többlet-szabadentalpia-függvény definíciója pedig

$$G^E = G^{\text{elegy}} - G^{\text{id. elegy}}, \quad (6)$$

vagyis az ideális elegyhez képest jelentkező többletet fejezi ki. Hasonló definíciók érvényesek az elegyítési és a többlet-szabadenergiára (F^M, F^E), -entalpiára (H^M, H^E), -energiára (U^M, U^E), -entrópiára (S^M, S^E), térfogatra (V^M, V^E) stb. Azon állapotfüggvények értéke, amelyekben az entrópia nem szerepel, ideális esetben additive tevődik össze a komponensek állapotfüggvény-értékeiből pl.

$$H^{\text{id. elegy}} = \sum_i x_i H_i^\circ, \quad (7)$$

ahol H_i° a tiszta i -edik komponens moláris entalpiája. Ebből az is következik, hogy

$$H^{\text{M. id. elegy}} = 0. \quad (8)$$

Ezzel a moláris többlet-entalpia

$$H^E = H^{\text{elegy}} - H^{\text{id. elegy}} = H^{\text{elegy}} - \sum_i x_i H_i^\circ = H^M \quad (9)$$

az állandó nyomáson vett elegyítési hővel egyenlő. Hasonlóan $U^E = U^M$, $V^E = V^M$.

Az entrópia ideális elegyben sem tevődik össze a komponensek entrópiájából, hanem

$$S^{\text{id. elegy}} = \sum_i x_i S_i^\circ - R \sum_i x_i \ln x_i. \quad (10)$$

A második szummát konfigurációs entrópiának nevezik. Az elegyítési entrópiaváltozás ideális elegyre

$$S^{\text{M. id. elegy}} = - R \sum_i x_i \ln x_i. \quad (11)$$

Az elegyítési szabadentalpia-változás ideális elegyre:

$$G^{\text{M. id. elegy}} = H^{\text{M. id. elegy}} - T S^{\text{M. id. elegy}} = RT \sum_i x_i \ln x_i. \quad (12)$$

A többlet-szabadentalpia-függvény kapcsolata a többi állapotfüggvényekkel a következőképpen adható meg:

$$G^E = H^E - T S^E = U^E + P V^E - T S^E = F^E + P V^E. \quad (13)$$

Kondenzált fázisoknál a szokásos nyomás-tartományban az elegyítési térfogatváltozás hatása (PV^E) elhanyagolható,

$$G^E \simeq F^E \quad (14)$$

és

$$H^E \simeq U^E. \quad (15)$$

Ez az egyszerűsítés azért is előnyös, mert a statisztikus mechanika állandó térfogatú rendszerek állapotfüggvényeire (F, U) ad összefüggéseket, a felhasználás szempontjából viszont az állandó nyomású rendszerek állapotfüggvényei (G, H) előnyösebbek.

A $PV^E = 0$ elhanyagolás szigorúan csak $P = 0$ nyomásra érvényes, ezért pl. PRAUSNITZ és munkatársai [4] úgy járnak el, hogy az aktivitási koefficienseket zérus nyomásra számítják ki és termodinamikai összefüggések segítségével korrigálják az aktuális nyomásra (ez a korrekció is a z_i gőzkorrekciós tényező része).

A többlet-szabadentalpia-függvényből deriválással megkaphatók a többlet-entalpia, többlet-entrópia és az aktivitási koefficiensek is:

$$\frac{\partial \left(\frac{G^E}{T} \right)}{\partial T} = - \frac{H^E}{T^2} \quad (16)$$

$$\frac{\partial G^E}{\partial T} = - S^E \quad (17)$$

$$\left[\frac{\partial (n_T G^E)}{\partial n_i} \right]_{P, T, n_j \neq i} = RT \ln \gamma_i, \quad (18)$$

ahol n_T az elegy összmólszámát, n_i az i -edik komponens mólszámát jelöli.

HÁLA [2] szerint a G^E -függvényből deriválással kapott γ -egyenletek automatikusan kielégítik a Gibbs–Duhem-egyenletet.

A korlátolt elegyedés feltétele

$$\frac{\partial^2 G^M}{\partial x^2} < 0 \quad (19)$$

vagy másképpen:

$$\frac{\partial^2 G^E}{\partial x^2} + \frac{RT}{x_1 x_2} < 0. \quad (20)$$

Az egy mól elegyre vonatkozó állapotfüggvényeket nagy betűvel, az egész elegyre vonatkozókat kis betűvel fogjuk jelölni pl. $g = n_T G$.

A feladat olyan modellek felépítése, amelyek megadják a $G^E = f(x, t)$ függvényt. Erre a termodinamika önmagában nem képes, segítségül kell hívni a statisztikus mechanikát.

2. Statisztikus mechanikai modellek folyadék-elegyekre

2.1 Tiszta folyadékok és elegyek modelljei

A gázok molekulái egymástól távol vannak és nagy térfogatban végeznek viszonylag szabadon translációs mozgást. A kristályos szilárd anyagok atomjai, ionjai rácsot alkotnak, a rácspontok rezgő mozgást végeznek. A folyadékok e két állapot között átmeneti helyet foglalnak el. A folyadékok szerkezetének és tulajdonságainak leírásához két feladatot kell megoldani [5]: az intermolekuláris potenciális energia kvantummechanikai problémáját és a kondenzált fluidum állapotegyenletének statisztikus mechanikai problémáját. Napjainkig is csak igen közelítő kezelésmódok (vagy alig használható matematikai formalizmusok) állnak rendelkezésre, bár ezek sok kvalitatív ismeretet nyújtanak a folyadék-oldatokról.

Több remény van az elegyek többlet-állapotfüggvényeinek leírására, minthogy ilyenkor csak a kölcsönhatások változását kell megadni a tiszta komponensekhez, illetve az ideális elegyhez képest. E többlet-hatások főképpen a következőkből adódnak: a különböző molekulák között ható erők lényegesen eltérhetnek az azonos molekulák között ható erőktől, ez okozza az elegyítési hőeffektust is. A különböző molekulák alak és nagyság szerint jelentősen eltérőek lehetnek, így a molekuláris elrendezés variációinak száma megnő a tiszta folyadékéhoz képest, ez okozza az elegyítési többlet-entrópia egy részét. A különböző molekulák erősebben (vagy gyengébben) kapcsolódnak egymáshoz, mint az azonos molekulák, ezáltal bizonyos molekuláris rendezettség alakul ki, ez is az elegyítési entrópiában jut kifejezésre. Az elegyítés okozta térfogatváltozás is befolyásolja az entrópiát.

A folyadékok szerkezetének leírására két, alapvetően különböző kiindulási mód ismeretes: a folyadékot sűrű és nem-tökéletes gázként kezelik (van der WAALS, van LAAR, BENEDICT—WEBB—RUBIN stb.), vagy pedig kristályszerűen képzik el (GUGGENHEIM). E cikkben az utóbbi interpretáción alapuló modellekkel foglalkozunk. Az oldatok elméletének fejlődéséről az Annual Reviews of Physical Chemistry c. folyóiratban Solutions of Nonelectrolytes sorozattal néhány évenként összefoglaló cikkben számolnak be [5–8].

2.2 *A szükséges statisztikus mechanikai alapok*

Vegyünk egy adott hőmérsékletű, térfogatú és összetételű rendszert. A makroszkopikus (észlelhető) egyensúlyi tulajdonságokat a rendszer kvantum-állapotainak súlyozott átlagolásával kaphatjuk meg.

A súly (ún. Boltzmann-faktor)

$$\exp(-E_r/kT), \quad (21)$$

ahol E_r az r -edik kvantumállapot energiája, k pedig univerzális állandó (Boltzmann-állandó), értéke $k = R/N$ (a gázállandó osztva az Avogadro-féle számmal).

Eszerint annak valószínűsége, hogy a rendszert az r -edik állapotban találjuk (vagy másképpen az az időtartam-rész, amelyet az r -edik állapotban tölt)

$$\frac{e^{-E_r/kT}}{\sum_r e^{-E_r/kT}}. \quad (22)$$

Valamely Z -vel jelölt tulajdonság értéke, ha a rendszer az r -edik állapotban van, legyen Z_r ; a tulajdonság észlelt makroszkopikus egyensúlyi értéke

$$\bar{Z} = \frac{\sum_r Z_r e^{-E_r/kT}}{\sum_r e^{-E_r/kT}}. \quad (23)$$

A nevezőben szereplő szummát particióss függvénynek vagy állapotösszegnek nevezik:

$$Q = \sum_r e^{-E_r/kT}. \quad (24)$$

Megmutatható [9], hogy a particióss függvény és a szabadenergia közötti összefüggés

$$f = -kT \ln Q. \quad (25)$$

Vagyis, ha egy megfelelő modelltől a particióss függvény kiszámítható, ezzel a szabadenergia-függvényt is megkapjuk. A $P v^E$ szorzatot elhanyagolva jó közelítéssel érvényes a következő egyenlőség is

$$g = -kT \ln Q \quad (26)$$

és megfelelő differenciálással az entrópia-, entalpia-függvény és a kémiai potenciálok (aktivitási koefficiensek) is megkaphatók.

Sok esetben az egyes kvantumállapotok energiája különböző szabadsági fokokhoz tartozó energiák összege, így a particiós függvény (amelynek kitevőjében szerepelnek az energia-tagok) különböző szabadsági fokokhoz tartozó faktorok szorzatára bontható. Például szétválaszthatók a molekulák középpontjának helyzetét és mozgását képviselő ún. translációs energiák (és szabadsági fokok) az összes többi hatástól (vibráció, vegyérték-rezgések, rotáció), mely utóbbiakat belső (internal) szabadsági fokoknak neveznek:

$$Q = Q_{tr} \cdot Q_{int} \quad (27)$$

A formula feltételezi, hogy a vibrációs és rotációs energiák bármely elegyben ugyanolyanok, mint a tiszta folyadékban. Ez jó közelítéssel igaz közel gömbszimmetrikus molekulákra [mint pl. a CCl_4 , $\text{C}(\text{CH}_3)_4$], de nyilvánvalóan nem igaz erős dipólus-kölcsönhatások esetén (alkoholok, savak), mint-hogy a dipólus vibrációs és rotációs energiája nagymértékben függ a környező molekulák sajátságaitól, vagyis a molekulák tömegközéppontjának helyzetétől.

Ha a (27) képlet jó közelítésként elfogadható, az elegyítési szabadenergiát a translációs particiós függvény (Q_{tr}) határozza meg, minthogy a feltételezések szerint a belső particiós függvény elegyekre és tiszta komponensekre azonos, így a logaritmusok különbsége zérus. Kristályrácsszerűen elrendezett molekulák esetén (a folyadékokat ilyen szerkezetűnek tételezzük fel) a translációs tag további két részre bontható. A konfigurációs energia jellemezné a kristályt, ha a molekulák tömegközéppontjai a rácspontokon nyugalomban lennének; az ún. akusztikus tag pedig a molekulák tömegközéppontjának a rácspont körüli rezgéséből (oszilláció) adódik (nem tévesztendő össze az előbbieken említett ún. vibrációs energiával, amely az atomoknak a molekulán belüli egymáshoz viszonyított rezgését jellemzi):

$$Q_{tr} = Q_{ac} \cdot \Omega, \quad (28)$$

ahol Q_{ac} az akusztikus

Ω pedig a konfigurációs particiós függvény.

GUGGENHEIM [10] feltételezi, hogy az akusztikus tag közelítőleg független attól, hogy tiszta komponensről vagy folyadékelegyről van szó.

Így az elegyítési szabadenergia

$$f^M = -kT (\ln \Omega^{\text{elegy}} - \sum x_i \ln \Omega_i^{\circ}), \quad (29)$$

ahol Ω^{elegy} jelöli az elegyre,

Ω_i° pedig a tiszta i komponensre vonatkozó konfigurációs particiós függvényt.

A bevezetett fogalmak megvilágítására nézzünk egy egyszerű példát [10]! Határozzuk meg a két izotóp elegyítésével járó szabadenergia-változást!

Vegyünk egy elegyet, amely az 1. izotópból $N(1 - x)$ molekulát, a 2. izotópból Nx molekulát tartalmaz. Először tételezzük fel, hogy minden egyes molekula megkülönböztethető a másiktól, és írjuk fel az elképzelt rendszer konfigurációs partíciós függvényét

$$\Omega^* = \sum e^{-E/kT}, \quad (30)$$

ahol E a kristály energiáját jelenti az illető állapotban és a szummázás az N megkülönböztethető molekula minden lehetséges elrendezésére ($N!$) végzendő. Izotópról lévén szó, feltehetjük, hogy az E energia független a molekulák elrendezésétől és koncentrációjától (x) is. A Boltzmann-faktor így a Σ jel elé vihető, és így

$$\Omega^* = N! e^{-E/kT}. \quad (31)$$

A valóságban nem az összes molekulák különböztethetők meg, csak az izotópok egymástól, vagyis kétfajta molekula. Különböző állapotoknak a szummázásnál csak az így megkülönböztethetők tekintendők, vagyis az összes konfigurációk száma osztandó a meg nem különböztethető konfigurációk számával: $[N(1 - x)]! [Nx]!$; és így a konfigurációs partíciós függvény

$$\Omega = \frac{N!}{[N(1 - x)]! [Nx]!} e^{-E/kT}. \quad (32)$$

A tiszta izotópok partíciós függvényét megkaphatjuk a (32) képletből $x \rightarrow 0$, illetve $x \rightarrow 1$ határátmenettel:

$$\Omega_1^0 = e^{-E/kT}; \quad \Omega_2^0 = e^{-E/kT}. \quad (33)$$

Azonos kifejezést kapunk a két tiszta izotópra, mivel az izotóp-molekulák között ható energiákat azonosaknak tételeztük fel.

Az elegyítési szabadenergia (29)-ből

$$\begin{aligned} f^M &= -kT [\ln \Omega - (1 - x) \ln \Omega_1^0 - x \ln \Omega_2^0] = \\ &= -kT \ln \frac{N!}{[N(1 - x)]! [Nx]!}. \end{aligned} \quad (34)$$

A Stirling-formula* alkalmazásával

$$f^M = NkT [(1 - x) \ln (1 - x) + x \ln x]. \quad (35)$$

Legyen N egyenlő az Avogadro-számmal (N), vagyis legyen éppen 1 mól elegyünk, ekkor $Nk = R$ helyettesítéssel megkapjuk a moláris elegyítési szabadenergiát

$$F^M = RT [(1 - x) \ln (1 - x) + x \ln x]. \quad (36)$$

*Nagy számok faktoriálisára érvényes Stirling formulája: $\ln N! \approx N \ln N - N$

Az elegyítési entrópiaváltozás e függvény hőmérséklet szerinti differenciálásával kapható meg.

$$S^M = -R [(1-x) \ln(1-x) + x \ln x]. \quad (37)$$

A formulák megegyeznek az ideális elegy moláris entrópiáját, illetve szabadenergiáját leíró termodinamikailag levezetett összefüggésekkel.

Az azonos energiájú, de egymástól megkülönböztethető (nem degenerált) kvantumállapotokat a partíciós függvény felírásakor egy $g(E)$ faktorialis szokás figyelembe venni:

$$Q = \sum g(E) e^{-E/kT}. \quad (38)$$

Az előző példában kapott eredményekhez így is eljuthatunk, ugyanis esetünkre

$$g(E) = \frac{N!}{[N(1-x)]! [Nx]!} \quad (39)$$

az E energiájú, egymástól megkülönböztethető állapotok száma.

Mínt hogy csak a konfigurációs effektusokat vizsgáljuk, Q helyett Ω írható és minden állapot azonos energiájú, tehát a szumma egyetlen tagból áll:

$$\Omega = g(E) e^{-E/kT} = \frac{N!}{[N(1-x)]! [Nx]!} e^{-E/kT}. \quad (40)$$

Makroszkopikus rendszereknél csak a legnagyobb valószínűségű állapotot, vagyis a partíciós függvény legnagyobb tagját szokás figyelembe venni, ez megengedhető elhanyagolás. Így a (38) képlet helyett a következő írandó:

$$Q_m = g(E_m) e^{-E_m/kT}. \quad (41)$$

A szabadenergia-függvényre pedig jó közelítéssel (25) helyett

$$f = -kT \ln Q_m. \quad (42)$$

Joggal merül fel a kérdés, mi jogon tekintjük a folyadékelegyet szilárd kristályos anyaghoz hasonló szerkezetűnek. Fizikai-kémiai, többek között röntgendiffrakciós vizsgálatok [11] szerint a folyadékok szerkezete sokkal közelebb áll a kristályos szilárd anyagokéhoz, mintsem a gázokéhoz, ezért GUGGENHEIM a folyadékokat kvázi-kristályos, vagy rácsszerű szerkezetűeknek nevezi [10]. A valódi kristályrácsban minden molekulát meghatározott számú más molekula (legközelebbi szomszéd) vesz körül, ez a szám a folyadékoknál határozatlan. Jóval a kritikus hőmérséklet alatt azonban a folyadékok sűrűsége csak alig különbözik a szilárd anyagokétól, így a legközelebbi szomszédok számát jól definiált átlagértékként kezelhetjük.

2.3 A folyadékkelegyek rácsszerű modelljei [10, 12]

Az alapvető feltételezések a következők:

a) Rácsszerű szerkezet, vagyis a molekulák mozgása a rácspontok körüli oszcillációra korlátozódik; természetesen a kritikus állapot közelében a modell használhatatlanná válik.

b) A particióis függvény a szabadsági fokok szerint szorzatokra bontható, vagyis érvényes a (27) és (28) képlet; tehát csak a konfigurációs particióis függvény (Ω) függ a koncentrációtól.

c) A rács merev, vagyis sem az elegyítéskor nem tételezünk fel térfogatváltozást ($v^M = v^E \simeq 0$), sem a hőtágulást nem vesszük figyelembe. HILDEBRAND és SCOTT [13] szerint az elegyítési térfogatváltozás (v^E) hatása az elegyítési entalpiára (H^E) és a többlet-entrópiára (S^E) külön-külön jelentős, de e hatások a többlet-szabadenergiában (F^E) egymást kiegyenlítik.

2.3.1 Azonos méretű molekulák elegye (szigorúan reguláris elegyek)

Az előző feltételezésekhez itt még a következő járul: minden molekula egy rácspontot foglal el.

Vizsgáljunk egy olyan elegyet, amelyben N_A darab A molekula, N_B darab B molekula helyezkedik el egy $N = N_A + N_B$ rácspontot tartalmazó rácson (nincsenek üres rácspontok, ún. „lyukak”).

Minden molekulának z legközelebbi szomszédja van (koordinációs szám), a legközelebbi szomszéd-párok száma az elegyben összesen $\frac{1}{2} zN$.

Háromféle pár van: AA, BB, AB. Számukat N_{AA} , N_{BB} , N_{AB} jelöli.

Az N_A , illetve N_B molekulák legközelebbi szomszédainak száma

$$z N_A = 2N_{AA} + N_{AB} \quad (43)$$

$$z N_B = 2N_{BB} + N_{AB}. \quad (44)$$

A párok közötti kölcsönhatási energia: u_{AA} , u_{BB} és u_{AB} .

A rács konfigurációs potenciális energiája ((43) és (44) felhasználásával):

$$\begin{aligned} E_{\text{rács}} &= N_{AA} u_{AA} + N_{AB} u_{AB} + N_{BB} u_{BB} = \\ &= \frac{1}{2} z N_A u_{AA} + \frac{1}{2} z N_B u_{BB} + N_{AB} \left(u_{AB} - \frac{1}{2} u_{AA} - \frac{1}{2} u_{BB} \right). \end{aligned} \quad (45)$$

A tiszta A folyadék rácse energiája

$$E_{AA} = \frac{1}{2} z N_A u_{AA}, \quad (46)$$

hasonlóan a tiszta B folyadékra (N_B molekula, $\frac{1}{2} z N_B$ pár összesen):

$$E_{BB} = \frac{1}{2} z N_B u_{BB}. \quad (47)$$

Definiáljuk a w felcserélési energiát a következőképpen:

$$w = z \left(u_{AB} - \frac{1}{2} u_{AA} - \frac{1}{2} u_{BB} \right). \quad (48)$$

A felcserélési energia fizikai értelme a következő:

Két tiszta folyadékból kiindulva $2w$ energiát kell befektetni ahhoz, hogy egy belső A molekulát egy belső B molekulával kicseréljünk.

A (46)–(48) definíciókat (45)-be helyettesítve az elegy rácsenergiájára a következőt kapjuk:

$$E_{\text{rács}} = E_{AA} + E_{BB} + \frac{1}{z} N_{AB} w. \quad (49)$$

A konfigurációs partíciós függvény a következőképpen írható:

$$\begin{aligned} \Omega &= \sum_{N_{AB}} g(N_A, N_B, N_{AB}) \exp \left[- \left(E_{AA} + E_{BB} - \frac{1}{z} N_{AB} w \right) / kT \right] = \quad (50) \\ &= \exp \left[- (E_{AA} + E_{BB}) / kT \right] \cdot \sum_{N_{AB}} g(N_A, N_B, N_{AB}) \cdot \exp \left(- N_{AB} w / z kT \right). \end{aligned}$$

A $g(N_A, N_B, N_{AB})$ az ún. kombinatorikus faktor, az A és B molekulák olyan elrendezési lehetőségeinek száma, amelynél az AB párok száma N_{AB} ; a szummázás N_{AB} lehetséges értékei szerint végzendő.

A modell szerint az elegyítési szabadenergia-változás egyedül a partíciós függvény konfigurációs komponensének tulajdonítható, így

$$\begin{aligned} f &= -kT \ln \Omega = E_{AA} + E_{BB} - kT \ln \left[\sum_{N_{AB}} g(N_A, N_B, N_{AB}) \right. \\ &\quad \left. \exp \left(- N_{AB} w / z kT \right) \right]. \quad (51) \end{aligned}$$

$$f^M = -kT \ln \left[\sum_{N_{AB}} g(N_A, N_B, N_{AB}) \exp \left(- N_{AB} w / z kT \right) \right] \quad (52)$$

E függvényből az aktivitási koefficiensek könnyen meghatározhatók lennének, ha a kombinatorikus faktort ismernénk.

A statisztikus mechanika jelenlegi állása szerint a kombinatorikus faktort egzakt módon nem tudjuk megadni, speciális eseteket kivéve. Ilyen speciális eset a kétdimenziós rács, amelyre ONSAGER (idézi [14]) levezetése érvényes, vagy az egydimenziós rács, amelyre PRIGOGINE [15] ad formulát. A feladatot Ising-problémának nevezik [9, 14] és matematikai megoldása háromdimenziós esetre nem ismeretes. A kombinatorikus faktor egzakt kifeje-

zése hiányában csak közelítő megoldásokat kaphatunk, ilyen a Guggenheim-féle nulladik (vagy durva) és első közelítés.

Csak a kombinatorikus faktorok összegére tudunk egzakt formulát adni a következő módon:

Az N_A darab A és N_B darab B molekula $N_A + N_B$ rácsponton a permutációs formula szerint összesen $(N_A + N_B)! / N_A! N_B!$ különböző elrendezésben helyezhető el. A g faktorok összege ezzel megegyező kell legyen:

$$\sum_{N_{AB}} g(N_A, N_B, N_{AB}) = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!}. \quad (53)$$

Vizsgáljuk meg, hogy a Guggenheim-féle közelítések milyen kifejezéseket adnak a szabadenergia-függvényre!

Nulladik közelítés (random mixing)

A molekulák véletlenszerű orientációját feltételezve, annak valószínűsége, hogy egy rácsponton egy A molekula legyen: $N_A / (N_A + N_B)$; hogy egy B molekula legyen: $N_B / (N_A + N_B)$.

Annak valószínűsége, hogy két szomszédos rácspontot egy A és egy B molekula foglaljon el, a két független valószínűség szorzata és minthogy a két rácspont felcserélhető, ennek kétszerese:

$$\frac{2 N_A \cdot N_B}{(N_A + N_B)^2}. \quad (54)$$

Szorozzuk meg ezt a valószínűséget az összes párok számával $\left[\frac{1}{2} z (N_A + N_B) \right]$,

ekkor megkapjuk az AB párok számának legvalószínűbb értékét:

$$N_{AB}^* = \frac{1}{2} z (N_A + N_B) \frac{N_A N_B}{(N_A + N_B)^2} = z \frac{2 N_A N_B}{N_A + N_B}. \quad (55)$$

(A^* a legnagyobb valószínűségű értéket jelenti.)

A statisztikus mechanika említett módszere szerint az (53) kifejezésben a szumma jó közelítéssel helyettesíthető a legnagyobb értékkel, vagyis

$$\sum_{N_{AB}} g(N_A, N_B, N_{AB}) = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \simeq g(N_A, N_B, N_{AB}^*). \quad (56)$$

Ezt az (52) képletbe helyettesítve és a szumma helyett a legnagyobb értéket véve a következőt kapjuk:

$$f^M = -kT \ln \frac{N!}{N_A! N_B!} + \frac{1}{z} N_{AB}^* w. \quad (57)$$

A Stirling-formula felhasználásával az (57) képlet:

$$f^M = kT(N_A \ln x_A + N_B \ln x_B) + w \frac{N_A N_B}{N_A + N_B} \quad (58)$$

egy mól elegyre ($N_A + N_B = N$; $Nk = R$)

$$F^M = RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + wN x_A x_B. \quad (59)$$

A (12) képlet szerint azonban a kifejezés első tagja éppen az ideális elegy elegyítési szabadenergiája, így a moláris többlet-szabadenergia (amely a $V^E \cong 0$ feltételezés miatt megegyezik a moláris többlet-szabadentalpiával):

$$G^E \cong F^E = w N x_A x_B = W x_A x_B, \quad (60)$$

ahol W a moláris felcserélési energia

$$W = N w. \quad (61)$$

A (60) képletből deriválással megkaphatjuk a többlet-entalpia (H^E) és a többlet-entrópia (S^E) kifejezését is:

$$H^E = -T^2 \frac{\partial \left(\frac{G^E}{T} \right)}{\partial T} = W x_A x_B = G^E \quad (62)$$

$$S^E = \frac{\partial G^E}{\partial T} = 0. \quad (63)$$

Az aktivitási koefficiensek a (18) szerint szintén kifejezhetők:

$$RT \ln \gamma_A = \left\{ \frac{\partial [(N_A + N_B) G^E]}{\partial N_A} \right\}_{P, T, N_B} = W(x_B - x_A x_B) = W x_B^2 \quad (64)$$

$$\gamma_A = \exp \left(\frac{W x_B^2}{RT} \right). \quad (65)$$

Hasonlóan

$$\gamma_B = \exp \left(\frac{W x_A^2}{RT} \right). \quad (66)$$

A rácsenergia (49) kifejezéséből (amely nem tartalmazza a nulladik közelítést) és a nulladik közelítés lényegét jelentő (55) kifejezéséből a Gibbs—Helmholtz-egyenlet (16) felhasználásával is megkaphatjuk a többlet-szabadenergia-függvényt.

A (16) differenciálegyenlet általános megoldása:

$$G^E = T \int_0^{1/T} H^E d \left(\frac{1}{T} \right) + (G^E)_{1/T=0}, \quad (67)$$

ahol $(G^E)_{1/T=0}$ valamilyen határfeltételből veendő.

A rácsenergia termodinamikailag belső energia (U), és az elegyítési térfogatváltozást elhanyagolva az entalpiával is megegyezik. Minthogy ideális elegyben az elegyítési entalpia-változás ($H^M = H^E$) zérus, a többlet-entalpia a (49) képletből

$$H^E \simeq U^E = \frac{1}{z} N_{AB} w. \quad (68)$$

N_{AB} értékét a nulladik közelítésből ((55) egyenlet) véve a következőt kapjuk:

$$H^E = N w_{X_A X_B} = W_{X_A X_B}. \quad (69)$$

A (67) egyenletbe behelyettesítve:

$$G^E = T \int_0^{1/T} H^E d \left(\frac{1}{T} \right) + (G^E)_{1/T=0} = W_{X_A X_B} + (G^E)_{1/T=0}. \quad (70)$$

Az integrálási állandó meghatározásához határfeltételre van szükségünk. Tegyük fel, hogy ha $\frac{w}{kT} \rightarrow 0$, az elegy viselkedése az ideális elegyéhez közeledik:

$$\lim_{\frac{w}{kT} \rightarrow 0} G^E = 0,$$

tehát

$$(G^E)_{1/T=0} = 0. \quad (71)$$

Így a többlet-szabadentalpia-függvény (60) képlettel megadott kifejezéséhez jutunk.

Első közelítés (quasichemical approximation)

A teljes rendezetlenség feltételezése nyilvánvalóan nem helytálló, mint-hogy az intermolekuláris erők különbözősége folytán vagy a homo- vagy a heteroasszociátumok képződése előnyösebb. Például, ha az AB kapcsolat energiája (abszolút értékben) nagy, a véletlenszerűnél ((55) képlet) sokkal több ilyen pár jön létre; ha pedig az AB kötés energiája jóval kisebb az AA és BB kötésekénél, alig lesznek AB párok, az elegy két folyadékfázist alkot. A feladat tehát a kombinatorikus faktor valóságnak megfelelőbb megadása.

Ha feltételezhetjük, hogy az AB párok adott N^{AB} számához tartozó konfigurációs lehetőségek száma úgy vehető, mintha a különböző típusú párok egymásra nem lennének hatással, a kombinatorikus faktorra a következő adódik:

$$g^{\square}(N_A, N_B, N_{AB}) = \frac{\left(\frac{1}{2} zN\right)!}{N_{AA}! \left(\frac{N_{AB}}{2}\right)! \left(\frac{N_{AB}}{2}\right)! N_{BB}!} \quad (72)$$

A számlálóban az összes párok számának faktoriálisa áll, a nevezőben az egymástól megkülönböztethetetlen párok faktoriálisa. Az $\left(\frac{N_{AB}}{2}\right)!$ tényező kétszer szerepel, mintha megkülönböztethetnénk AB és BA párokat; ha ezt nem tételezzük fel, szimmetria-faktort kellene bevezetni, a levezetés eredménye azonos lesz.

A (72) kombinatorikus formula természetesen hibás, minthogy egyrészt nem veszi figyelembe a különböző típusú párok közötti kölcsönhatást, másrészt N^{AB} szerint szummázva nem adja az (53) képlet szerinti permutációs kifejezést. A második hiányosságot könnyű kiküszöbölni, ha a (72) képletet megszorozzuk egy N_{AB} -től független $h(N_A, N_B)$ faktoriall, melynek értékét az (53) kifejezéssel való összehasonlítás adja majd.

$$g(N_A, N_B, N_{AB}) = h(N_A, N_B) \frac{\left[\frac{1}{2} z(N_A + N_B)\right]!}{\left(\frac{zN_A - N_{AB}}{2}\right)! \left[\left(\frac{N_{AB}}{2}\right)!\right]^2 \left(\frac{zN_B - N_{AB}}{2}\right)!} \quad (73)$$

Az (53)-beli szumma helyett ismét a legnagyobb tagot vesszük, vagyis a (73) kifejezés N_{AB} szerinti maximumát keressük, ez pedig a véletlenszerű elrendezéshez tartozó N_{AB}^* :

$$\frac{N!}{N_A! N_B!} = h(N_A, N_B) \frac{\left[\frac{1}{2} z(N_A + N_B)\right]!}{\left(\frac{zN_A - N_{AB}^*}{2}\right)! \left[\left(\frac{N_{AB}^*}{2}\right)!\right]^2 \left(\frac{zN_B - N_{AB}^*}{2}\right)!} \quad (74)$$

Ebből kifejezve a $h(N_A, N_B)$ faktort és a (73)-ba visszahelyettesítve a közelítő kombinatorikus faktor:

$$g(N_A, N_B, N_{AB}) = \frac{N!}{N_A! N_B!} \cdot \frac{\left(\frac{zN_A - N_{AB}^*}{2}\right)! \left[\left(\frac{N_{AB}^*}{2}\right)!\right]^2 \left(\frac{zN_A - N_{AB}^*}{2}\right)!}{\left(\frac{zN_A - N_{AB}}{2}\right)! \left[\left(\frac{N_{AB}}{2}\right)!\right]^2 \left(\frac{zN_B - N_{AB}}{2}\right)!} \quad (75)$$

A konfigurációs particiók függvénynek (Ω , (50) képlet) az elegyítési szabadenergia kifejezése szempontjából érdekes része

$$\Omega' = \sum_{N_{AB}} g(N_A, N_B, \bar{N}_{AB}) \exp(-\bar{N}_{AB} w/z kT). \quad (76)$$

A szumma helyett itt is a maximális tagot vehetjük (\bar{N}_{AB} jelöli)

$$\Omega' = g(N_A, N_B, \bar{N}_{AB}) \cdot \exp(-\bar{N}_{AB} w/z kT), \quad (77)$$

ahol \bar{N}_{AB} a következőképpen határozható meg:

$$\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial N_{AB}} = 0 (N_{AB} = \bar{N}_{AB}). \quad (78)$$

A kombinatorikus faktort (75)-ből véve azt kapjuk, hogy

$$\frac{1}{2} \ln(zN_A - N_{AB}) + \frac{1}{2} \ln(zN_B - N_{AB}) - \ln N_{AB} - \frac{w}{zkT} = 0, \quad (79)$$

vagy rendezve

$$\frac{N_{AB}^2}{(zN_A - N_{AB})(zN_B - N_{AB})} = \exp\left(-\frac{2w}{zkT}\right). \quad (80)$$

A (43) és (44) képletek figyelembevételével ez a következőképpen is írható:

$$\frac{\bar{N}_{AB}^2}{N_{AA}N_{BB}} = 4 \exp\left(-\frac{2w}{zkT}\right). \quad (81)$$

A számlálóban az AB párok számának négyzete, a nevezőben az AA és BB párok számának szorzata szerepel; a képlet erősen emlékeztet a kémiai reakciók tömeghatás-törvényeinek alakjára, ezért nevezte Guggenheim „quasi-chemical” formulának. A kifejezésből látszik, hogy a véletlenszerű elrendezéshez képest az AB párok száma csökken, ha $w > 0$, és nő, ha $w < 0$.

Az elegyítési szabadenergia-változás megadása céljából a képletbe helyettesítsük be a kombinatorikus formula (75) kifejezését, és szokás szerint a szumrát helyettesítsük a legnagyobb taggal:

$$g^M \simeq f^M = -kT \ln g(N_A, N_B, \bar{N}_{AB}) + \bar{N}_{AB} w/z. \quad (82)$$

Ennek kiértékelése eléggé nehézkes [10], ezért itt csak a végeredményt mutatjuk be. A moláris elegyítési szabadenergia-változás

$$F^M = RT \left[x_A \ln x_A + x_B \ln x_B + \frac{1}{2} z \left(x_A \ln \frac{zN_A - \bar{N}_{AB}}{zN_A - N_{AB}^*} + x_B \ln \frac{zN_B - \bar{N}_{AB}}{zN_B - N_{AB}^*} \right) \right] \quad (83)$$

ahol

$$N_{AB}^* = z \frac{N_A N_B}{N_A + N_B} \quad (84)$$

és \bar{N}_{AB} a (80) kifejezéssel adott.

Vezessük be, hogy

$$\bar{N}_{AB} = z \frac{N_A N_B}{N_A + N_B} \frac{2}{\beta + 1}$$

$$\beta = \sqrt{1 + 4 x_A x_B [\exp(2w/zkT) - 1]}. \quad (85)$$

Így a moláris többlet-szabadenergia

$$G^E \simeq F^E = \frac{RTz}{2} \left[x_A \ln \frac{\beta + 1 - 2x_B}{x_A(\beta + 1)} + x_B \ln \frac{\beta - 1 + 2x_B}{x_B(\beta + 1)} \right], \quad (86)$$

a moláris többlet-energia pedig

$$H^E \simeq U^E = \frac{2}{\beta + 1} x_A x_B N w = \frac{2}{\beta + 1} x_A x_B W. \quad (87)$$

Az aktivitási koefficiensekre a következő kifejezéseket kapjuk:

$$\gamma_A = \left[\frac{\beta + 1 - 2x_B}{x_A(\beta + 1)} \right]^{\frac{1}{2}z}, \quad (88)$$

$$\gamma_B = \left[\frac{\beta - 1 + 2x_B}{x_B(\beta + 1)} \right]^{\frac{1}{2}z}. \quad (89)$$

2.3.2 Különböző méretű molekulák atermikus elegye

A 2.3 pont bevezető részében felsorolt feltételezésekhez itt a következő járul:

A molekulák több szomszédos rácspontot foglalhatnak el. Az r rácsponton elhelyezkedő molekulát, amely r elemre vagy szubmolekulára osztható, r -mernek nevezzük.

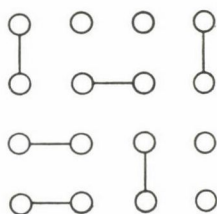
Az elemek mindegyike egy rácspontot foglal el (1. ábra). Feltételezzük, hogy a potenciális energia a szomszédos elemekéiből additíve tevődik össze.

A következőkben GUGGENHEIM könyve [10] alapján ismertetendő módszer nyíltláncú r -merekre vonatkozik. Az atermikus elegyeknél az elegyítési hő (H^E) zérus, így $G^E = -TS^E$. Látni fogjuk, hogy az így definiált atermikus elegyek távolról sem tekinthetők ideális elegyeknek.

A monomer molekulák számát jelölje N_1 , az r -merekét N_r . Φ' a rácspontok azon tört része, amelyeket r -mer foglal el, $1 - \Phi'$ azon tört része, amelyeken monomer helyezkedik el. Az így definiált szegmenstörtek képletszerűen:

$$1 - \Phi' = \frac{N_1}{N_1 + rN_r}; \quad \Phi' = \frac{rN_r}{N_1 + rN_r}. \quad (90)$$

A rácspontok száma $N_s = N_1 + rN_r$; ϱ jelöli, hogy a molekula egy elemét rögzítve hányféleképpen helyezhető el a molekula egésze. Ez a szám monomerre 1, dimerre $\varrho = z$, flexibilis trimerre $\varrho = z(z - 1)$.



1. ábra. Monomer és dimer molekulák síkbeli négyzetes rácsban

A feladat tulajdonképpen itt is a kombinatorikus faktor megadása.

Vegyünk egy r -mernek megfelelő r rácspontot. E rácspont-csoport számos módon lehet elfoglalva. Két különösen egyszerű eset:

- r darab monomer-molekulával, ennek valószínűsége P_a ,
- egyetlen r -mer molekulával, amelynek valószínűsége P_b .

Definiáljunk egy α mennyiséget a következő aránnyal:

$$\alpha \equiv \frac{P_b}{P_a}. \quad (91)$$

Látni fogjuk, hogy α közvetlen kapcsolatban van a termodinamikai állapotfüggvényekkel.

GUGGENHEIM szigorú, elhanyagolásoktól mentes levezetése szerint [16] a moláris elegyítési szabadenergia-függvény:

$$F^M = \frac{RT}{r - (r - 1)\Phi'} \left[\int_0^{\Phi'} \ln \alpha \, d\Phi' - \Phi' \int_0^1 \ln \alpha \, d\Phi' \right]. \quad (92)$$

Ha α megadható Φ' függvényében, zárt kifejezéseket kapunk F^M -re.

Dimerek

Lévén atermikus elegyről szó ($H^E = 0$, $U^E = 0$), az összes konfigurációk azonos energiájúak, ezért a molekulák elrendezése véletlenszerű lesz.

Konstruáljuk meg az $\alpha(\Phi')$ függvényt dimerek esetére! Megjegyzendő, hogy míg a monomer molekuláknál a legközelebbi szomszédok száma z , dimer molekuláknál nem $2z$, hanem csak $2z - 2$.

Annak gyakorisága, hogy egy rácspontot egy monomer foglaljon el: $N_1/(N_1 + 2N_2) = 1 - \Phi'$; hogy dimer egyik eleme foglalja el $2N_2/(N_1 + 2N_2) = \Phi'$.

Minthogy az összes dimerek legközelebbi szomszédainak száma $(2z - 2)N_2$, annak valószínűsége, hogy egy adott rácsponttal szomszédos rácsponton dimert találjunk, $(2z - 2)N_2$ -vel arányos; annak valószínűsége pedig, hogy egy adott rácsponttal szomszédos rácsponton monomer legyen, zN_1 -el arányos.

Így, ha a rácspontot monomer foglalta el, annak valószínűségi aránya, hogy egy adott szomszédos rácsponton monomer, ill. dimer legyen: $zN_1/(2z - 2)N_2$.

Ha a rácspontot dimer foglalja el, a valószínűségek aránya, hogy egy adott szomszédos rácsponton monomer, illetve egy másik dimer legyen, ugyancsak $zN_1/(2z - 2)N_2$.

Ha a rácspontot dimer foglalja el, az esélyek aránya, hogy egy adott szomszédos rácsponton ugyanezen dimer másik eleme, vagy egy másik molekula legyen $1/(z - 1)$, mivel $z - 1$ lehetőség van arra, hogy a dimer másik eleme ne a kijelölt szomszédos rácsponton legyen és egyetlen lehetőség arra, hogy éppen ott legyen. Ezekből a rácspont-párok különböző típusú elfoglalásának valószínűsége:

$$\text{Mindkettőn monomer: } \frac{N_1}{N_1 + 2N_2} \frac{zN_1}{zN_1 + (2z - 2)N_2} \quad (93)$$

(a második tényező nevezőjében a teljes valószínűség szerepel).

Az elsőn monomer, a másodikon dimer:

$$\frac{N_1}{N_1 + 2N_2} \frac{(2z - 2)N_2}{zN_1 + (2z - 2)N_2} \quad (94)$$

Az elsőn dimer, a másodikon monomer:

$$\frac{2N_2}{N_1 + 2N_2} \frac{z - 1}{(z - 1) + 1} \frac{zN_1}{zN_1 + (2z - 2)N_2} \quad (95)$$

(a második tényező annak valószínűségét fejezi ki, hogy a második rácsponton ne ugyanazon dimer másik eleme legyen, a nevezőben itt is a teljes valószínűség áll).

Különböző dimerek:

$$\frac{2N_2}{N_1 + 2N_2} \frac{z-1}{z} \frac{(2z-2)N_2}{zN_1 + (2z-2)N_2}. \quad (96)$$

Ugyanazon dimer:

$$\frac{2N_2}{N_1 + 2N_2} \frac{1}{1 + (z-1)}. \quad (97)$$

Az α függvény definíciója értelmében:

$$\alpha = \frac{2N_2}{z(N_1 + 2N_2)} \left/ \left[\frac{N_1}{N_1 + 2N_2} \frac{zN_1}{zN_1 + 2z - 2N_2} \right] \right. = \frac{1}{z} \frac{\Phi'}{1 - \Phi'} \frac{1 - \Phi'/z}{1 - \Phi'}. \quad (98)$$

Általánosítás nyítláncú r-merekre

Vezessünk be egy q mennyiséget. Vegyünk egy r -mer molekulát, amely r -rácspontra foglal el; zq jelölje azon rácspontpárok számát, amelyek egyikén az adott r -mer egy eleme helyezkedik el, a másikon egy másik molekula (vagyis az r -mer legközelebbi szomszédainak számát). Egyenes vagy elágazó láncú r -merekre érvényes, hogy

$$\frac{1}{2} z(r - q) = r - 1. \quad (99)$$

A molekulák elrendezése a rácsban itt is véletlenszerű. Annak valószínűsége, hogy egy adott rácspontra monomert találunk: $N_1/(N_1 + rN_r)$, hogy egy r -mer egyik elemét: $rN_r/(N_1 + rN_r)$. Ha egy rácspontra monomert foglalt el, annak valószínűségi aránya, hogy egy adott szomszédos rácspontra egy másik monomert, illetve egy r -mer eleme legyen: N_1/qN_r (a z -vel való egyszerűsítés után). Annak valószínűsége, hogy valamely r rácspontra álló csoportot csupa monomert molekulák foglaljanak el:

$$\frac{N_1}{N_1 + rN_r} \left(\frac{N_1}{N_1 + qN_r} \right)^{r-1}.$$

Annak valószínűsége, hogy valamely rácspontra egy r -mer megkülönböztethetőnek feltételezett elemét találjuk $\Phi'/r = N_r/(N_1 + rN_r)$.

Ha ρ a már megismert definíció szerint azt mutatja, hogy az r -mer egy elemét rögzítve hányféleképpen helyezhető el, akkor egy elemét rögzítve $(\rho-1)$ -féleképpen rendezhetjük el úgy az r -mert, hogy ne éppen a kijelölt r rácspontra legyen és csak egyféleképpen úgy, hogy éppen ott legyen. Így annak valószínűsége, hogy egy megfelelően kijelölt r rácspontra álló csoportot éppen egyetlen r -mer foglaljon el

$$\frac{\sigma_g N_r}{\varrho(N_1 + rN_r)},$$

ahol σ_g a GUGGENHEIM által javasolt szimmetria-szám, amelynek értéke egyes lánc esetén (pl. n-paraffinok) 2.

α definíciója szerint

$$\alpha = \frac{\sigma_g}{\varrho} \frac{N_r}{N_1} \left(\frac{N_1 + qN_r}{N_1} \right)^{r-1}. \quad (100)$$

A kapott kifejezésben N_1 és N_r helyére megfelelő módon Φ' -t bevezetve, az integrálást a (92) szerint elvégezve, majd N_1 -et és N_r -et visszaírva átalakítások után a HUGGINS (idézi [10, 17]) által is levezetett képletet kapjuk a moláris elegyítési szabadenergia-függvényre:

$$\begin{aligned} F^M = -TS^M &= \frac{RT}{N_1 + rN_r} \left[N_1 \ln \frac{N_1}{N_1 + rN_r} + N_r \ln \frac{rN_r}{N_1 + rN_r} + \right. \\ &+ \left. \frac{1}{2} z(N_1 + qN_r) \ln \frac{N_1 + rN_r}{N_1 + qN_r} - \frac{1}{2} zqN_r \ln \frac{r}{q} \right] = \\ &= RT \left[x_1 \ln \Phi'_1 + x_r \ln \Phi'_r + \frac{1}{2} z(x_1 + qx_r) \ln \frac{x_1 + rx_r}{x_1 + qx_r} - \frac{1}{2} zqx_r \ln \frac{r}{q} \right]. \end{aligned} \quad (101)$$

Többkomponensű elegyek

A kapott eredmények könnyen kiterjeszthetők többféle r-mer elegyére is, az egyetlen kikötés, hogy nyíltláncúak legyenek:*

$$\begin{aligned} F^M = -TS^M &= \frac{RT}{\sum_i N_i} \left[\sum_j N_j \ln \frac{r_j N_j}{\sum_k r_k N_k} + \frac{1}{2} zq_j \cdot N_j \ln \frac{q_j \sum_k r_k N_k}{r_j \sum_k q_k N_k} \right] = \\ &= RT \left(\sum_j x_j \ln \Phi'_j + \frac{1}{2} zq_j x_j \ln \frac{q_j \sum_k r_k x_k}{r_j \sum_k q_k x_k} \right), \end{aligned} \quad (102)$$

$$G^E \simeq F^E = F^M - RT \sum_j x_j \ln x_j = RT \left(\sum_j x_j \ln \frac{\Phi'_j}{x_j} + \frac{1}{2} zq_j x_j \ln \frac{q_j \sum_k r_k x_k}{r_j \sum_k q_k x_k} \right), \quad (103)$$

*HUGGINS (idézi [10]) levezetése zárt alakzatba kanyarodó láncú r-merekre, STAVERMAN [17] formulája pedig gyűrűs molekulákra is érvényes.

$$\gamma_j = \frac{r_j}{\sum_i r_i x_i} \left(\frac{q_j \sum_i r_i x_i}{r_j \sum_i q_i x_i} \right)^{\frac{1}{2} z q_j}, \quad (104)$$

Φ' definíciója

$$\Phi'_j = \frac{r_j N_j}{\sum_i r_i N_i}. \quad (105)$$

Speciálisan olyan biner elegyre, amelynek egyik komponense sem mono-

mer

$$\begin{aligned} F^M = -T S^M = & \frac{RT}{N_A + N_B} \left[N_A \ln \frac{r_A N_A}{r_A N_A + r_B N_B} + \right. \\ & + \frac{1}{2} z q_A N_A \ln \frac{q_A (r_A N_A + r_B N_B)}{r_A (q_A N_A + q_B N_B)} + N_B \ln \frac{r_B N_B}{r_A N_A + r_B N_B} + \\ & \left. + \frac{1}{2} z q_B N_B \ln \frac{q_B (r_A N_A + r_B N_B)}{r_B (q_A N_A + q_B N_B)} \right]. \quad (106) \end{aligned}$$

Móltörtekre áttérve:

$$\begin{aligned} F^M = RT \left[x_A \ln \Phi'_A + x_B \ln \Phi'_B + \frac{1}{2} z q_A x_A \ln \frac{q_A (r_A x_A + r_B x_B)}{r_A (q_A x_A + q_B x_B)} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} z q_B x_B \ln \frac{q_B (r_A x_A + r_B x_B)}{r_B (q_A x_A + q_B x_B)} \right], \quad (107) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} G^E \simeq F^F = RT \left[x_A \ln \frac{\Phi'_A}{x_A} + x_B \ln \frac{\Phi'_B}{x_B} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} z q_A x_A \ln \frac{q_A (r_A x_A + r_B x_B)}{r_A (q_A x_A + q_B x_B)} + \frac{1}{2} z q_B x_B \ln \frac{q_B (r_A x_A + r_B x_B)}{r_B (q_A x_A + q_B x_B)} \right], \quad (108) \end{aligned}$$

ahol

$$\Phi'_A = \frac{r_A N_A}{r_A N_A + r_B N_B}, \quad \text{illetve} \quad \Phi'_B = \frac{r_B N_B}{r_A N_A + r_B N_B}. \quad (109)$$

A Flory-féle közelítés:

Az előbbi kifejezésekből $z \rightarrow \infty$ helyettesítéssel megkapjuk Flory képletét:

$$F^M = RT (x_A \ln \Phi'_A + x_B \ln \Phi'_B). \quad (110)$$

Ugyanezt kapjuk $(r - q)/r \rightarrow 0$ helyettesítéssel is.

$$G^E \simeq F^E = RT \left(x_A \ln \frac{\Phi'_A}{x_A} + x_B \ln \frac{\Phi'_B}{x_B} \right). \quad (111)$$

A Φ' szegmens-törtet közelítőleg a Φ térfogattörttel szokás egyenlőnek venni:

$$\Phi_A = \frac{x_{AV_A}}{x_{AV_A} + x_{BV_B}}; \quad \Phi_B = \frac{x_{BV_B}}{x_{AV_A} + x_{BV_B}}, \quad (112)$$

ahol v a tiszta komponens folyadék-móltérfogata.

A kapott eredményeket nem lehet kísérleti adatokkal összevetni, mint-hogy szigorúan atermikus elegy a valóságban nincs. A bemutatott elmélet célja az, hogy megalapozza a nem atermikus elegyek általánosabb elméletét.

2.3.3 Különböző méretű molekulák nem atermikus elegye [10, 18]

A feltételezések hasonlóak a 2.3.2 pont elején ismertettekhez: a molekulák elemekből állnak, melyek mindegyike egy rácspontot foglal el. A konfigurációs potenciális energia a szomszédos elempárok kölcsönhatásából additive épül fel, de minden pár hozzájárulása a párt alkotó elemektől függ.

A legközelebbi szomszédos elemek geometriai helyzetére a „kapcsolat” (contact) kifejezést használjuk. Egy nyíltláncú r -mer molekulának (amely r elemet tartalmaz) zq kapcsolata van, ahol q és r között a következő összefüggés érvényes:

$$\frac{1}{2}z(r - q) = r - 1. \quad (113)$$

Egy molekula zq kapcsolódási pontja szélső esetben zq -féle lehet. Homogén molekuláknak nevezzük azokat, amelyeknek elemei energetikailag egyformák, a heterogén molekulák elemei energetikailag különbözőek. BARKER [19] módszere általános heterogén molekulákra alkalmazható. Ezt a 4.1 pontban ismertetjük. A valóságban heterogén molekuláknak homogénként való kezelése azt jelenti, hogy a különböző molekula-elemek más molekulák elemeivel való különböző kölcsönhatási energiáját átlagoljuk. A GUGGENHEIM könyvében [10] szereplő levezetés olyan heterogén molekulákra vonatkozik, amelyek maximum kétféle elemből állhatnak. Ennek triviális esete a homogén molekula, amellyel a következőkben foglalkozunk.

A Guggenheim-féle nulladik közelítés homogén molekulára

Véletlenszerű elrendezést tételezünk fel. Ennek következménye, hogy az elegyítési entrópia független a w felcserélési energiától (mintha atermikus elegy lenne), az elegyítési energia (entalpia) pedig w -vel arányos. Az elegyítési entrópiát így az atermikus elegyekre érvényes (102) képlet adja meg. Az elegyítési energiát a következő levezetésből kapjuk:

Az elegyben levő N_A darab A molekula és N_B darab B molekula összes kapcsolódásainak száma

$$\frac{1}{2} z(N_A q_A + N_B q_B). \quad (114)$$

Annak valószínűsége, hogy egy adott rácspontot A molekula eleme foglalja el:

$$\frac{z N_A q_A}{z(N_A q_A + N_B q_B)}. \quad (115)$$

Egy A—A kapcsolat valószínűsége:

$$\left(\frac{N_A q_A}{N_A q_A + N_B q_B} \right)^2. \quad (116)$$

Az A—A párok száma az egész elegyben:

$$N_{AA} = \frac{1}{2} z(N_A q_A + N_B q_B) \left(\frac{N_A q_A}{N_A q_A + N_B q_B} \right)^2 = \frac{1}{2} z \frac{(N_A q_A)^2}{N_A q_A + N_B q_B}. \quad (117)$$

Hasonlóan a BB párok száma:

$$N_{BB} = \frac{1}{2} z \frac{(N_B q_B)^2}{N_A q_A + N_B q_B}. \quad (118)$$

Az A—B kapcsolatok száma pedig:

$$N_{AB} = z \frac{N_A q_A N_B q_B}{N_A q_A + N_B q_B}. \quad (119)$$

Az összes párok energiája (a rács konfigurációs potenciális energiája):

$$E_{\text{rács}} = N_{AA} u_{AA} + N_{BB} u_{BB} + N_{AB} u_{AB}, \quad (120)$$

ahol u_{AA} az A molekula egy elemének és egy másik A molekula egy elemének kapcsolódási energiája, u_{BB} és u_{AB} értelme ezzel analóg. A (43) és (44) képletekhez hasonlóan érvényes, hogy

$$z N_A q_A = 2 N_{AA} + N_{AB}, \quad (121)$$

$$z N_B q_B = 2 N_{BB} + N_{AB} \quad (122)$$

N_{AA} és N_{BB} értékét kifejezve és (120)-ba helyettesítve

$$E_{\text{rács}} = \frac{1}{2} z N_A q_A u_{AA} + \frac{1}{2} z N_B q_B u_{BB} + N_{AB} \left(u_{AB} - \frac{1}{2} u_{AA} - \frac{1}{2} u_{BB} \right). \quad (123)$$

A w felcserélési energiát (48)-hoz hasonlóan, de most a molekulák egy elemére definiálva

$$w \equiv z \left(u_{AB} - \frac{1}{2} u_{AA} - \frac{1}{2} u_{BB} \right) \quad (124)$$

és (123)-ba bevezetve kapjuk:

$$E_{\text{rács}} = \frac{1}{2} z N_A q_A u_{AA} + \frac{1}{2} z N_B q_B u_{BB} + \frac{1}{z} N_{AB} w. \quad (125)$$

Az elegyítési potenciális energia-változást megkapjuk, ha levonjuk a tiszta komponensekből álló rács energiáját

$$\Delta E_{\text{rács}} = \frac{1}{z} N_{AB} w, \quad (126)$$

illetve N_{AB} helyére a (119) formulát beírva és egy mól elegyre vonatkoztatva (a molekulák száma $N_A + N_B = N$):

$$H^M \simeq U^M = \frac{N_A q_A N_B q_B}{(N_A + N_B)(N_A q_A + N_B q_B)} w = \frac{x_A q_A x_B q_B}{x_A q_A + x_B q_B} W \quad (127)$$

és $W = N w$ (ahol N az Avogadro-féle szám): az egy mólra vonatkoztatott felcserélési energia.

Ha $q_A = q_B = 1$, a reguláris elegyre érvényes (62) formulát kapjuk meg. Vezessük be a következő jelöléseket:

$$\theta_A = \frac{N_A q_A}{N_A q_A + N_B q_B}; \quad \theta_B = \frac{N_B q_B}{N_A q_A + N_B q_B}. \quad (128)$$

Ezekkel (127) a következő alakot ölti:

$$H^M \simeq U^M = N \frac{N_A q_A + N_B q_B}{N_A + N_B} \theta_A \theta_B W = (x_A q_A + x_B q_B) \theta_A \theta_B W. \quad (129)$$

A moláris elegyítési szabadenergia-változást az így levezetett elegyítési energia és entrópia ((106) képlet) megfelelő összegezésével kapjuk ($F^M = U^M - TS^M$):

$$F^M = \frac{N_A q_A N_B q_B}{(N_A + N_B)(N_A q_A + N_B q_B)} w + \frac{RT}{N_A + N_B} \cdot \left[N_A \ln \frac{r_A N_A}{r_A N_A + r_B N_B} + \frac{1}{2} z q_A N_A \ln \frac{q_A (r_A N_A + r_B N_B)}{r_A (q_A N_A + q_B N_B)} + \right. \quad (130)$$

$$\left. + N_B \ln \frac{r_B N_B}{r_A N_A + r_B N_B} + \frac{1}{2} z q_B N_B \ln \frac{q_B (r_A N_A + r_B N_B)}{r_B (q_A N_A + q_B N_B)} \right].$$

Ez a kifejezés a (106) formulától az első taggal különbözik, vagyis írhatjuk, hogy

$$F^M = F^{M*} + \frac{N_A q_A N_B q_B}{(N_A + N_B)(N_A q_A + N_B q_B)} w, \quad (131)$$

ahol F^{M*} az atermikus elegyre kapott kifejezés.

A többlet-szabadenergiát úgy kapjuk, hogy az előbbi kifejezésből kivonjuk az ideális elegy elegyítési szabadenergiáját:

$$\begin{aligned} G^E \simeq F^E = & \theta_A \theta_B \frac{N_A q_A + N_B q_B}{N_A + N_B} w + RT \left[x_A \ln \frac{r_A}{r_A x_A + r_B x_B} + \right. \\ & + \frac{1}{2} z q_A x_A \ln \frac{q_A (r_A x_A + r_B x_B)}{r_A (q_A x_A + q_B x_B)} + x_B \ln \frac{r_B}{r_A x_A + r_B x_B} + \\ & \left. + \frac{1}{2} z q_B x_B \ln \frac{q_B (r_A x_A + r_B x_B)}{r_B (q_A x_A + q_B x_B)} \right]. \quad (132) \end{aligned}$$

Az A komponens aktivitási koefficiense:

$$\gamma_A = \frac{r_A}{r_A x_A + r_B x_B} \left(\frac{x_A + r_B x_B / r_A}{x_A + q_B x_B / q_A} \right)^{\frac{1}{2} z q_A} \cdot \exp \left[\left(\frac{q_B x_B}{q_A x_A + q_B x_B} \right)^2 \frac{q_A W}{RT} \right] \quad (133)$$

γ_B -re hasonló kifejezés adódik.

A (67) képlet módot ad a többlet-szabadentalpia-függvény kiszámítására az elegyítési entalpia-függvényből.

A $H^M (= H^E)$ -re kapott (127) formulát a (67)-be helyettesítve és az integrálást elvégezve a következőket kapjuk:

$$G^E = \frac{N_A q_A N_B q_B}{(N_A + N_B)(N_A q_A + N_B q_B)} w + (G^E)_{1/T=0}. \quad (134)$$

Amennyiben az integrációs konstans meghatározásához azt a határfeltételt használjuk, amely szerint, ha $w/kT \rightarrow 0$, az elegy viselkedése az ideális elegyéhez közeledik, $(G^E)_{1/T=0} = 0$ adódik és nem kapjuk meg a (132) formulát. Akkor nyerhetjük csak a (132) képletet, ha a $w/kT \rightarrow 0$ határesetben atermikus elegyet tételezünk fel ($G^E \rightarrow (108)$ kifejezéshez).

Első közelítés

Feladjuk a teljes rendezetlenségre vonatkozó elképzelést. Az AB párok számát (119) helyett a következő kifejezéssel adjuk meg:

$$N_{AB} = z \frac{N_A q_A N_B q_B}{N_A q_A + N_B q_B} z \quad (135)$$

és ez egyben z definíciója is. A nulladik közelítésnél $z = 1$.

A rács konfigurációs potenciális energiájára a (125) képlet érvényes, de N_{AB} -ra a (119) helyett (135) helyettesítendő.

A feleserelési energia (w) definícióját megtartva az elegyítési potenciális energia-változás

$$\Delta E_{\text{rács}} = \frac{1}{z} N_{AB} w, \quad (136)$$

illetve N_{AB} helyére (135)-öt beírva és egy mól elegyre vonatkoztatva

$$H^E = H^M \simeq U^M = \frac{N_A q_A N_B q_B}{(N_A + N_A)(N_A q_A + N_B q_B)} z w = \frac{x_A q_A x_B q_B}{x_A q_A + x_B q_B} z w. \quad (137)$$

Adjuk meg most a $g(N_A, N_B, N_{AB})$ kombinatorikus faktort, vagyis N_A , N_B és N_{AB} adott értékeihez tartozó konfigurációs lehetőségek számát!

Ha feltételezzük, hogy a párok között nincs kölcsönhatás, az elrendezési lehetőségek számát megkapjuk, ha az összes kapcsolatok (pontok) számának faktoriálisát elosztjuk a meg nem különböztethető párok faktoriálisainak szorzataival:

$$g^{\square}(N_A, N_B, N_{AB}) = \frac{\left[\frac{1}{2} z(N_A q_A + N_B q_B) \right]!}{N_{AA}! \left(\frac{1}{2} N_{AB} \right)! \left(\frac{1}{2} N_{AB} \right)! N_{BB}!} = \frac{\left[\frac{1}{2} z(N_A q_A + N_B q_B) \right]!}{\left(\frac{1}{2} z N_A q_A - \frac{1}{2} N_{AB} \right)! \left[\left(\frac{1}{2} N_{AB} \right)! \right]^2 \left(\frac{1}{2} z N_B q_B - \frac{1}{2} N_{AB} \right)!} \quad (138)$$

A nevezőben itt is kétszer szerepel az $\left(\frac{1}{2} N_{AB} \right)!$ tényező, mintha az AB és BA párokat egymástól megkülönböztethetnénk. Helyette szimmetria-szorozót kellene bevezetni, a végeredmény a két módon azonos lesz. A (138) formula természetesen helytelen, mivel egyrészt nem veszi figyelembe a különböző párok kölcsönös befolyását, másrészt szummázva N_{AB} lehetséges értékei szerint nem adja az összes kifejezések permutációval kapható számát, amelynek kifejezése GUGGENHEIM [10] szerint a következő:

$$g(N_A, N_B) = \frac{\binom{\rho_A}{\sigma_A}^{N_A} \binom{\rho_B}{\sigma_B}^{N_B} (r_A N_A + r_B N_B)!}{N_A! N_B!} \left[\frac{(q_A N_A + q_B N_B)!}{(r_A N_A + r_B N_B)!} \right]^{\frac{z}{2}}. \quad (139)$$

A második hiányosságot a reguláris elegyknél már alkalmazott módszerrel, egy $h(N_A, N_B)$ faktor bevezetésével kiküszöbölhetjük. Az ott ismertetthez hasonló módon az így kapott kombinatorikus faktor a következő:

$$g(N_A, N_B, N_{AB}) = \left(\frac{\rho_A}{\sigma_A}\right)^{N_A} \left(\frac{\rho_B}{\sigma_B}\right)^{N_B} \frac{(r_A N_A + r_B N_B)!}{N_A! N_B!} \cdot \left[\frac{(q_A N_A + q_B N_B)!}{(r_A N_A + r_B N_B)!} \right]^{\frac{z}{2}} \cdot \frac{\left(\frac{1}{2} z N_A q_A - \frac{1}{2} N_{AB}^*\right)! \left(\frac{1}{2} N_{AB}^*\right)! \left(\frac{1}{2} N_{AB}^*\right)! \left(\frac{1}{2} z N_B q_B - \frac{1}{2} N_{AB}^*\right)!}{\left(\frac{1}{2} z N_A q_A - \frac{1}{2} N_{AB}\right)! \left(\frac{1}{2} N_{AB}\right)! \left(\frac{1}{2} N_{AB}\right)! \left(\frac{1}{2} z N_B q_B - \frac{1}{2} N_{AB}\right)!}, \quad (140)$$

ahol N_{AB}^* azt az értéket jelenti, amelynél a (138) kifejezésnek maximuma van, vagyis a véletlen elrendezéshez tartozó értéket:

$$N_{AB}^* = z \frac{N_A q_A N_B q_B}{N_A q_A + N_B q_B}. \quad (141)$$

A konfigurációs particiók függvénynek az elegyítési szabadenergia kifejezése szempontjából érdekes része:

$$\Omega' = \sum_{N_{AB}} g(N_A, N_B, N_{AB}) \exp\left(-\frac{N_{AB} w}{z k T}\right). \quad (142)$$

A szumma helyett a szokásos módon itt is vehetjük a maximális tagot, így közelítőleg

$$\Omega' = g(N_A, N_B, \bar{N}_{AB}) \exp\left(-\frac{\bar{N}_{AB} w}{z k T}\right), \quad (143)$$

ahol \bar{N}_{AB} értéke a

$$\frac{\partial \ln \Omega'}{\partial N_{AB}} = 0 \quad (N_{AB} = \bar{N}_{AB}) \quad (144)$$

feltételből határozható meg. A kombinatorikus faktort (140)-ből behelyettesítve és a deriválást elvégezve a következő egyenletet kapjuk

$$\frac{N_A q_A N_B q_B}{(N_A q_A + N_B q_B)^2} - \frac{\bar{N}_{AB}}{z(N_A q_A - N_B q_B)} = (\eta^2 - 1) \left[\frac{\bar{N}_{AB}}{z(N_A q_A + N_B q_B)} \right]^2, \quad (145)$$

ahol $\eta = \exp(w/z k T) = \exp(W/z R T)$.

Az egyenlet \bar{N}_{AB} -re másodfokú, megoldása a következő:

$$\bar{N}_{AB} = z \frac{N_A q_A N_B q_B}{N_A q_A + N_B q_B} \frac{2}{1 + \sqrt{1 + 4 \frac{N_A q_A N_B q_B}{(N_A q_A + N_B q_B)^2} (\eta^2 - 1)}}, \quad (146)$$

illetve:

$$\kappa = \frac{2}{1 + \sqrt{1 + 4 \frac{N_A q_A N_B q_B}{(N_A q_A + N_B q_B)^2} (\eta^2 - 1)}}. \quad (147)$$

Helyettesítsünk vissza most a konfigurációs partíciós függvénybe ((143) képlet) és fejezzük ki az elegyítési szabadenergia-változást. Az eredmény [10] egy mól elegyre:

$$\begin{aligned} F^M = F^{M*} + \frac{1}{2} z \frac{N_A q_A + N_B q_B}{N_A + N_B} RT \cdot \\ \cdot \left[\frac{N_A q_A}{N_A q_A + N_B q_B} \ln \frac{1 - \kappa \frac{N_B q_B}{N_A q_A + N_B q_B}}{\frac{N_A q_A}{N_A q_A + N_B q_B}} + \right. \\ \left. + \frac{N_B q_B}{N_A q_A + N_B q_B} \ln \frac{1 - \kappa \frac{N_A q_A}{N_A q_A + N_B q_B}}{\frac{N_B q_B}{N_A q_A + N_B q_B}} \right] = F^{M*} + \frac{1}{2} z (x_A q_A + x_B q_B) RT \cdot \\ \cdot \left(\theta_A \ln \frac{1 - \kappa \theta_B}{\theta_A} + \theta_B \ln \frac{1 - \kappa \theta_A}{\theta_A} \right), \end{aligned} \quad (148)$$

ahol F^{M*} az atermikus elegy moláris elegyítési szabadenergia-változása ((106) képlet).

Az A komponens aktivitási koefficiensére a következő adódik:

$$\gamma_A = \frac{r_A}{x_A r_A + x_B r_B} \left(\frac{x_A + x_B r_B / r_A}{x_A + x_B q_B / q_A} \cdot \frac{1 + \kappa \theta_B}{\theta_A} \right)^{\frac{1}{2} z q_A}. \quad (149)$$

A B komponens aktivitási koefficiensének kifejezését az indexek felcserélésével kaphatjuk.

A Flory-féle közelítés

Az atermikus elegyre $z \rightarrow \infty$ határátmenettel kaptuk a Flory-féle formulát. A nem atermikus elegyre kapott első közelítésből ((148) képlet) GUGGENHEIM szerint [10] ugyancsak $z \rightarrow \infty$ esetben a nulladik közelítéshez jutunk. A termikus és atermikus tagokon egyaránt megvalósítva a $z \rightarrow \infty$ határátmenetet, a következő formula adódik:

$$F^M = RT (x_A \ln \Phi'_A + x_B \ln \Phi'_B) + (q_A x_A + q_B x_B) \theta_A \theta_B W, \quad (150)$$

illetve, minthogy a $z \rightarrow \infty$ határátmenet azt is jelenti, hogy $\frac{r-q}{r} \rightarrow 0$, egyúttal $r \rightarrow q$ és $\Theta \rightarrow \Phi'$, az eredmény így is írható:

$$F^M = RT (x_A \ln \Phi'_A + x_B \ln \Phi'_B) + (r_A x_A + r_B x_B) \Phi'_A \Phi'_B W. \quad (151)$$

Az entalpia-tag

$$H^E = (r_A x_A + r_B x_B) \Phi'_A \Phi'_B W. \quad (152)$$

A Scatchard—Hildebrand-egyenlet

SCATCHARD szerint (idézi: HILDEBRAND—SCOTT [13] 123. old. és PRAUSNITZ [20] 270. oldal) a folyadékelegy egy móljára a potenciális energia a következőképpen adható meg:

$$U = \frac{c_{11} v_1^2 x_1^2 + 2c_{12} v_1 v_2 x_1 x_2 + c_{22} v_2^2 x_2^2}{v_1 x_1 + v_2 x_2}, \quad (153)$$

ahol v a móltérfogatot, c pedig a kohéziós energia-sűrűséget jelöli.

Bevezetve a térfogattörtek definícióját:

$$\Phi_1 = \frac{x_1 v_1}{x_1 v_1 + x_2 v_2}; \quad \Phi_2 = \frac{x_2 v_2}{x_1 v_1 + x_2 v_2} \quad (154)$$

az egyenlet a következő formát ölti:

$$U = (x_1 v_1 + x_2 v_2) (c_{11} \Phi_1^2 + 2c_{12} \Phi_1 \Phi_2 + c_{22} \Phi_2^2). \quad (155)$$

Az elegyítési energiaváltozás

$$H^E \simeq U^M = U - E_1 x_1 - E_2 x_2 = (x_1 v_1 + x_2 v_2) (2c_{12} - c_{11} - c_{22}) \cdot \Phi_1 \Phi_2 \\ (E_1 = c_{11} v_1; \quad E_2 = c_{22} v_2). \quad (156)$$

Minthogy $x_1 v_1 + x_2 v_2$ az elegy átlagos móltérfogata, ezzel megszorozva a kohéziós energia-sűrűséget éppen a moláris kohéziós (potenciális) energiát kapjuk, így

$$H^E \simeq U^M = W \Phi_1 \Phi_2. \quad (157)$$

2.4 Egy-, két- és három-folyadék modellek

A klasszikus termodinamikából közismert megfelelő állapotok tételét a folyadékelegyekre alkalmazva születtek azok a modellek, amelyek az elegyet hipotetikus tiszta folyadékkal vagy hipotetikus tiszta folyadékok elegyével

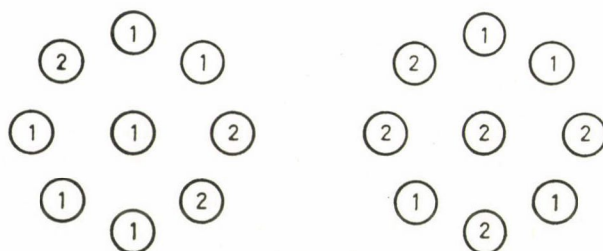
tekintik azonosnak és e hipotetikus folyadék (vagy folyadékok) paramétereire adnak kifejezést [21]. A módszer azonban a megfelelő állapotok tételétől függetlenül is alkalmazható [20].

Egy-folyadék modell

Feltételezi, hogy az elegy reziduális termodinamikai tulajdonságai (a tökéletes gáz-állapottól való eltérés mértéke) egy hipotetikus tiszta folyadék reziduális tulajdonságaival egyeznek meg, a hipotetikus folyadék paramétereit (jellemző molekulaméret, potenciális energia-függvény, pszeudo-kritikus adatok) a koncentráció szerinti megfelelő átlagolással kapjuk.

Két-folyadék modell

Ha a molekulák különböző méretűek, túlságosan erős egyszerűsítés volna az elegyet egyetlen hipotetikus tiszta folyadékkal helyettesíteni. PRIGOGINE és munkatársai (idézi SCOTT [21]) biner elegyben kétféle folyadék-cellát képzelnek el, egyiket az 1, másodikat a 2. típusú molekulák számára (2. ábra).



1-es molekula a centrumban
(1-es típusú cella)

2-es molekula a centrumban
(2-es típusú cella)

2. ábra

Az 1-es típusú cellára a potenciális energia az 1—1 és 1—2 kölcsönhatások összegezése, a 2-es típusú cellára analóg módon a 2—1 és 2—2 kölcsönhatásoké. A centrális molekulát körülvevő molekulák kémiai természete (1 vagy 2) az elegybeli móltörttől is függ. Legyen $M^{(1)}$ valamely extenzív reziduális termodinamikai tulajdonság (pl. szabadenergia) a kizárólag 1-es típusú cellákból álló hipotetikus folyadékban, $M^{(2)}$ a 2-es típusú cellákból felépített hipotetikus folyadékban. A modell szerint ekkor az elegy M reziduális termodinamikai tulajdonsága

$$M = x_1 M^{(1)} + x_2 M^{(2)}. \quad (158)$$

Három-folyadék modell [21]

Az elegyben háromféle molekula-kapcsolat (pár) fordul elő (1–1, 2–2, 1–2). A modell-elképzelés szerint e párok között nincs összefüggés, és az elegyet három hipotetikus folyadék építi fel. Ha $M^{(11)}$ jelenti a tiszta 1-es, $M^{(22)}$ a tiszta 2-es molekulákból álló folyadék reziduális termodinamikai tulajdonságát, $M^{(12)}$ pedig azét a hipotetikus folyadékét, amelyben csak 1–2 párok vannak, az elegy M reziduális termodinamikai tulajdonsága a következőképpen adódik:

$$M = x_1^2 M^{(11)} + 2x_1x_2 M^{(12)} + x_2^2 M^{(22)}. \quad (159)$$

SCOTT [5] szerint az egy-folyadék modell a molekuláris paramétereket átlagolja, a három-folyadék modell a termodinamikai sajátságokat, a két-folyadék modell pedig mindkettőt, közbeeső helyet foglal el. Az egy-folyadék modell és három-folyadék modell a szabadenergia-függvényre felső, illetve alsó becslést nyújt, a kettő közötti átlagos két-folyadék modelltől várhatók a legjobb eredmények.

Összefoglalás

A cikksorozat célja a modellek statisztikus mechanikai alapjainak ismertetése, rendszerbe foglalása és értékelése.

Az első részben főleg Guggenheim nyomán ismertetjük a folyadékelegyek rácsszerű modelljeit azonos méretű molekulák elegyére, különböző méretű molekulák atermikus és nem-atermikus elegyére. Bemutatjuk, hogy a kombinatorikus faktor megadására vonatkozó nulladik közelítés (rendeztelen elegy) és az első (kvázikémiai) közelítés alapján milyen kifejezések adódnak az elegyítési szabadenergia-függvényre és az aktivitási koefficiensekre.

Summary

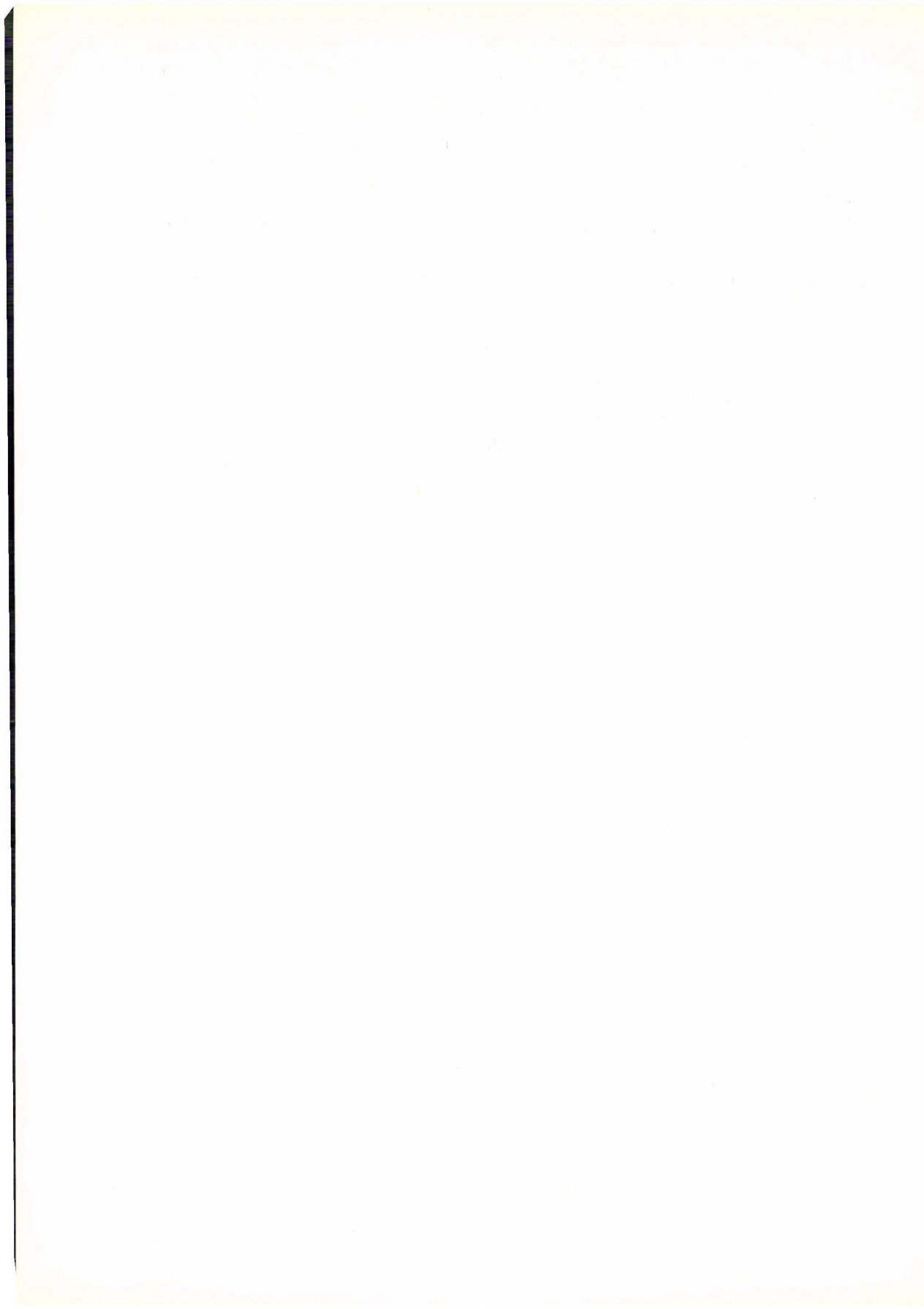
The aim of this series of papers is to review the local concentration models, and to survey their statistical-mechanical basis and classification, and the evaluation of the models.

In this first part the quasilattice models of liquid mixtures are reviewed mainly on the basis of Guggenheim's treatment: for mixtures of molecules of similar size, for athermal and non-athermal solutions of molecules of different size. The expressions for the free energy of mixing and for the activity coefficients given from the zeroth approximation (random mixing) and from the first (quasichemical) approximation of combinatory factor are shown.

IRODALOM

1. G. M. WILSON: *Journal of the American Chemical Society*; 86, 127 (1964).
2. E. HÁLA, J. PICK, V. FRIED, O. VILIM: *Gőz-folyadék egyensúlyok*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1965.
3. H. C. VAN NESS: *Classical Thermodynamics of Non-Electrolyte Solutions*, Pergamon Press, 1964.
4. J. M. PRAUSNITZ, C. A. ECKERT, R. V. ORYE, J. P. O'CONNELL: *Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria*, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N. J. 1967.
5. R. L. SCOTT, D. V. FENBY: *Ann. Rev. Phys. Chem.* 20, 111 (1969).
6. M. E. ZANDLER, M. S. JOHN: *Ann. Rev. Phys. Chem.* 17, 373 (1966).

7. R. H. STOKES, K. N. MARCH: *Ann. Rev. Phys. Chem.* 23, 65 (1972).
8. F. L. SWINTON: *Ann. Rev. Phys. Chem.* 27, 153 (1976).
9. R. KUBO, H. ICHIMURA, R. USUI, N. HASHITSUME: *Statisztikus mechanika példákkal és feladatokkal*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1976.
10. E. A. GUGGENHEIM: *Mixtures*, Clarendon Press, Oxford, 1952.
11. M. B. KING: *Phase Equilibrium in Mixtures*, Pergamon Press, Oxford etc. 1969.
12. E. A. GUGGENHEIM: *Application of Statistical Mechanics*, Clarendon Press, Oxford, 1966.
13. J. H. HILDEBRAND, R. L. SCOTT: *The Solubility of Nonelectrolytes*, 3-d ed. Reinhold Publ. Co., New York, 1950.
14. H. S. GREEN, C. A. HURST: *Order-Disorder Phenomena*, Interscience Publishers, J. Wiley and Sons Ltd. 1964.
15. I. PRIGOGINE: *The Molecular Theory of Solutions*, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1957.
16. E. A. GUGGENHEIM: *Proc. Roy. Soc. A* 183, 203 (1944).
17. A. J. STAVERMAN: *Rec. Trav. Chim. Pays-bas* 69, 163 (1950).
18. E. A. GUGGENHEIM: *Proc. Roy. Soc. A* 183, 213 (1944).
19. J. A. BARKER: *J. Chem. Phys.* 20, 1526 (1952).
20. J. M. PRAUSNITZ: *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1969.
21. R. L. SCOTT: *J. Chem. Phys.* 25, 193 (1956).



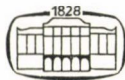
A legkorszerűbb tudomány legkorszerűbb lexikona
a négykötetes

BIOLÓGIAI LEXIKON

mely a biológia hagyományos ágai mellett olyan
diszciplínákat is felölel, mint például

az űrbiológia
a biometria
a genetika
a molekuláris biológia
a biokibernetika
a biokémia

Főszerkesztő STRAUB F. BRUNÓ



Akadémiai Kiadó, Budapest

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója

Műszaki szerkesztő: Sándor István

A kézirat nyomdába érkezett: 1978. VII. 27 — Terjedelem: 21 (A/5) fv

79.6164 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

PÁLYÁZATI FELHÍVÁS

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÉMIAI TUDOMÁNYOK
OSZTÁLYA és az AKADÉMIA ELNÖKSÉGE által alapított
ERDEY LÁSZLÓ-díj elnyerésére

p á l y á z a t o t h i r d e t

Az ERDEY LÁSZLÓ-díj 5000,— forintból és éremből áll.

Jelen felhívás alapján a benyújtott pályaművek elbírálása után a díjak kiosztására ERDEY LÁSZLÓ születésének 70., halálának 10. évfordulóján kerül sor. Ezért megfelelő pályaművek beérkezése esetén mód nyílik több díj és érem kiosztására.

1. Pályázni lehet kiemelkedő analitikai eredményekkel, analitikával kapcsolatos új, pl. számítástechnikát felhasználó vagy automatizálható módszerekkel, eljárásokkal vagy készülékek kidolgozásával, valamint ezeknek a gyakorlatba való bevezetése tárgyában készített leírással, továbbá 3 évnél nem régebbi dolgozattal.
2. A díj elnyerésére pályázhat minden 35 évnél nem idősebb vegyész, mérnök, tanár, gyógyszerész, illetve ezek kollektívája. Máshol már benyújtott pályaművel a pályázaton részt venni nem lehet.
3. Megfelelő pályamű hiányában a döntésre jogosult testület a díj odaítélésétől eltekinthet.
4. A pályamunkát két példányban a szerző nevének, életkorának, foglalkozásának és lakcímének feltüntetésével a MTA Kémiai Tudományok Osztálya címére (Bp. Münnich F. u. 7. 1051) kell beküldeni.
5. A pályamunkák benyújtásának határideje 1979. szeptember 15.

A díj átadása ERDEY LÁSZLÓ születésnapján, 1980. február 12-én történik.

Budapest, 1979. január 4.

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYA

AGROKÉMIA ÉS TALAJTAN

A Magyar Tudományos Akadémia Talajtani
és Agrokémiai Kutató Intézetének
és a Magyar Talajtani Társaságnak a folyóirata

Főszerkesztő: SZABOLCS ISTVÁN

A talajtan, agrokémia, talajmikrobiológia, talaj- és növénybiokémia szakterületéről közöl előzetesen nem publikált, eredeti munkákat, összefoglalókat, továbbá könyvismertetéseket, kongresszusokról és szimpoziumokról szóló beszámolókat magyar és külföldi szerzők tollából.

Megjelenik évente 1 kötet, 4 füzetben

Évi előfizetési ára 68,- Ft



Akadémiai Kiadó, Budapest

AZ AKADÉMIAI KIADÓ
GONDOZÁSÁBAN JELENT MEG

BIOFIZIKA

Szerkesztette:
ERNST JENŐ

„Ahogy rég elvesztette hitelét naprendszerünkkel kapcsolatban mindenféle természettudományon kívüli szemlélet, éppen úgy végleg ki kell küszöbölni mindenféle célszerűségi magyarázkodást az életjelenségekkel kapcsolatban. Ezzel szemben alapvető jelentőséget nyer a Földünkön kibontakozó élet automatizmusának kérdése.”

(Részlet a könyv előszavából)

533 oldal • Kötve 97,-Ft



AKADÉMIAI KIADÓ
Budapest

Mindent megtudhat korunk tudományáról

a

KORUNK TUDOMÁNYÁBÓL!

Kiváló tudósok írják — mindenkinek

- *páratlanul érdekes témákról*
- *könnyen érthető stílusban*

A sorozat néhány sikeres kötete

Rényi Alfréd: Dialógusok a matematikáról

Szabó Imre: Az emberi jogok

Sztyepanov, J. Sz.: Szemiotika

Selye János: Stressz distressz nélkül

Beck Mihály: Tudomány — áltudomány

Csányi Vilmos: Magatartásgenetika

Ungvári Tamás: Brecht színházi forradalma

Láng István: Biológiai forradalom — hazai realitások

*Az egyes kötetek kb. 100–200 oldalon jelennek meg,
méretük 13 × 19 cm. Áruk 10,— és 25,— Ft között van*



Akadémiai Kiadó, Budapest

СОДЕРЖАНИЕ

Доклады

<i>М. Бек</i> : Отчёт о деятельности Отдела Химических Наук	1
<i>Г. Фриц</i> : Новые результаты в области химии карбосиланов и силлилфосфатов	19
<i>Р. Б. Мартин</i> : Применение лантаноидных ионов в протеинах как испытание на кальция	49
<i>С. Ф. А. Кеттле</i> : Новые результаты в колебательной спектроскопии кристаллических карбониллов металлов	65
<i>М. Танака</i> : Расчёт констант нестойкости комплексов металлов со знанием механизма реакций их образования	81
<i>М. Ф. Р. Мулкахи</i> : Кинетика горения угля и распылённого горючего	99
<i>А. Ивашка</i> : Линеаризированные титровальные кривые, титрование при заданного значения рН, новые вопросы в потенциометрии	129
<i>Х. Бауер, В. Вольтер</i> : Методы разделения для идентификации углеводов	143
<i>А. Доменикано</i> : Структурные изменения под влиянием субституентов в производных бензола	154
<i>Г. Шнацке</i> : Применение «наивной» теории молекулярной орбиталей для толкования циркулярного дихроизма	169
<i>Р. Б. Лапьер, Е. Байрон, Л. Гуци, В. Л. Кранич, А. Х. Вейс</i> : Гидродеchlorирование альдрина, диельдрина и токсафена	201

Обзоры

<i>Ш. Кемень</i> : Модели локальных мольных долей для определения равновесий пар—жидкость и жидкость—жидкость. I	291
--	-----

CONTENTS

<i>Beck, M.</i> : Survey of the activity of the Department of Chemical Sciences	1
<i>Lectures</i>	
<i>Fritz, G.</i> : Novel achievements in the field of the chemistry of carbosilanes and silylphosphanes	19
<i>Martin, R. B.</i> : Lanthanide ions as probes of calcium in proteins	49
<i>Kettle, S. F. A.</i> : Novel achievements concerning the vibration spectra of crystalline metal carbonyls	65
<i>Tanaka, M.</i> : The mechanistic consideration on the formation constant of metal complexes	81
<i>Mulcahy, M. F. R.</i> : Kinetics of combustion of carbon and pulverized fuel	99
<i>Ivaska, A.</i> : Linearized titration curves, titration to a given pH value, novel considerations in potentiometry	129
<i>Bauer, H., Voelter, W.</i> : Separation methods for the identification of carbohydrates	143
<i>Domenicano, A.</i> : Structural changes in benzene derivatives on the effect of substituents	159
<i>Snatzke, G.</i> : Application of the „naif” theory of molecular orbits for the interpretation of circular dichroism	169
<i>LaPierre, R. B., Biron, E., Gucci, L., Kranich, W. L., Weiss, A. H.</i> : Hydrodechlorination of aldrin, dieldrin and toxaphene	291
<i>Review</i>	
<i>Kemény, S.</i> : Local molar fraction models for the calculation of vapour-liquid and liquid-liquid equilibria. I.	291

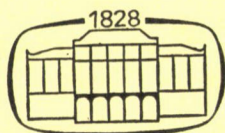
TARTALOMJEGYZÉK

<i>Beck Mihály</i> : Beszámoló a Kémiai Tudományok Osztályának tevékenységéről	1
<i>Előadások</i>	
<i>G. Fritz</i> : Újabb eredmények a karbonszilánok és szililfoszfánok kémiája területén	19
<i>R. B. Martin</i> : Lantanidaionok alkalmazása kalciumpróbaként proteinekben	49
<i>S. F. A. Kettle</i> : A kristályos fémkarbonilek rezgési színképére vonatkozó újabb eredmények	65
<i>M. Tanaka</i> : Fémkomplexek stabilitási állandóinak számítása, képződési reakcióik mechanizmusának ismeretében	81
<i>M. F. R. Mulcahy</i> : A szén és porított üzemanyag égésének kinetikája	99
<i>A. Ivaska</i> : Linearizált titrálási görbék, titrálás megadott pH-értékre, újabb megfontolások a potenciometriában	129
<i>H. Bauer, W. Voelter</i> : Szénhidrátok identifikálására szolgáló elválasztási módszerek	143
<i>A. Domenicano</i> : Szerkezeti változások a szubsztituens hatására a benzolszármazékokban	159
<i>G. Snatzke</i> : „A naïv” molekulapálya-elmélet alkalmazása a cirkuláris dikroizmus értelmezésére	169
<i>R. B. LaPierre, E. Biron, L. Guzzi, W. L. Kranich, A. H. Weiss</i> : Az aldrin, a dieldrin és a toxafén hidrodeklórozása	191
<i>Összefoglaló értekezés</i>	
<i>Kemény Sándor</i> : Lokális móltört-modellek gőz-folyadék és folyadék-folyadék egyensúlyok számítására I	201

Megjelent 1979. V. 10-én.

Index: 26 491

ISSN 0022—9814



Kémiai Közlemények

51
kötet

3-4

Főszerkesztő
Beck Mihály

A Magyar
Tudományos Akadémia
Kémiai Tudományok Osztályának
Közleményei

Akadémiai Kiadó, Budapest 1979

KEKOAS 51(3-4) 241-432 (1979)

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

51. KÖTET 3—4. SZÁM

Főszerkesztő:

BECK MIHÁLY

Szerkesztő:

CSÁKVÁRI BÉLA

A szerkesztő bizottság tagjai:

HOLLÓ JÁNOS, LENGYEL BÉLA, PUNGOR ERNŐ,
SCHAY GÉZA, SZABÓ ZOLTÁN, SZÁNTAY CSABA,
TÜDŐS FERENC, VAJTA LÁSZLÓ, 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 Tudományos 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, nemzetközi rendezvényekről szóló beszámolók, 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 84 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.

FREUND MIHÁLY AKADÉMIKUS 90 ÉVES

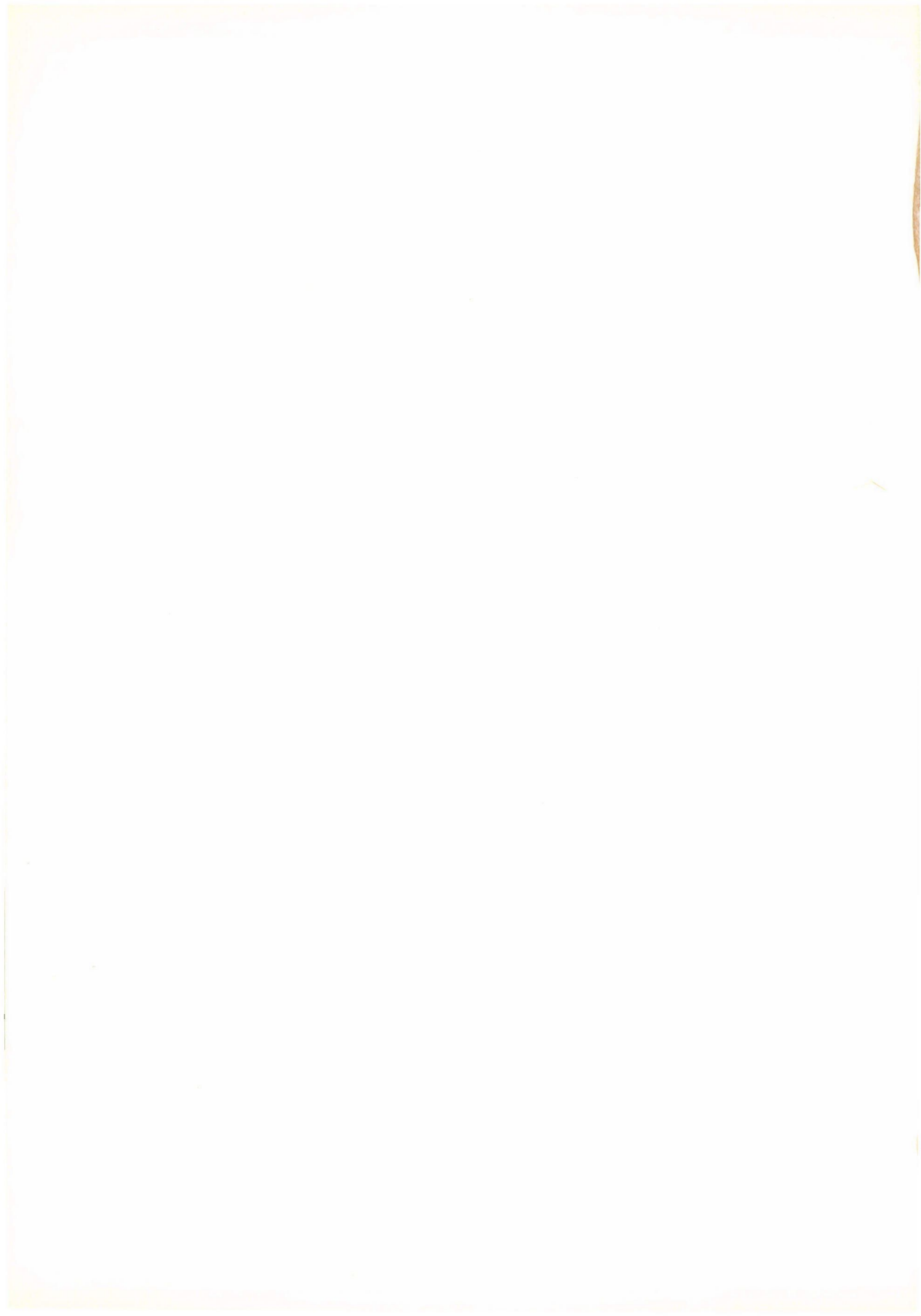


10 évvel ezelőtt, FREUND MIHÁLY akadémikust 80. születésnapja alkalmából munkásságát részletesen ismertető közleményben köszöntötte a Kémiai Közlemények. Kivételesen nagy öröm számunkra, hogy most az egész magyar kémikus társadalom jókívánságait tolmácsolhatjuk a ma is fiatalokat megsegényítő energiával tevékenykedő FREUND MIHÁLY akadémikusnak, immár 90. születésnapja alkalmából. Az elmúlt 10 év során FREUND akadémikus töretlenül folytatta vizsgálatait és rendszeresen számolt be ezek eredményeiről dolgozatokban, továbbá hazai és külföldi konferenciákon tartott előadásokban. Továbbra is tevékenyen vett részt a különböző munkabizottságok munkájában és mint eddig is, készséggel bocsátotta rendelkezésre tapasztalatainak és eredményeinek kivételes gazdagságát.

Az elmúlt 10 év nemcsak eredményekben, de elismerésekben is gazdag volt. Immár negyedszer tüntették ki a Munka Érdemrend arany fokozatával, 1972-ben a Budapesti Műszaki Egyetem díszdoktorává avatta, 1976-ban vegyészmérnöki vasdiplomával, 1978-ban pedig a legelső műszaki doktori vasdiplomával tüntették ki.

E kivételes jubileum alkalmából szívből kívánunk jó egészséget további munkájához és közéleti tevékenységéhez.

BECK MIHÁLY
osztályelnök



A GYÜMÖLCS ÉS FŐZELÉK FEHÉRJÉK BIOKÉMIAJÁNAK ÉS KÉMIAJÁNAK NÉHÁNY KÉRDÉSE*

LÁSZTITY RADOMIR

a kémiai tudományok doktora

(Budapesti Műszaki Egyetem, Biokémiai és Élelmiszertechnológiai Tanszék)

Érkezett 1978. január 2-án

Bevezető

Az élelmiszerfehérje ellátás világméretű gondjai a növényi fehérjék azon csoportjaira (gabonafehérjék, olajosmag fehérjék, levélfehérjék stb.) irányították a figyelmet, amelyek nagy mennyiségben állnak rendelkezésre, és így a fehérje gondok rövidtávú megoldásában a legnagyobb valószínűséggel fontos szerephez jutnak. Ezzel magyarázható, hogy a gyümölcs és főzelék-fehérjék kutatása — még a növényi fehérjéknek az állati fehérjékhez viszonyítva elmaradott kutatásaihoz képest is — kevésbé művelt. Az okokat vizsgálva először is azt említhetjük meg, hogy a gyümölcsök és főzelékfélék jellegzetes összetevői a cukrok, szerves savak, vitaminok, szín- és aromaanyagok mellett a fehérjék (aminosavak, peptidek) mennyisége és táplálkozástani jelentősége is lényegesen kisebb. Másik okként említhetők azok a metodikai nehézségek, amelyek a gyümölcs és főzelékfehérjék izolálásával, tisztításával kapcsolatosak.

Az utóbbi évek élelmiszertudományi fejlődése tette világossá, hogy a gyümölcs és főzelék fehérjék (aminosavak, peptidek) behatóbb megismerése nemcsak szorosan vett tudományos szempontból érdekes, hanem gyakorlati jelentősége sem elhanyagolható. Így pl. bár kétségtelenül a lakosság fehérje-ellátottságában nem a gyümölcsök és főzelékek szerepe a döntő, mégis egyes főzelékfélék fehérjeinek, szabad aminosavainak a jelentősége nem becsülhető le a megfelelő aminosav-ellátás szempontjából. Régebbi idő óta ismeretes a fehérjék szerepe a gyümölcslevek, borok stabilitása, vagy a cukorgyártás szempontjából. Egyre részletesebben ismerjük a fehérjék, aminosavak részvételét az enzimes és nem enzimes barnulás folyamataiban. A cukorgyártásban sok gondot okozó melaszarány növekedés, a bepárláskor fokozódó korrózió ugyancsak a nyersanyag nem fehérje nitrogén komponenseivel függ össze. Ha ehhez hozzátesszük, hogy olyan fontos kérdések, mint a gyümölcsök érése, a természetes enzimhibitorok, a tárolás közben bekövetkező változások

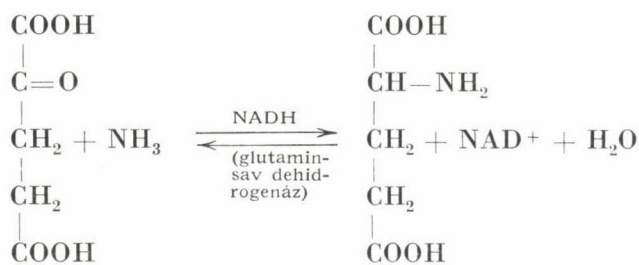
*A MTA Élelmiszerfehérjekémiai Munkabizottságának 1977. XI. 22.-i ülésén elhangzott előadás.

szintén ehhez a témakörhöz kapcsolhatók, akkor világosan látható a gyümölcs és főzelék fehérjék további tanulmányozásának fontossága.

A gyümölcs és főzelékfehérjék biokémiájának néhány kérdése

Aminosavak bioszintézise

Az α -ketoglutársav, illetve a glutaminsav kiemelkedő szerepe a növényi aminosavak bioszintézisében már régóta ismert. A legfontosabb reakció, amelyben az ammónia szerves vegyülethez kötődik és így felhasználódhat az aminosav bioszintézisében, az a redukív aminálás, amelynél α -ketoglutársavból glutaminsav keletkezik:



Hasonló típusú reakció piruváttal is lejátszódhat, mennyiségi jelentősége azonban sokkal kisebb. Vitatott még, hogy végbemegy-e „in vivo” feltételek mellett az analóg oxálecetsav \rightarrow aszpargin sav átalakulás. Így végső soron a különböző aminosavak szintézisének befejező lépésében a transzaminálási folyamatban a glutaminsavé a fő szerep.

A növényi aminosavbioszintézisről több könyv [1, 2, 3, 4, 5, 6] ad részletes és kitűnő összefoglalást. E helyen röviden a fő bioszintézis utakat vázolom.

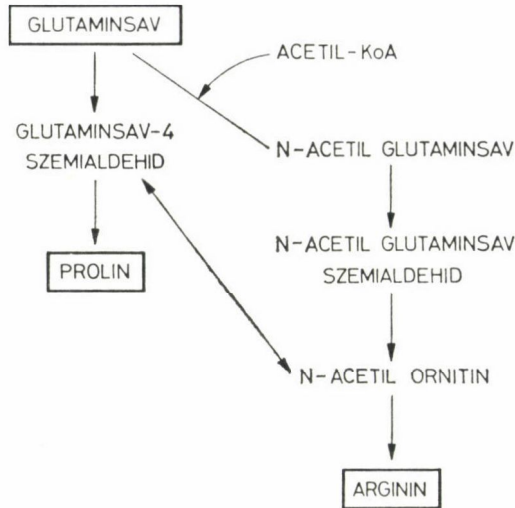
A glutaminsavból kiinduló szintézisek közül (lásd 1. ábra) a prolin bioszintézise viszonylag régebben ismert. Újabb kutatások (7–12) derítették fel az acilezett glutaminsav részvételét növényi bioszintézis utakban, így többek között az arginin bioszintézisben.

Az aszpargin sav család szintézis útjait a 2. ábra vázlata tekinti át. Az utóbbi években mind a lizin [13, 14], mind a treonin [14, 16], mind a metionin [17, 18] bioszintézisével kapcsolatban bővültek újabb adatokkal ismereteink.

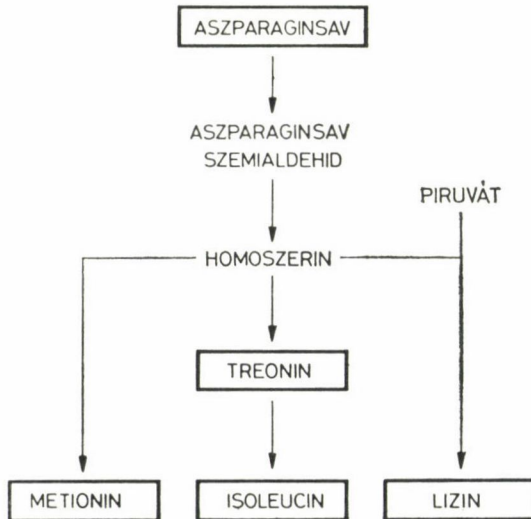
Az aromás aminosavakkal kapcsolatban az újabb izotópos kísérletek egyértelműen bizonyították, hogy a triptofán, tirozín, fenilalanin mindegyike

a sákiminsavon keresztül bioszintetizálódik (3. ábra). Viszonylag keveset tudunk a hisztidin bioszintéziséről.

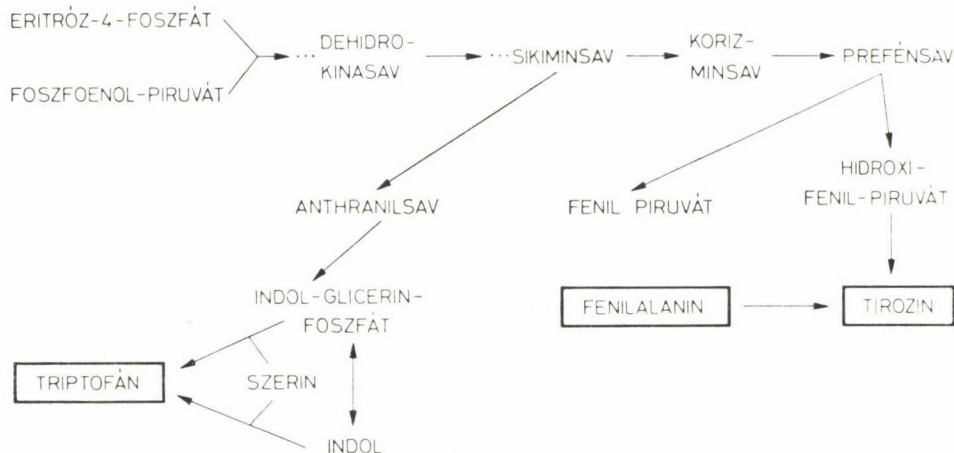
Az elágazó szénláncú aminosavak bioszintézisének főbb útjai már jól ismertek (4. ábra). Az utóbbi időben a fő figyelem a folyamatokban résztvevő enzimek izolálására és jellemzésére koncentrált.



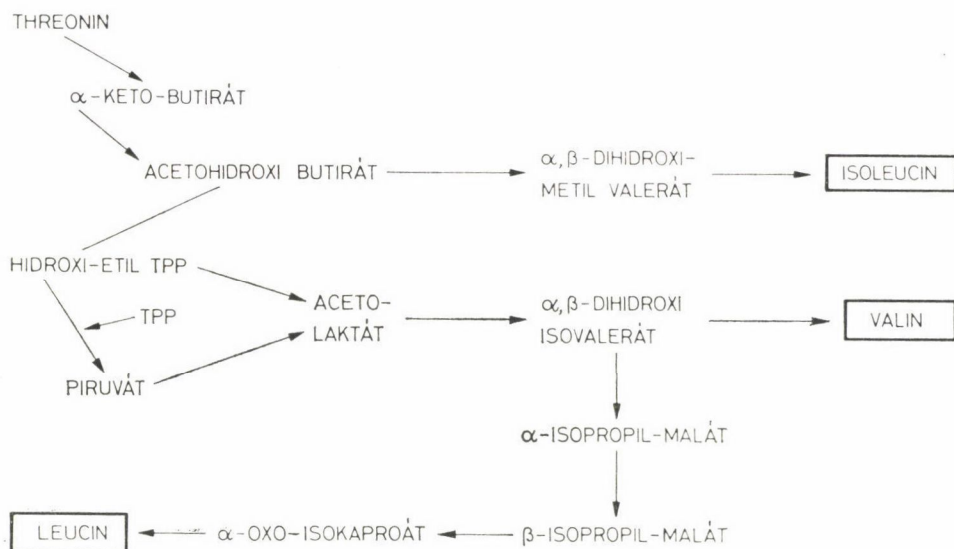
1. ábra. A glutaminsavból kiinduló aminosavbioszintézisek vázlata



2. ábra. Aszparaginsavból kiinduló aminosavbioszintézisek



3. ábra. Aromás aminosavak bioszintézisének egyszerűsített vázlata



4. ábra. Elágazó szénláncú aminosavak bioszintézisének útjai

Az aminosav bioszintézis szabályozásával összefüggő kutatások arra világítottak rá, hogy a baktériumoknál nagy szerepet játszó enzimrepresszió nem jelentős a növényi anyagcserében. Bizonyított viszont a nitrit redukáló enzimek koncentrációjának nagymértékű emelkedése fokozott nitrát ellátás esetében. A fő szabályozási útnak a „feed back control” típusú szabályozás látszik. Összefoglaló adatokat MIPLIN [19] nyomán az 1. táblázatban mutatunk be.

1. táblázat

„Feed back control” a növényi aminosav bioszintézisében
(MIFLIN, 1973)

Aminosav típusa	Növekedés inhibíció	(¹⁴ C) Prekursor adagolás	Cikloheximid inhibíciós vizsgálatok	Aminotriazolin- inhibíció
<i>Aszparaginsavcsalád</i>				
Aszparagin				
Aszparaginsav		—		
Lizin	+	+	+	
Threonin	+	+	+	
Methionin	+			
<i>Glutaminsav család</i>				
Glutamin				
Glutaminsav		—	—	
Prolin	+	+	+	
Arginin	+	+	+	
<i>Elágazó szénláncú aminosavak</i>				
Izoleucin		+	+	
Leucin	+	+	+	
Valin	+	+		
<i>Aromás aminosavak</i>				
Triptofán		+		
Tirozin	+			
Fenilalanin				
Hisztidin				+

Nem fehérjeépítő aminosavak

Ma már több mint 200 olyan aminosavat sikerült izolálni a növényekből, amelyek nem tartoznak a 20 fehérjeépítő, a genetikai kódokban szereplő aminosavak közé. Ezek az aminosavak általában az ismertebb aminosavak származékai. Így például sok a glutaminsav származék (ω -N-alkil, vagy acil, vagy N-(amido)-alkil stb.). Gyakoriak az iminsavak beleértve a gyűrűben helyettesített prolin származékokat és piperidin származékokat is. A kén-tartalmúak általában a cisztein S-helyettesített származékai. Ilyen például az 5-metil metionin, amely sok főzelékben megtalálható. Új aminosavakhoz vezetnek az aromás aminosavak gyűrűben történt helyettesítései. Végül gyakoriak a telítetlen láncú (etilén, ill. acetilén) aminosavak is. A növényekben található szabad aminosavakról többek között FOWDEN [20] ad jó összefoglalást.

A nem fehérje építő aminosavak biológiai szerepéről az utóbbi évek kutatásai kezdenek bizonyos információkat adni. Így több kísérleti adat

világít rá arra, hogy egyesek mint izosztérikus analógok befolyásolhatják a fehérjeszintézist. Így például az azetidín-2-karbonsav, mint prolin analóg esetében sikerült ilyen hatást kimutatni egyes növényeknél. Érdekes, hogy a sok azetidín-2-karbonsavat termelő növényeknél „védettség” alakul ki az azetidín-2-karbonsavnak a fehérjebioszintézisbe történő bevitelével szemben. Az egyéb biológiai hatások közül említést érdemel a biológiai aminosav transzport befolyásolása. Egyes acetilén aminosavak, így pl. a 2-amino-4-metilhex-5-ínsav, vagy a 2-amino-4-hidroxihept-6-ínsav a kísérleti növényekben (uborka, *Vicia faba*) a penész spórák csírázását gátolták [21].

Peptidek

A nagyszámú növényekben előforduló peptid közül a glutation bioszintézise tisztázott a legjobban: $L\text{-glutamát} + L\text{-cisztein} + \text{ATP} \rightarrow \gamma\text{-glutamincisztein} + \text{ADP} + \text{P}_i$, $\gamma\text{-glutamincisztein} + \text{glicin} \rightarrow \text{glutation} + \text{ADP} + \text{P}_i$. *A többi peptid (pl. a hüvelyesekben található γ -glutamil- β -cianoalanin) bioszintézise még nem ismert. Sok adat utal arra, hogy bioszintézisük nem a fehérjékre szokásos mechanizmus szerint játszódik le.*

Fehérjék

A növényekben előforduló fehérjék biológiai funkcióikat és a növényen belüli eloszlásukat tekintve legalább négy csoportra oszthatók az alábbiak szerint:

- kloroplasztok fehérjéi
- citoplazma fehérjék
- membrán (sejtfal) építő fehérjék
- tartalékfehérjék.

A növényi fehérjékkel — és ezen belül a gyümölcs és főzelék fehérjékkel — kapcsolatos korábbi kutatásokról LUGG [27] ad áttekintést. Eltekintve egyes csonthéjas gyümölcsöktől a tartalékfehérjék nem fordulnak elő a gyümölcsökben és főzelékekben, így a fehérjék zöme enzimfehérje vagy egyéb alapvetően operatív funkciójú fehérje. Kivételt legfeljebb egyes szerkezet kialakító fehérjék képezhetnek.

A növényi fehérjék bioszintézise alapvetően ugyanazt a mechanizmust követi, mint a baktériumoké. Jellegzetessége azonban a növényekre a riboszomális fehérje bioszintézis mellett a kloroplasztokban folyó kiegészítő fehérje szintézis. A kétféle fehérjebioszintézis arányaira a zöldbab levélben a 2. táblázat ad információt BRADBEER [28] nyomán. A növényi fehérjebioszintézis alapvető mechanizmusai ugyancsak megfelelnek a génszintű szabályozás jellegzetes útjainak. A gyümölcsök szempontjából külön érdekessége van az etilén szabályozó szerepének. Mai ismereteink [2] szerint az etilén a magasabb-

2. táblázat

Egyes kloroplaszt enzimek fehérjéinek szintézis helye
(BRADBEER, 1973)

Kloroplaszt (70 S riboszómák)	Citoplazma (80 S riboszóma)
Foszforibulokináz Ribulóz-difoszfokarbo- xiláz Citokróm-f Citokróm b-563 Citokróm b-559	Kloroplaszt triofoszfátdehidrogenáz Citoplazma triórfoszfátdehidrogenáz Ferredoxin Ferredoxin: NADP reduktáz Foszfoglikolátfoszfátáz Kloroplaszt glioxilát reduktáz Peroxiszóma glioxalát reduktáz Glikolát oxidáz Kataláz Foszfoglicerát kináz Triofoszfát izomeráz FDP aldoláz Transzketoláz Ribózfoszfát izomeráz Foszfoenolpiruvát karboxiláz

rendű növények metabolizmusának terméke, tehát egy endogén hormon hatású vegyület, amely többek között a gyümölcsök fehérjebioszintézisét is befolyásolja. Egyes fehérjék bioszintézisének csökkenése mellett tapasztalható a sejtfalba beépülő hidroxipiolinban gazdag fehérjefrakciók arányának növekedése.

A gyümölcs és főzelékfehérjék kémiája

Szabad aminosavak

A kromatográfiás vizsgálati technika kialakulását követően nagyszámú mérést végeztek az egyes gyümölcsök és főzelékek szabad aminosavaival kapcsolatban. Összefoglaló adatokat több könyvben is találhatunk [29, 30]. Néhány gyümölcsfélésegre vonatkozó adatot a 3. táblázatban foglaltunk össze. Jól látható, hogy a szabad aminosavak széles spektruma fordul elő. A nem fehérje építő aminosavak közül a γ -aminovajsav előfordulása igen gyakori. Az egyes gyümölcsöket vizsgálva az almákról az ötvenes években jelentek meg az első adatok [31, 32, 33, 34]. Ezek szerint az érett gyümölcs jellegzetes szabad aminosavai az aszparagin és aszparaginsav, glutaminsav, szerin, valamint α - és β -alanin. A kis mennyiségben előforduló ritkább aminosavak közül az alma és körtefélékre jellegzetes a 4-hidroximetilprolin előfordulása. BURROUGH [33] sok körtefajta levét vizsgálva az almához közelálló képet kapott az előforduló szabad aminosavakra vonatkozóan. Így si-

3. táblázat

Szabad aminosavak egyes gyümölcsökben

Aminosav	Alma (Rel.%)	Körte (Rel.%)	Szőlő (mg/100 ml)	Narancs (mg/100 ml)
ASP	21	10	7–24	7–115
ASN	17	9	—	20–188
GLU	15	10	14–133	6–71
SER	10	11	7–27	4–37
ALA	7	9	22–64	3–26
PRO (OH)	6	6	—	—
ILE	6	7	—	—
VAL	4	6	—	10
THR	3	2	11–33	—
GLN	2	2	—	3–63
ALA (3)	2	1	—	—
PRO	2	14	55–305	6–295
LYS	2	3	—	—
r-aminovajsav	5	3	18–43	4–73
ARG	—	—	33–236	23–150
GLY	—	—	—	5

került a 4-hidroxi-metil prolin jelenlétét is kimutatnia. Nagy nitrogén tartalmú fajtáknál különösen az aszparagin és aszparaginsav mennyisége volt magas.

Az eper, málna, ribizke esetében ugyancsak a glutamin, aszparagin, glutaminsav, aszparaginsav, szerin, α -alanin a legjellegzetesebb szabad aminosav [35, 36].

A csonthéjas gyümölcsök közül a cseresznyére vonatkozóan az első részletes vizsgálatok egyike [37] tizenhat szabad aminosavféleség kimutatását eredményezte. Az aszparagin, glutamin, aszparaginsav mellett számottevő a γ -aminovajsav és az arginin mennyisége is.

A sárgabarack és őszibarack ilyen irányú vizsgálata az aszparagin uralkodó szerepét bizonyította [38, 39]. Egyes mintáknál az összes szabad aminosav több mint 50%-a volt aszparagin. Az őszibarackra ellentmondó adatokat közöltek. Egyes szerzők [40] szerint az összetétel hasonló a sárgabarackhoz, más szerzők szerint [41] az aszparagin mennyiség viszonylag kicsiny.

A narancs és citromlevek szabad aminosav tartalmának tanulmányozása a legszélesebbkörű a gyümölcsökön belül. Nagyon gazdag szakirodalma van a témakörnek és igen sok adat áll rendelkezésre a világ valamennyi nagyobb narancs- és citromtermelő körzetéből származó gyümölcsökre. Többek között CALVARANO [42], VANDERCOOK és társai [43], valamint COUSSIN és SAMISH [44] munkáit említjük meg. A fajta, termelési feltételek okozta ingadozások ellenére megállapítható, hogy a prolin, aszparagin, aszparaginsav, glutaminsav,

arginin a legjellegzetesebbek. Esetenként együttes mennyiségük meghaladja a szabad aminosavak 70%-át is.

Ugyancsak széleskörű a szőlő és borászati termékek szabad aminosavainak vizsgálata. Jelentős e területen a magyarországi kutatás is. Elsősorban egyes összefoglaló munkákra [29, 30, 45], valamint MOLNÁR [46, 106], LÁSZTITY és mtsai [47], KLEWER [48, 49], LAFON—LAFOURCADE [50], valamint SZISZAKJAN és BEZINGER [51] munkáira utalunk. Ez esetben is a prolin és arginin nagyobb mennyisége figyelhető meg a minden gyümölcsben elterjedt aszparagin, glutamin, aszparaginsav mellett. A többi gyümölcs közül főleg a banán és ananász képezte kutatás tárgyát [29].

Hazai zöldségfélék, valamint trópuson termesztett gyümölcsök vizsgálatáról a hazai kutatók közül LINDNER [52] számol be. A vizsgált gyümölcsök narancs, mandarin, citrom és grapefruit voltak, míg a főzelékek között paradicsom, zöldpaprika, uborka, burgonya és retek szerepelt. A citrusfélékben a 106—184 mg összes szabad aminosav tartalomnál az aszparaginsav, glutaminsav és prolin volt az uralkodó. Paradicsomnál a glutaminsav a legjellegzetesebb, számottevő az aszparaginsav, alanin, tirozin, leucinok jelenléte is. Burgonyánál feltűnő a szokásosan előforduló aminosavak mellett a szabad lizin, a metionin és leucinok számottevő mennyiségben történő előfordulása. A zöldpaprika és az uborka viszonylag kevés szabad aminosavat tartalmaz. Jó összefoglalót ad LINDNER [22] a gyümölcsfélék és zöldségfélék szabad aminosav tartalmának táplálkozástani jelentőségéről. Elsősorban arra világít rá, hogy különösen a káposztafélék, zöldhüvelyesek, paradicsom és burgonya számottevő szerepet játszik szabad aminosavai révén is az esszenciális aminosav-ellátásban.

A szabad aminosav tartalom vizsgálatával kapcsolatos kutatások jelenleg is folytatódnak. Erre utalnak az újabban is megjelenő közlemények. Így például tanulmányozták a spárga és zöldborsó szabad aminosav tartalom változásait a konzervgyári feldolgozás során [23]. A spárga jellegzetes szabad aminosavai az aszparagin, szerin, cisztin. Borsókban főleg treonin, arginin, alanin mutatható ki. Banánok szabad aminosavait továbbra is vizsgálják [24]. Megállapították, hogy számottevő a szabad aminosavak közül a bázikusak részaránya. Burgonyák szabad aminosavairól SIMEK [107] közöl újabb adatokat.

Gyümölcsök metionin tartalmának részletesebb vizsgálatával foglalkozott SZOLOVJEVA és mtsai [53]. Pakisztáni citromfélék szabad aminosav tartalmáról ELAHI és KHAN [56] közöl adatokat. Feltűnő a levek jelentős arginin tartalma (14—48 mg/100 ml). Leveles zöldségek szabad aminosav tartalmának tárolás alatti változásait SINGH és mtsai [59] tanulmányozták. Összefoglaló adatokat közöl németországi gyümölcsök és gyümölcskészítmények szabad aminosav tartalmáról BIELIC és ASKER [63]. Iraki datolyák aminosavait AL ASWAD [65] tanulmányozta. Mennyiségileg a legtöbb a glutaminsav.

Fehérjék

A főzelékfélék közül a burgonya fehérjéit tanulmányozták a legbehatóbban. LINDNER és mtsai [69] öt frakcióra bontották a burgonyafehérjét (tuberin, nehezen oldódó egyéb globulinok, albumin, prolamin, glutelin) és ezek aminosav összetételét, valamint biológiai értékét tanulmányozták. A tuberint találták mind mennyiségi, mind minőségi szempontból a legértékesebbnek. Ugyancsak LINDNER és mtsai [70, 71, 72, 73] értékelték a burgonyákat, a C-vitamin tartalom és fehérjehozam alapján is, vizsgálták továbbá a táplálkozástani értékét.

A korábbi külföldi kutatások eredményeit összesítő publikációk közül kiemelem az összefoglaló monográfiákat [74, 75], valamint SCHUPAN és mtsai [76] németországi burgonyákkal kapcsolatos vizsgálatait.

A kutatások kiterjedtek különböző országokból származó burgonyafajták behatóbb összehasonlító vizsgálatára is [74, 75, 77]. Megállapították, hogy a fehérjefrakciók vonatkozásában nincsenek határozottan észlelhető különbségek. A frakciók mennyisége azonban fajtanként jelentős különbségeket mutat.

A hagyma fehérjéiről SCHUPAN és SCHWERDTFEGER [66] közöl kutatási eredményeket.

A burgonya proteáz inhibitoraival többek között KAISER és mtsai [26, 64] foglalkoztak. Tizenkét burgonyafajtában a 42 féle fehérje mellett 21 inhibitor hatású anyagot izoláltak. A fajták közötti különbségek, azonosításra is felhasználhatók a szerzők értékelése szerint. Más szerzők e területen végzett munkái [61, 77, 78, 79, 80] ugyancsak arra világítanak rá, hogy a poliakrilamid gélelektroforézissel kapott fehérje és proteáz inhibitor frakciók fajtákra jellegzetesek. Egyéb főzelékekre, így pl. káposztafélékre kevés adat található [81, 82].

4. táblázat

Egyes gyümölcsök és főzelékek fehérjetartalma

Alma	0,2%	Őszibarack	0,6%
Sárgabarack	1,0%	Körte	0,7%
Banán	1,1%	Szilva	0,7%
Cseresznye	1,2%	Paradicsom	1,2%
Málna	1,4%	Sárgarépa	1,0%
Füge	1,2%	Káposzta	1,4%
Grapefruit	0,5%	Karfiol	2,5%
Szőlő	0,6%	Saláta	1,8%
Citrom	1,2%	Spenót	2,5%
Görögdinnye	0,6%	Spárga	1,9%
Narancs	1,0%	Hagyma	1,3%

A gyümölcsök fehérjéivel kapcsolatos általános megállapítások szerint a viszonylag kicsiny fehérjetartalom (lásd 4. táblázat) a funkcionális biológiai szerep következtében (enzimfehérjék, regulátorok stb.) rendkívül heterogén.

Így magyarázható az, hogy csak az újabb elválasztási technikák elterjedése tette lehetővé behatóbb vizsgálatukat.

Általában az összes nitrogéntartalmon belül a fehérjék részaránya 40–85% között változik. A legtöbb vizsgálatot az almákkal végezték, ennek megfelelően ezen gyümölcsfélékről rendelkezünk a legtöbb adattal. Ezek egy része dinamikus vizsgálat eredménye, amelyek során általában az érés közbeni változásokat tanulmányozták. Jó összefoglalás található a hatvanas évek végéig végzett kutatásokról HULME [29] monográfiájában. Ugyancsak sok adat áll rendelkezésre az almafehérjék aminosav összetételéről is.

A többi gyümölcsök közül a citrusfélék sokoldalú tanulmányozását lehet kiemelni, sok adat található a banán fehérjéről is. Datolya fehérjék vizsgálatáról számol be AL-ASWAD [65]. A 16 aminosav komponens közül a glutaminsav mennyisége volt a legnagyobb. Egyéb gyümölcsökről csak kevés adatot közölnek [29, 30]. Kiemelhetők CLEMENTS munkái [83, 84, 85] és WESTPHAL [86] kutatásai, amelyek során többek között málna, ribizke, cseresznye, meggy, bírsalma fehérjéinek gélelektroforézises spektrumait vette fel.

A szőlő fehérjéinek kutatása ugyancsak széleskörű. Az összefoglaló munkákban [29, 30, 45] található adatokon túl sok újabb vizsgálati eredmény is áll rendelkezésre. A hazai kutatók közül MOLNÁR [46, 47] munkáját emeljük ki.

RADOLA és RICHTER [58] vízdoldható szőlőfehérjék gélelektroforézises tanulmányozása során több mint 20 frakciót különítettek el. Különböző szőlőfajták fehérjéit hasonlították össze DRAWERT és GÖRG [25, 87] poliakrilamid gélen történő vizsgálattal. Ennek alapján a kutatók lehetségesnek látják a szőlőfajták megkülönböztetését a fehérje, ill. enzimspektrum alapján.

Enzimek

A gyümölcsök és főzelékek enzimeinek részletes vizsgálata különösen az utóbbi évtizedben lendült fel a vizsgálati módszerek gyors fejlődésével párhuzamosan. A kutatás tárgyát képező enzimekről az 5. táblázat ad áttekintést. A nagyfokú érdeklődést indokolta teszi az a tény, hogy a tárolás és feldolgozás során bekövetkező változások nagy része enzimműködéshez kötött. Így a tárolási veszteségek csökkentése, a feldolgozás során bekövetkező kedvezőtlen változások elkerülése szorosan összefügg az egyes enzimek hatásmechanizmusának, aktivitást befolyásoló paramétereinek megismerésével. Magyarországon a főzelék és gyümölcs enzimek közül különösen a pektinbontó enzimek, a cukorrépa invertázai és a gyümölcsök, főzelékek enzimes barnulási folyamataiban szerepet játszó peroxidázok és polifenoloxidázok körében végeztek, ill. végeznek széleskörű kutatásokat. A pektinbontó enzimekkel kapcsolatban VAS [87, 88, 89], TÖRÖK [90], MAJOR [91] és NYESTE [92] korábbi munkáit említtem meg, továbbá POZSÁRNÉ és TSAI [93] újabb vizsgálatait. A cukorrépa invertázaival kapcsolatos kutatásokról VUKOV [94] ad áttekintést.

5. táblázat

Az eddigi kutatások során vizsgált gyümölcsökben előforduló enzimek

Pektinbontó enzimkomplex	Etilén szintetizáló enzimek
Celluláz	Kataláz
Amiláz és foszforiláz	Peroxidáz
Invertáz	Fenoláz-komplex
Pentóz-foszfát kör enzimejei	Proteáz
Glioxilsav ciklus enzimejei	Transzamináz
Klorofiláz	Aldoláz
Zsírsavszintetáz	Almasavdehidrogenáz
Lipáz	Piruvát dekarboxiláz
Lipoxidáz	O-metiltranszferáz
Ribonukleáz	

Az enzimes barnulásban résztvevő enzimekkel kapcsolatos magyarországi kutatások a Központi Élelmiszeripari Kutató Intézet keretében folynak a legnagyobb intenzitással. Eredményeiről több publikáció is ad ismertetést [95, 96, 97, 98, 99].

A sokoldalú kutatások nemcsak az egyes gyümölcs-fajták (almafélék sárgabarackok) enzimaktivitása közötti különbségeket derítették fel, hanem az enzimaktivitás szubsztrátumkoncentráció összefüggéseit. Így alapot szolgáltatnak az enzimes barnulási folyamatok meggátlását célzó technológiai intézkedések kidolgozásának is.

A nemzetközi kutatások ilyenirányú eredményeiről HULME már említett monográfiája [29], valamint más összefoglaló cikkek [25] adnak jó áttekintést. Az újabb kutatások közül megemlítjük SCHWERDTFEGER [54], [104] módszertani munkáját, továbbá a birsalma peroxidázaival [60], a datolya cellulázaival [63], a körte polifenol oxidázaival [68] kapcsolatos kutatásokat. Érdekesek a burgonya adenilbontó enzimeivel összefüggő kutatások is [62]. KLEIN [29] körtéből nagy tisztaságú almasav dehidrogenáz enzimet izolált és annak aktivitását, szerkezetét tanulmányozta. BONISOLLI és GORIN [100] alma peroxidázok izoenzimeit vizsgálták gélelektroforézises technikával. GORIN és mtsai [101] almaproteázokkal kapcsolatos eredményekről számolnak be. Tárolás során átmeneti csökkenést, majd az utóérésnél emelkedést tapasztaltak az aktivitásban. A burgonya enzimes barnulásával kapcsolatban MATHELS és BELITZ [102, 103] közül újabb adatokat.

Alma malát enzimek kutatásáról adnak eredményeket GORIN és mtsai [105].

Megemlítjük még a ribizli polifenoloxidázaival és glükózoxidázával [55], valamint a bab és lencse proteínázaival [57] kapcsolatos vizsgálatokat.

További kutatás várható irányai

A gyümölcs és főzelékfélék kicsiny fehérjetartalma, a vizsgálati technika elégtelensége, az izolálási nehézségek miatt a gyümölcs és főzelék fehérjék be-

hatóbb vizsgálata csak az 1950-es években indult meg. Az eddigi kutatások a gyümölcsök és főzelékek finomabb kémiai összetételének megismerésében rejlő tudományos értékük mellett jelentős segítséget nyújthatnak a gyümölcs és főzelékfélék táplálkozástani értékének jobb elbírálásához, a fajták közötti különbségek objektívebb megállapításához, valamint a feldolgozás és tárolás során bekövetkező változások megakadályozását célzó új eljárások kidolgozásában. A vizsgálatok fő súlypontjai a szabad aminosavak kromatográfiás tanulmányozása és a fehérjék, valamint enzimek gélelektroforézises elválasztása, a spektrumok változásainak vizsgálata az érés és tárolás során. A továbbiakban a szabad aminosavak vonatkozásában a kutatások intenzitásának csökkenése várható. A kutatások elsősorban a kevésbé ismert termékekre fognak koncentrálni. A fejlődő országokban feltehetően tovább fog folytatódni az adatgyűjtő jellegű munka az egyes termékek pontosabb kémiai jellemzése érdekében.

Várhatóan a kutatások fő területe a fehérjék és különösen az enzimek vizsgálata lesz.

Különösen az enzimek aktivitásának, hatásmechanizmusának, szerkezetének vizsgálatában, továbbá a gyümölcs és főzelékfehérjék bioszintézisével, a genetikai különbségekkel kapcsolatos kutatásokban várható nagy előrehaladás.

Az új eredmények fontos szerepet játszhatnak a feldolgozó technológiák fejlesztésében a minősítésben és a nemesítésben.

Összefoglaló

A gyümölcs és főzelékfélék kicsiny fehérjertartalma, a vizsgálati technika elégtelensége, az izolálási nehézségek miatt a gyümölcs és főzelék fehérjék behatóbb vizsgálata csak az 1950-es években indult meg. Az eddigi kutatások a gyümölcsök és főzelékek finomabb kémiai összetételének megismerésében rejlő tudományos értékük mellett jelentős segítséget nyújthatnak a gyümölcs és főzelékfélék táplálkozástani értékének jobb elbírálásához, a fajták közötti különbségek objektívabb megállapításához, valamint a feldolgozás és tárolás során bekövetkező változások megakadályozását célzó új eljárások kidolgozásában. A vizsgálatok fő súlypontjai a szabad aminosavak kromatográfiás tanulmányozása és a fehérjék, valamint enzimek gélelektroforézises elválasztása, a spektrumok változásainak vizsgálata az érés és tárolás során. Különösen az enzimek aktivitásának, hatásmechanizmusának, szerkezetének vizsgálatában, továbbá a gyümölcs és főzelékfehérjék bioszintézisével, a genetikai különbségekkel kapcsolatos kutatásokban várható nagy előrehaladás.

Summary

Studies on proteins in fruits and vegetables have been impeded to some extent by the low concentration of proteins in these products, by difficulties of isolation and purification. The more intensive investigation began only after 1950. These investigations are of importance not only from pure scientific point of view but also may play a significant role in the solving of problems connected with the nutritive value of fruits and vegetables, qualification of different varieties, development of technology of storage and processing.

The main fields of investigations are the following ones: determination of free amino acids, gelectrophoretic investigation of proteins and enzymes during maturation and post-harvest conditions.

In the future rapide development is expected in the research of enzymes, biosynthesis of fruit and vegetable proteins and also in the application of results in the development of processing.

IRODALOM

1. KRETOVICS, V. L.: Osznovü biochimiji rasztyenyij. Moszkva (1971).
2. MILBORROW, B. V.: Biosynthesis and its Control in plants. Academic Press. London, New York (1973).
3. GOODWIN, T. W., MERCER, E. I.: Introduction to Plant Biochemistry. Pergamon Press, Oxford (1974).
4. HEWITT, E. J., CUTTING, C. V.: Nitrogen Metabolism in Plants. Academic Press. New York, London (1968).
5. MEISTER, A.: Biochemistry of Amino Acids. Academic Press. New York, London (1965).
6. GREENBERG, D. M.: Metabolic Pathways. Vol. VIII. Academic Press. New York, London (1969).
7. MORRIS, C. J., THOMPSON, J. F.: Biochem. Biophys. Res. Comm. 31, 281 (1968).
8. MORRIS, C. J., THOMPSON, J. F., JOHNSON, C. M.: Pl. Physiol. Lancaster, 44, 1023 (1969).
9. HOARE, D. S., HOARE, S. L.: J. Bact. 92, 375 (1966).
10. GIOVANELLI, J., MUDD, S. H.: Biochim. Biophys. Acta 128, 82 (1966).
11. MAZELIS, M., FOWDEN, L.: Phytochemistry 8, 801 (1969).
12. NOGUCHI, M., KOIWA, A., TAMAKI, E.: Agric. Biol. Chem. 30, 452 (1966).
13. MEDVEDEV, A. I., KRETOVICS, V. L.: Biochimija 34, 659 (1966).
14. SHIMURA, Y., VOGEL, H. J.: Biochim. Biophys. Acta 118, 396 (1966).
15. DUNHAM, V. L., BRYAN, P. K.: Pl. Physiol. Lancaster 47, 91 (1971).
16. DOUGALL, D. K., FULTON, M. M.: Pl. Physiol. Lancaster. 42, 941 (1967).
17. GIOVANELLI, J., MUDD, S. H.: Biochem. Biophys. Acta 227, 654 (1971).
18. DODD, W. A., COSSINS, E. A.: Biochem. Biophys. Acta 201, 461 (1970).
19. MIFLIN, B. J.: Amino Acid Biosynthesis and its Control in Plants. In Milborrow, B. V.: Biosynthesis and its Control in Plants Academic Press, New York, London (1973).
20. FOWDEN, L.: In „Progress of Phytochemistry (Reinhold, L.—Liwschitz, Y. ed.). Vol. 2. 203—266, Wiley. London (1970).
21. FOWDEN, L.: The Non-protein Amino Acids of Plants: Concepts of Biosynthetic Control in Cit. 2. p. 323.
22. LINDNER, K.: Élelmiszervizsgáló Közl. 12, 309 (1966).
23. GIANNONE, L., PEZZANI, G., CAMPANINI, M.: Conserve 43, 106 (1968).
24. ASKOR, A.: Gordian, 73, 12 (1973).
25. DRAWERT, F., GÖRG, A.: ZLUF 154, 328 (1974).
26. KAISER, K. P., BRUHN, L. C., BELITZ, H. D.: ZLUF 154, 339 (1974).
27. LUGG, W. H.: Plant proteins. In Advances of Protein Chemistry. Ed. Anson, M. L., Edsall, J. T. Vol. 5. p. 230. Academic Press, New York (1949).
28. BRADBEER, J. W.: The Synthesis of Chloroplast Enzymes. In: Milborrow, B. V.: Biosynthesis and its Control in Plants. p. 279. Academic Press, New York, London (1973).
29. HULME, A. C.: The Biochemistry of Fruits and Their Products. Vol. I. Academic Press. New York, London (1970).
30. SCHORLMÜLLER, J.: Handbuch der Lebensmittelchemie. Band V/2. Springer Verlag, Berlin (1968).
31. HULME, A. C., ARTHINGTON, W.: Nature (London) 165, 716 (1950).
32. HULME, A. C., ARTHINGTON, W.: Nature (London) 170, 659 (1952).
33. BURROUGHS, L. F.: J. Sci. Fd. Agric. 8, 122 (1957).
34. HULME, A. C., STEWARD, F. C.: Nature (London) 175, 171 (1955).
35. TINSLEY, I. J., BOCKLAN, A. H.: J. Fd. Sci. 24, 410 (1959).
36. ROCKLAND, L. B.: J. Fd. Sci. 24, 160 (1959).
37. THALER, O., RATHEAN, I.: Mitt. Klosterneuburg Ser. B.: Obst. Garten 7, 191 (1957).
38. CASOLI, U., BELLUCCI, G.: Industria Conserve. 39, 36 (1964).
39. INGLES, D. L., REYNOLDS, T. M.: Aust. J. Chem. 11, 575 (1958).
40. REYNOLDS, T. M.: Aust. J. Chem. 10, 198 (1957).
41. SILBER, R. I., BECKER, M., COOPER, M., EVANS, P., FEHDER, P., GRAY, R., GRESHAM, P., RECHSTEINER, J., SEARLES, M. A.: J. Fd. Sci. 25, 675 (1960).
42. CALVARANO, I.: Essenze 33, 22 (1963).
43. VANDERCOOK, C. E., ROLLE, I. A., IKEDA, R. M.: J. of A.O.A.C. 46, 353 (1963).
44. COUSSIN, B. R., SAMISH, Z.: J. Fd. Sci. 33, 196 (1968).
45. RIBEREAU-GAYON, J., PEYNAUD, E.: Traité d'Oenologie. Vol. I. Béranger, Paris (1961).

46. MOLNÁR, J.: Proceedings of the I-st Methodological Conference of Food Analysis. Warszawa (1974).
47. LÁSZTITY, R., NEDELKOVITS, J., BIRÓ, G.: Élelmiszervizsg. Közl. 9, 339 (1961).
48. KLIEWER, W. M.: Am. J. Enol. Viticult. 19, 166 (1968).
49. KLIEWER, W. M.: J. Fd. Sci. 34, 274 (1969).
50. LAFON-LAFOURCADE, S., GUIMBERTEAU, G.: Vitis. 3, 130 (1962).
51. SZISZAKJAN, N. M., BEZINGER, E. M.: Biochimija, 18, 412 (1953).
52. LINDNER, K.: Élelmiszervizsg. Közl. 15, 349 (1969).
53. SZOLOVJEVA, E. I., BERLJANT, O. P., CIKERMÁN, I. B.: Konzervnaja i Ovoseszeszilnaja Prom. 8. sz. 34 (1973).
54. SCHWERDTFEGER, E.: Z. Anal. Chem. 252, 237 (1970).
55. DALL'AGLIO, G., BELESTRAZZI, A., GHERARDI, S.: Conserve, 45, 301 (1970).
56. ELAHI, M., KHAN, N.: J. Agr. Food Chem. 19, 260 (1976).
57. ORANDERI, H. H., BELITZ, H. D.: Lebensm. Wiss. Technol. 4, 85 (1971).
58. RADOLA, J., RICHTER, O. H. K.: Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm. 1, 41 (1972).
59. SINGH, B., WANG, D. J., SALUNKHE, D. K.: J. Fd. Sci. 37, 52 (1972).
60. RANADIVE, A. S., HAARD, N. F.: J. Fd. Sci. 37, 381 (1972).
61. SANTARICS, K., BELITZ, H. D.: Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm. 2, 56 (1972).
62. REES, W. R., DUNCAN, H. J.: J. Sci. Food. Agr. 23, 345 (1972).
63. BIELIG, H. J., ASKER, A.: Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm. 1, 183 (1972).
64. KAISER, K. P., BELITZ, H. D.: Chem. Mikrobiol. Technol. Lebensm. 1, 1 (1971).
65. AL ASWAD, M. B.: J. Fd. Sci. 36, 1019 (1971).
66. SCHUPHAN, W., SCHWERDTFEGER, E.: Qualitas Plant. Mater. Vegetabiles. 21, 141 (1972).
67. HASEGAWA, S., SMOLENSKY, D. C.: J. Fd. Sci. 36, 966 (1971).
68. LUH, B. S., PHITAKPOL, B.: J. Fd. Sci. 37, 264 (1972).
69. LINDNER, K., JASCHIK, S., KORPÁCZY, I.: Élelmiszervizsg. Közl. 6, 97 (1960).
70. LINDNER, K.: Élelmiszervizsgálati Közl. 7, 311 (1961).
71. LINDNER, K. és mtsai: Acta Chim. 11, 152 (1957).
72. JASCHIK, S., LINDNER, K.: Növénytermesztés, 4, 213 (1955).
73. LINDNER, K., BÖDÖ, M.: Élelmezési Ipar. 10, 100 (1956).
74. KRÖMER, W., VÖLKENZEN, W.: Die Kartoffel, Barth. Verlag, Leipzig (1950).
75. PROKOSOV, S.: Biochimija Kartofelja. Izd AN SzSzsR Moszkva—Leningrád (1947).
76. SCHUPHAN, W., WEISSMANN, I.: Die Nahrung, 3, 857 (1959).
77. ZACHARIUS, R. M., KRULICK, D., PORTER, W. L.: Amer. Pot. J. 48, 57 (1971).
78. MACKO, V., STEGEMANN, H.: Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem. 350, 917 (1969).
79. DESBOROUGH, S., PELOQUIN, S. J.: Phytochemistry, 8, 425 (1969).
80. STEGEMANN, H.: Kartoffelbau, 11, 338 (1970).
81. VOUCHAN, J. G., WAITE, A., BOULTER, D., WALTER, S.: Nature, 208, 704 (1965).
82. LUKOVNIKOVA, G. A., GAVRILOVA, V. P.: Sel'-hoz. Biol. 4, 109 (1967).
83. CLEMENTS, R. L.: Anal. Biochem. 13, 390 (1965).
84. CLEMENTS, R. L.: Phytochemistry, 5, 243 (1966).
85. CLEMENTS, R. L.: Am. Soc. Hort. Sci. Ann. Meet. Urbana. III (1965).
86. WESTPHAL, N.: Enzymatische und diszelektrophoretische Untersuchungen zur Charakterisierung von Enzymen und Proteinen während Wachstum und Reifung von Früchten. Diss. Univ. Karlsruhe (1960).
87. VAS, K.: Agrokémia és Talajtan, 2, 125 (1933).
88. VAS, K.: Élelmiszerek szöveti enzimek okozta elváltozása. MTI. Budapest (1954).
89. VAS, K., NEDBALEK, M., SCHEFFER, H., KOVÁCS-PROSZT, G.: Fruchtsaftindustrie. 12, 164 (1967).
90. TÖRÖK, G.: A pektinkutatások újabb eredményei. Élelm. és Begyűjtési Könyv és Lapkiadó Vállalat. Budapest (1953).
91. MAJOR, J., ÖRSI, F.: Élelmezési Ipar, 14, 367 (1960).
92. NYESTE, L.: BME Mezőgazdasági Kém. Techn. Tsz. Közl. 19 (1958).
93. POZSÁR-HAJNAL, K., POLECSEK-RÁCZ, M.: Acta Alimentaria, 4, 271 (1975).
94. VUKOV, K.: Physik und Chemie der Zuckerrübe als Grundlage d. Verarbeitungsverfahren. Akadémiai Kiadó, Bpest (1972).
95. ALMÁSI, E., MOLNÁR, D.: Élelmiszervizsg. Közl. 7, 180 (1961).
96. MIHÁLYI, K., VÁMOSNÉ-VIGYÁZÓ, L.: Acta Alimentaria, 5, 69 (1976).
97. VÁMOSNÉ-VIGYÁZÓ, L., GAJZÁGÓ, I.: Die Nahrung, 18, 765 (1974).
98. VÁMOSNÉ-VIGYÁZÓ, L., GAJZÁGÓ, I., NÁDUDVARI-MÁRKUS, V., MIHÁLYI, K.: Confructa. 21, 24 (1976).
99. GAJZÁGÓ, I., VÁMOS-VIGYÁZÓ, L., NÁDUDVARI-MÁRKUS, M.: Acta Alimentaria, 6, 95 (1977).
100. BONISOLLI, F., GORIN, N.: ZLUF, 164, 177 (1977).

101. GORIN, N., KLOP, W., HEIDENA, F. T.: ZLUF, 164, 92 (1977).
102. MATHELS, G., BELITZ, H. D.: ZLUF, 163, 186 (1977).
103. MATHELS, G., BELITZ, H. D.: ZLUF, 163, 191 (1977).
104. SCHWERTFEGER, E.: ZLUF, 162, 31 (1977).
105. GORIN, N., BELLE, G., VAAN WUURST DE VRIES, R. G.: ZLUF, 160, 137 (1976).
106. MOLNÁR, I.: Hazai szőlők és borok fehérjéinek vizsgálata. Doktori értekezés. BME. (1970).
107. SIMEK, J.: Průmysl Potravin, 28, 532 (1977).

SZELEKTÍV REAKCIÓK OSZTÁLYOZÁSA*

NÓGRÁDI MIHÁLY

a kémiai tudományok doktora

(MTA Alkaloidkémiai Kutatócsoport, Budapest)

Érkezett 1978. június 13-án

Bevezetés

A preparatív szerves kémiában általában arra törekszünk, hogy a kiindulási anyagunk minél nagyobb hányada alakuljon a kívánt végtermékké. Ha a reakciót egyetlen homogén szubsztrátummal végezzük és ez egyetlen terméké alakul, akkor ennek mérőszáma egyedül a *kitermelés*, mely egyszersmind a *konverzióval*, az átalakult szubsztrátum hányadával egyenlő. Keverék kiindulási anyag (a továbbiakban szubsztrátum) és/vagy több terméket adó reakciók esetén az átalakulás hatékonyságát a konverzió mellett a *szelektivitás* is jellemzi. Szelektív átalakulásról akkor beszélünk, ha a termékek aránya eltér a statisztikus valószínűségtől (két komponens esetében az 1:1 aránytól). A sztereoiszomerek körében megnyilvánuló szelektivitás a *sztereoselektivitás*. Utóbbi körébe eső jelenségek jelölésére IZUMI nemrégiben új nomenklatúrát javasolt [1]. Úgy véljük, hogy IZUMI jelölésrendszere nem jár annyi előnnyel, mint amennyire hátrányos több jelölésmód egymás melletti létezése. Ugyanakkor a már meggyökeresedett kifejezések és fogalmak felhasználásával is megalkotható a szelektivitás egységes jelölésrendszere.

Ennek kifejtése e közlemény tárgya.

Molekulák azonossági-különbözőségi skálája

A szelektivitás szelekció, azaz választás eredménye. Választani csak egymástól különböző objektumok és/vagy lehetőségek között lehet. Ezért, mielőtt a szelektivitás tárgyalására rátérnénk vegyük számba a kémiai objektumok, azaz a molekulák közötti megkülönböztető jegyeket. Ezekből a sajátságokból növekvő hasonlóság szerint hierarchikus sorrend alkotható. Az egymás után következő osztályokba tartozó molekulák a megelőző osztályokra jellemző jegyek tekintetében azonosak.

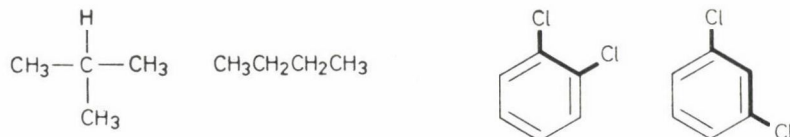
* Az Elméleti Szerves Kémiai Munkabizottság ülésén, 1978. márc. 26-án elhangzott előadás nyomán.

1. *Minőségi összetétel.* Ebben különböző vegyületek, pl. a CS_2 , a CO , és a NaCl .

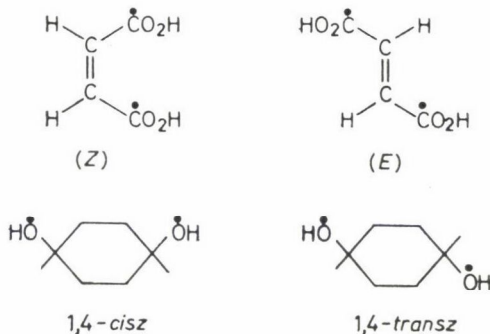
2. Azonos minőségi, de eltérő *mennyiségi összetétel.* Ilyen pl. a CO , a CO_2 és a C_3O_2 .

3. Azonos minőségi és mennyiségi összetétel, de *eltérő* mólsúly. Ilyenek pl. az $\text{HC}\equiv\text{CH}$ és a C_6H_6 , vagy a vinilklorid és polivinilkloridok.

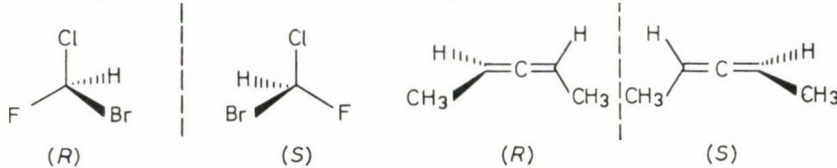
4. Az 1–3. alatti jellemzőkben megegyező, de különböző konstitúciójú vegyületek a *konstitúciós izomerek* [2]. A konstitúciót a *konnektivitás* jellemzi, mely azt írja le, hogy a molekula egyes atomjai hány és milyen fajta más atommal vannak kötésben. Pl. az izo-butánt a *n*-butántól az különbözteti meg, hogy előbbiben van olyan szénatom, mely másik háromhoz kapcsolódik. Az *o*-diklór-benzolban a klóratomokat három kötés választja el, míg a *m*-diklór-benzolban négy kötés. Bár az ilyen meghatározások néha igen nehézkesek, minden konstitúciós izomerpár megkülönböztethető a konnektivitás teljes, vagy kevésbé teljes leírásával.



5. Az 1–4. alatti jellemzőkben megegyező, de különböző egyensúlyi *atommag távolságokkal* jellemezhető molekulák a *diasztereomerek*. A magtávolságokban mutatkozó különbségeket a *relatív konfigurációval*, ill. utóbbi jelölésére szolgáló egyezményes prefixekkel (*Z* és *E*, *cisz* és *transz*, *syn* és *anti*), továbbá összetett abszolút konfigurációs szimbólumokkal (pl. *3R,4S*, *3R,4R*) jellemezhetjük. Diasztereomerek nem minden analóg atompárja között van különböző magtávolság. Az alábbi példákban megjelöltük azokat az atompárokat, amelyek eltérő távolságával a diasztereomerek közötti különbségek kielégítően jellemezhetők. Röviden, a diasztereomer párok azonos konstitúciójú nem tükörképi nem azonos molekulák.



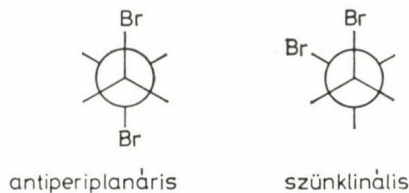
6. Az 1–5. alatti jellemzőkben megegyező, kiválasztott csoportjaik, vagy molekularészleteik térbeli sorrendjében különböző molekulák az *enantiomerek*. Az enantiomereket az *abszolút konfiguráció* jelölésére bevezetett egyezményes szimbólumokkal leírható *kiralitásuk* különbözteti meg. Az enantiomerek tükörképi, de nem azonos molekulapárok.



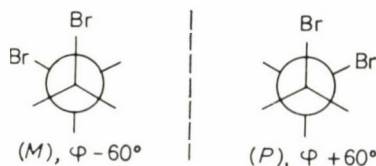
7. Valamennyi előbb felsorolt jellemzőben megegyező molekulák *azonosak*. Az azonosság konkrét objektumokra alkalmazva relatív fogalom, tartalmát esetenként kell definiálni, azaz fel kell sorolnunk azokat a jellemzőket, amelyek tekintetében az azonosságot észlelni tudjuk. Pl.: két metánmolekula azonos az 1–6. jellemzők szerint, de különbözhet egyes atommagok spin-állapotában.

A megkülönböztető jegyek hierarchiájában nem soroltuk be a *konformációt*, mert az a térszerkezetnek egy topológiai jellegű, a relatív és abszolút konfigurációtól független, kvantitatív, vagy félig kvantitatív jellemzője. Egy vegyület konformációját kötéseinek *diéderes szögeivel* írhatjuk le. A konformáció megadása az 1–4. jellemzők tekintetében azonos molekulák részletesebb leírására alkalmas. Diasztereomer, enantiomer, és azonos molekulák különböző konformációs állapotokat vehetnek fel. Ugyanakkor meghatározott konformációs állapotokat (konformerek) besorolhatók az 5–7. azonossági-különbözőségi osztályokba.

A *diasztereomer konformációkat* kiválasztott atommag párok közötti távolságokkal vagy diéderes szögekkel, illetőleg egyezményes jelzőkkel jellemezhetjük. Pl.:



Az *enantiomer konformációkat* kiválasztott atommagpárok diéderes szögének előjelével, ill. a kiralitást jelző egyezményes szimbólumokkal jellemezhetjük.



Az azonos konformációkat az előbb felsorolt jellemzőkkel nem lehet megkülönböztetni.

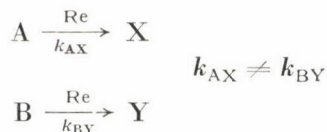


Megjegyezzük, hogy bár az 1,1,1-trifluor-etán rotációja során kapott konformerek megkülönböztethetetlenek, az egyes rotamerekben egy-egy kiválasztott H és F atompár viszonya különböző (H—F 60, ill. 90°).

Szelektív reakciók azonossági-különbözőségi skálája

A kémiai reakciók szelektivitása kétféle módon nyilvánul meg: a reakciók szubsztrátumai, illetőleg termékei tekintetében. E két mód alapsémái a következők:

a) Szubsztrát-szelektivitás



b) Termék-szelektivitás



Szubsztrát-szelektivitásról tehát akkor beszélünk, ha két különböző szubsztrátum (A és B) azonos reagenssel (Re) azonos körülmények között eltérő sebességgel alakul át rendszerint, de nem szükségszerűen különböző termékekké (X és Y).

Termék-szelektivitás esetén egy szubsztrátumból két vagy több termék (X, Y stb.) keletkezik a statisztikustól eltérő arányban.

A következőkben elnevezük és példákkal illusztráljuk a molekulákra az előző pontban leírt azonossági-különbözőségi sorrendben a szelektivitás mindkét módjának különböző fokozatait.

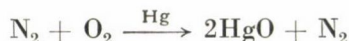
Az elemzést két szubsztrátum, illetőleg két termék esetére végezzük el, az eredmények minden további nélkül kiterjeszthetők több komponensre.

a) *Szubsztrát-szelektivitás*: a szubsztrát-szelektivitást a reakciósebességek hányadosával ($S_s = k_{AX}/k_{BY}$) vagy annak logaritmusával jellemezhet-

jük. Ez nem mindig egyezik meg a termékarány (X/Y), mert azt utólagos egyensúlybeállítás módosíthatja.

A szubsztrát-szelektivitás következő eseteit különböztethetjük meg:

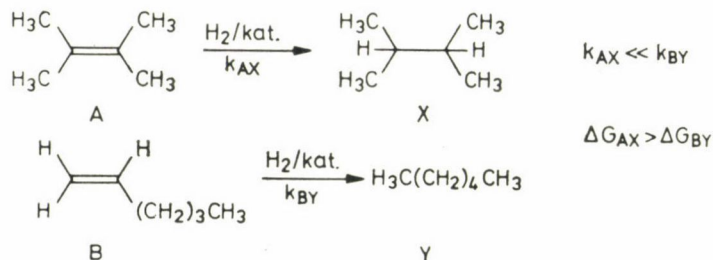
1., 2., 3. Különböző kvalitatív összetételű (1) vegyületek reakciója eltérő sebességgel. Pl.:



(LAVOISIER kísérlete).

Ez a fajta szelektivitás, s ugyanígy a különböző kvantitatív összetételű (2.) és mólsúlyú (3.) molekulák reaktivitásának eltérése triviális. Ezért ezekre az esetekre külön megjelölést javasolni felesleges.

4. *Konstitúciós szubsztrát-szelektivitás*: Konstitúciós izomerek azonos reakciókban mutatott eltérő reaktivitása. Amennyiben a szubsztrátumok keverékét reagáltatjuk, a szelektivitás csak akkor mutatkozik meg a termékarányban, ha a reakció nem teljes, azaz, ha szükségesnél kevesebb reagenset, vagy elégtelen reakcióidőt alkalmazunk.

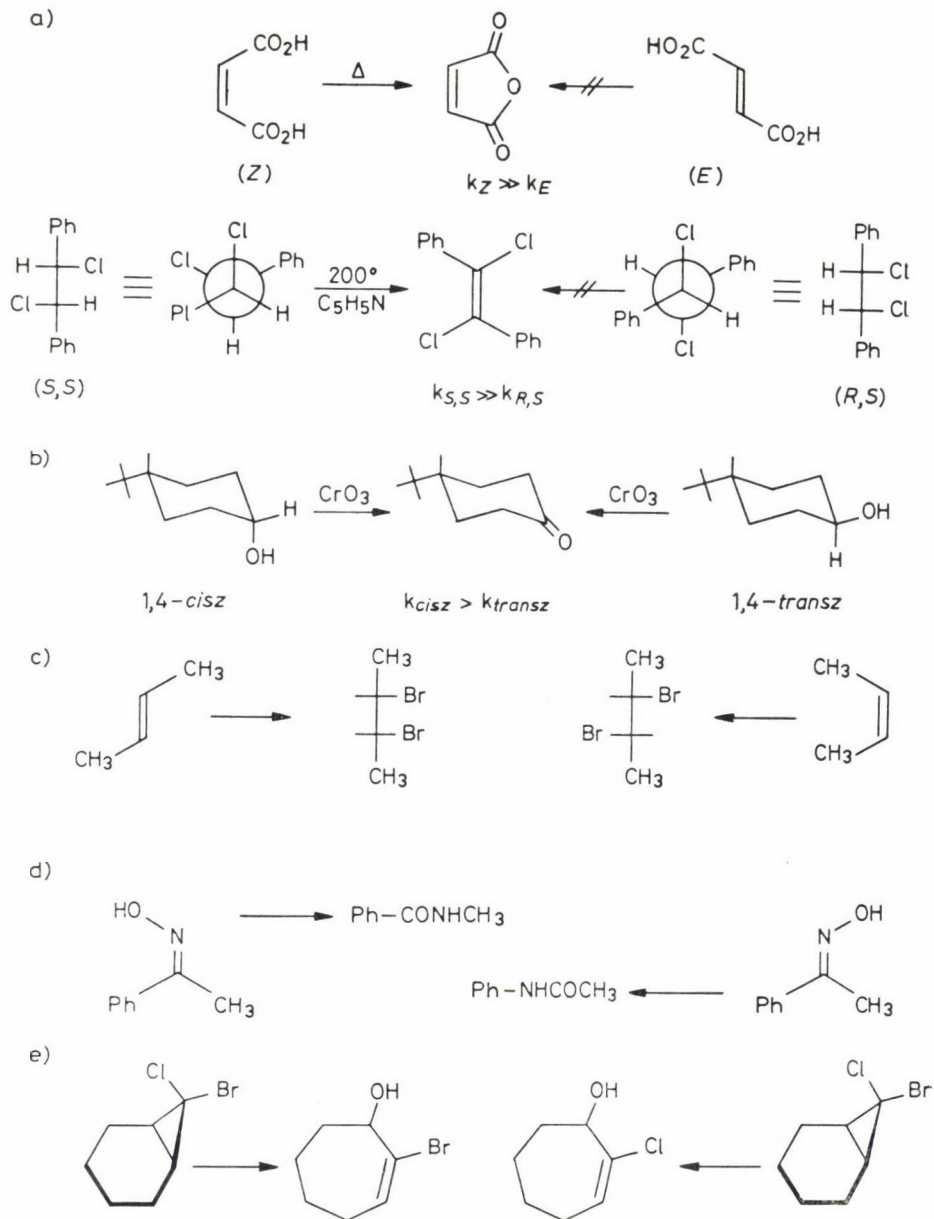


A jelenség oka a konkurrens reakciók eltérő aktiválási szabad entalpiája, úgy mint az 5. és 6. esetekben is.

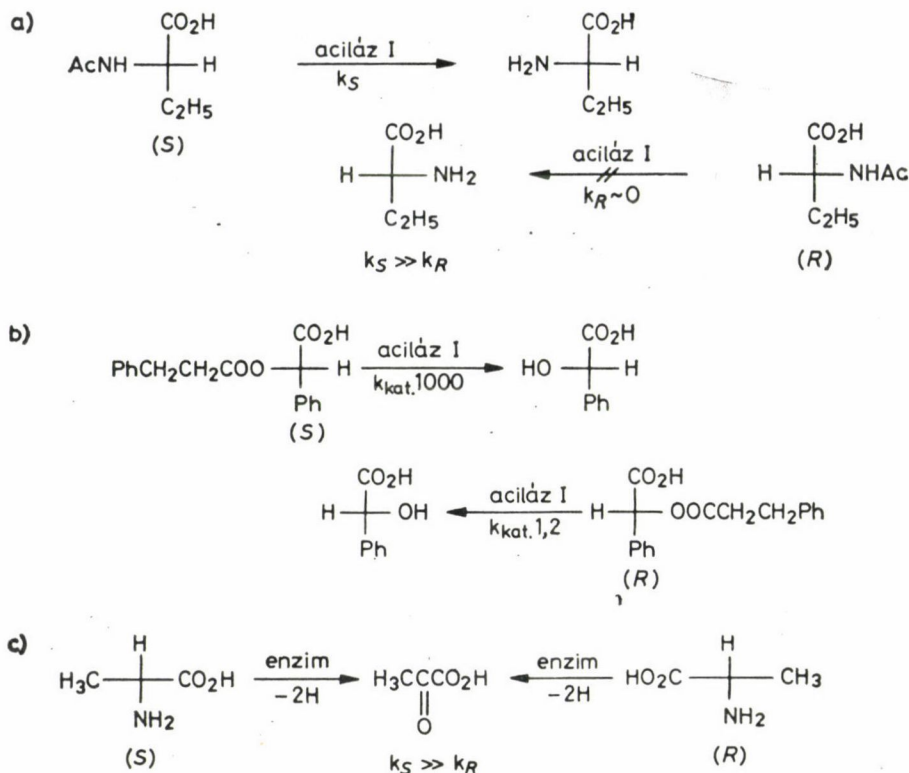
5. *Szubsztrát-diasztereoszzelektivitás*: Diasztereomerek azonos reakciókban mutatott eltérő reaktivitása. Több változata ismeretes (1. ábra): a) az alkalmazott körülmények között csak az egyik diasztereomer reagál; b) mindkét diasztereomerből ugyanaz a termék keletkezik, (sztereodestruktív reakció); c) a termékek diasztereomerek; d) a termékek konstitúciós izomerek; e) a termékek nem izomerek.

6. *Szubsztrát-enantioszelektivitás*. Enantiomerek azonos reakcióban mutatott eltérő átalakulási sebességét jelöli (2. ábra). Elsősorban az enzimatis

reakciók jellemzője. Természetes szubsztrátumok esetében a nem természetes enantiomer átalakulása rendszerint mérhetetlenül lassú (*a*). Nem természetes szubsztrátumok esetében a szelektivitás esetenként mérhető (*b*). A termékek enantiomerek (*b*), vagy azonosak (*c*).



I. ábra. Példák szubsztrát-diasztereoszzelektivitásra



2. ábra. Példák szubsztrát-enantioszelektivitásra

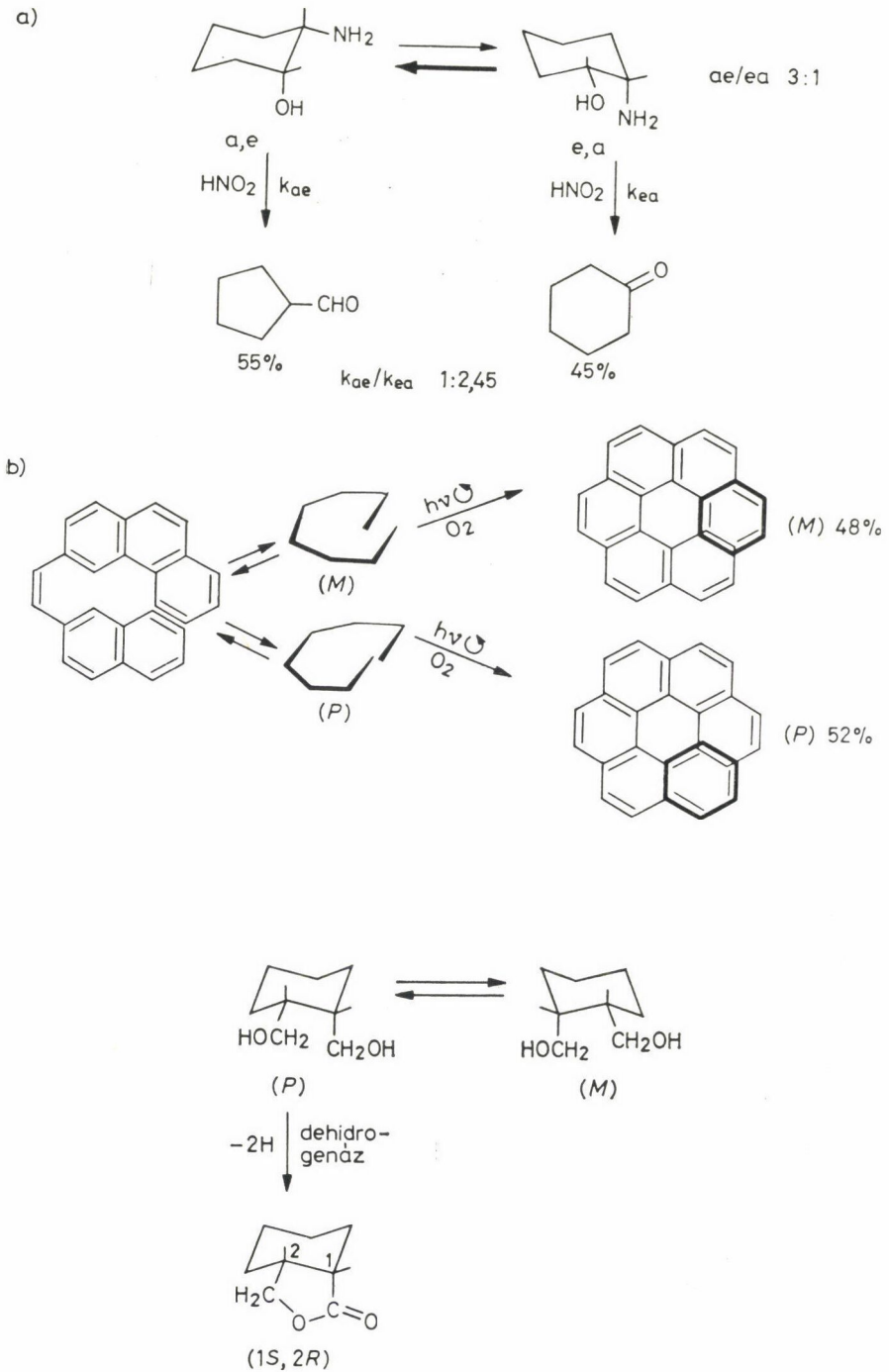
Konformerek szubsztrát szelektivitása

Ez a jelenség csak akkor mutatható ki megbízhatóan, ha az egyes konformerekből keletkező termékeknek nemcsak a konformációja, de a szerkezete is különböző. Az ilyen esetek igen ritkák. Konformerek szubsztrát-diasztereoszzelektivitására (a) és enantioszelektivitására (b) a 3. ábra mutat példákat.

A 3b ábrán bemutatott stilbén származék balra cirkulárpóláros, azaz királis fényvel katalizált fotooxidációjakor feleslegben keletkezik a (P)-hexahelicén. Az 1,2-bis-hidroximetil-ciklohexán enzimatiszus oxidációjakor specifikusan a (P) csavarodottságú konformer axiális hidroximetil csoportja oxidálódik.

b) Termék szelektivitás

A termékszelektivitást a termékek százalékos arányával $\left(\frac{X}{X+Y} \times 100\right)$, vagy egyikük relatív túlsúlyával $\left(S_P = \frac{X-Y}{X+Y}, \text{ ha } X > Y\right)$ jellemezhetjük.

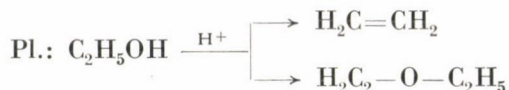


3. ábra. Szubsztrát-szelektivitás konformerek esetében

A szelektivitás forrása lehet a képződési sebességek különbsége ($k_{AX} \neq k_{AY}$, *kinetikus kontroll*), a termékek utólagos egyensúlybeállása ($k_{XY} > 0$, $K_{AB} \neq 1$, *termodinamikus kontroll*), és végül a két jelenség együttesen.

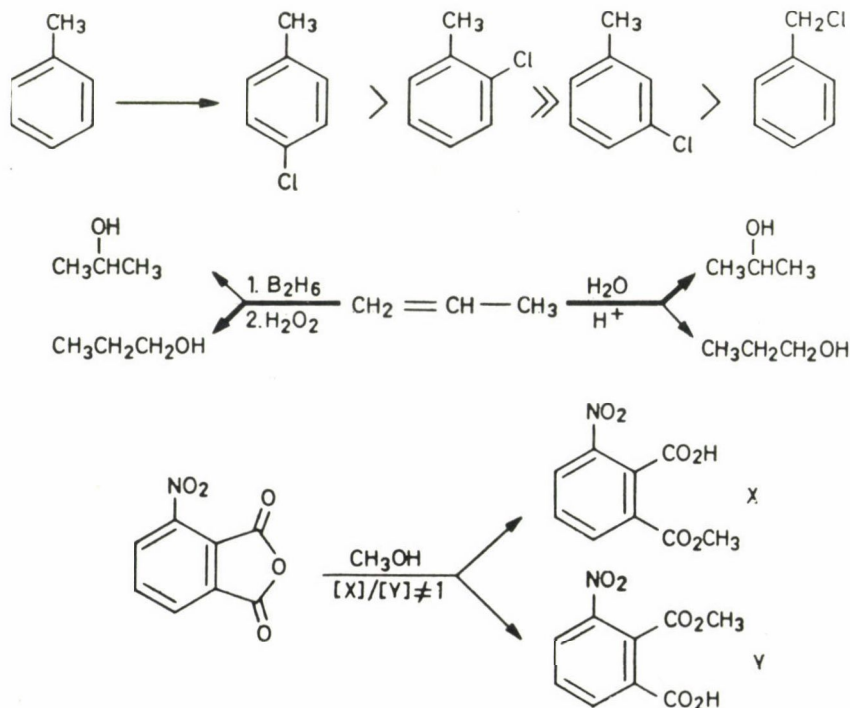
A termék-szelektivitás következő eseteit különböztethetjük meg:

1. Különböző kvalitatív összetételű vegyületek keletkezése.

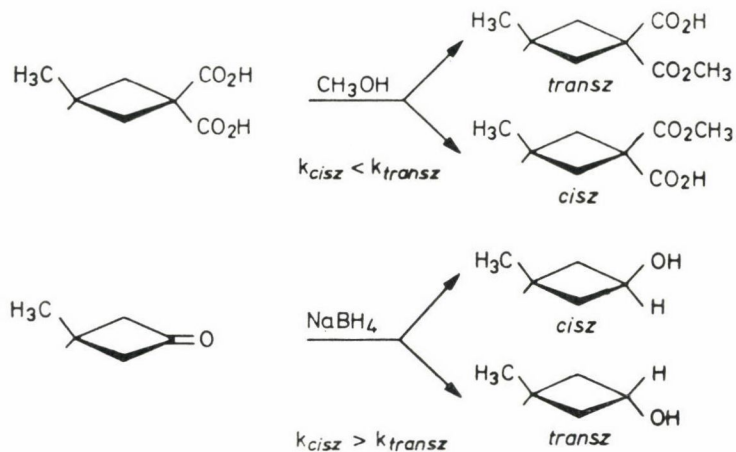


2., 3. Különböző kvalitatív (2) összetételű és (3) különböző mólsúlyú termékek képződése (l. később a kemoszelektivitásnál is a 272. oldalon).

4. *A regioszelektivitás* különböző konstitúciós izomerek statisztikustól eltérő arányú keletkezése (4. ábra). Ez a meghatározás nem teljesen egyértelmű, amennyiben statisztikus valószínűségnek egyrészt a valódi keletkezési valószínűségeket, másrészt pedig a teljes terméknek a termékek számával osztott részét vehetjük. Így pl. toluol mag-klórozásakor például előbbi az orto-termékre nézve 40%, utóbbi pedig 33,3%. A regioszelektivitás meghatározásakor általában konnektivitásukban különböző azonos funkciós csoportok reaktivitását vehetjük össze.



4. ábra. Régiószelektivitás

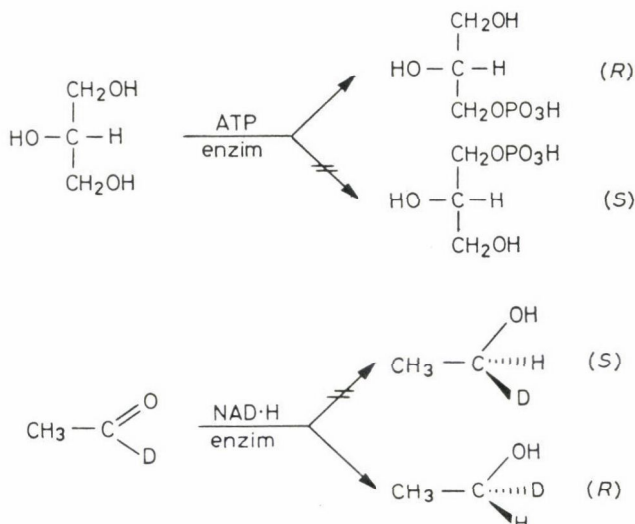


5. ábra. Termék-diasztereoselektivitás

5. A termék-diaszelektivitás diasztereomerek 1:1-től eltérő arányú képződését jelenti (5. ábra).

6. A termék-enantioszelektivitás a királis körülmények között megvalósított reakciók jellemzője (6. ábra). Akirális viszonyok között képződő enantiomerpárok aránya ugyanis mindig egy, azaz szelektivitás nincs.

A termék-szelektivitást a gyakorlatban nem érdemes konformerekre alkalmazni, mert amennyiben azok szobahőfokon gyorsan egymásbaalakulnak, a szelektivitás nem észlelhető. Ha viszont átalakulásuk lassú, akkor már mint stabil sztereoizomerek vizsgálhatók.



6. ábra. Termék-enantioszelektivitás

A szelektivitás szükséges feltételei

Reakciók szelektivitásának csak a szükséges feltételei adhatók meg általánosságban. Az elégséges feltételek csak konkrét vegyületek esetében ismerhetők meg.

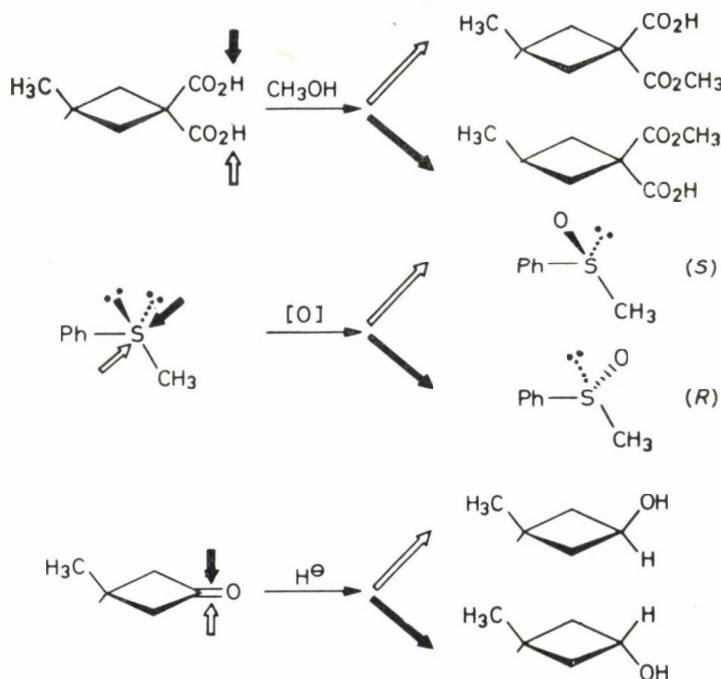
a) A szubsztrát szelektivitás 1–5. pont alatti eseteiben nincs semmiféle megkötés az átalakítóeszköz (reagens, közeg vagy katalizátor) szimmetriája tekintetében.

A szubsztrát-enantioszelektivitás (6.) esetében szelektív reakció csak optikailag aktív királis eszközzel valósítható meg. Az eszköz kiralitása önmagában elégtelen, mert racém állapotú királis reagens esetén az egymással enantiomer viszonyú termékek aránya nem tér el az egységtől.

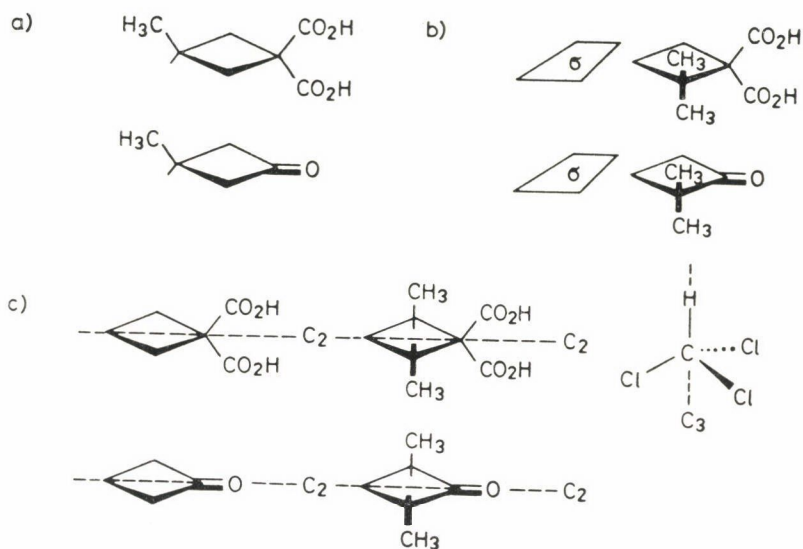
b) Termék-szelektivitás

Molekulák azonossági-különbözőségi sorrendjének 1–3. csoportjában a termék-szelektivitást szimmetria-feltételek nem kötik meg.

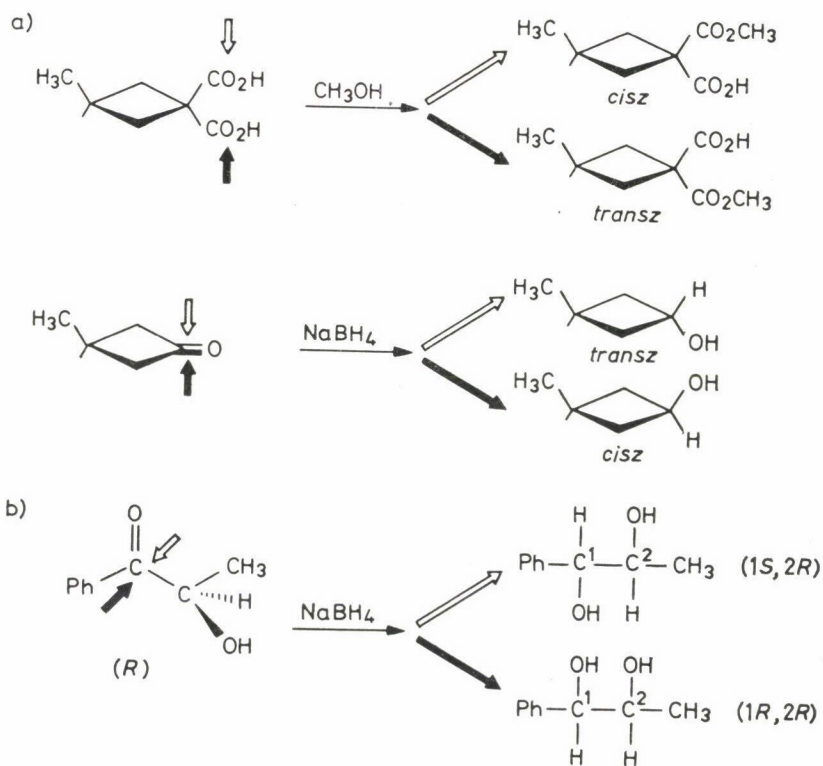
4. Regioszelektivitásra csak akkor van lehetőség, ha a szubsztrátumnak a reakcióban megváltozó azonos fajtájú centrumainak különböző a konnektivitása. Ez pl. nem teljesül a benzol esetében, s ezért ebből csak egyféle monoszubsztituált származék keletkezhet. A toluolnak viszont (4. ábra) háromféle különböző konnektivitású aromás hidrogénatomja van, ezért ebből háromféle magyszubsztituált monoklór származék képződhet.



7. ábra. Sztereoizomerek keletkezésének két fő módja



8. ábra. Példák (a) diasztereotóp, (b) enantiotóp és (c) homotóp csoportokra és felületekre



9. ábra. Diasztereotóp csoportok és felületek átalakulásai

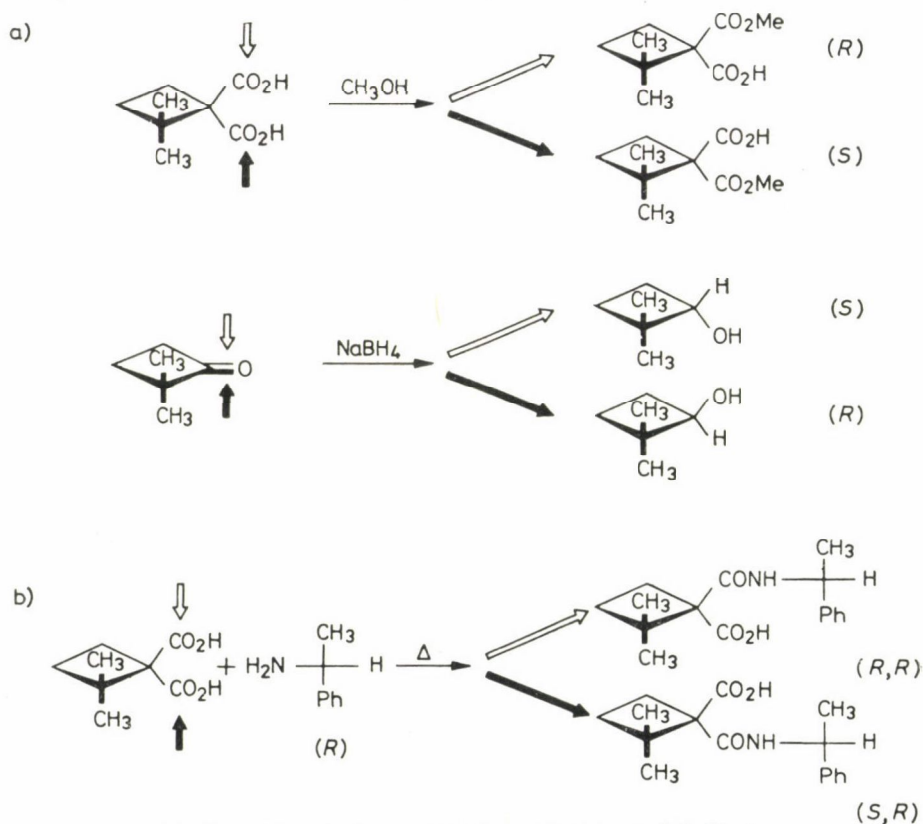
5., 6. és 7. A dia- és enantioszelektivitás, valamint a termék sztereoselektivitás elmaradásának szimmetria-feltételeit illetően a *topicitás* MISLOW és RABAN által megalkotott fogalomköre [3] ad útbaigazítást.

Sztereoisomerek kétféle módon keletkezhetnek (7. ábra):

a) a molekulában levő azonos konstitúciójú és konnexitású (röviden azonos) csoportok egyikének reakciója folytán, vagy b) koordinációs szám növelése útján. Utóbbi esetben a megnövelt koordinációs számú centrum és a hozzátartozó ligandumok egy *molekuláris síkot* képeznek, melynek egyik, vagy másik *felülete* (oldala) felől lép be az új ligandum.

Az említett csoportok és felületek szimmetriaviszonya lehet, a csökkenő különbözőség sorrendjében, *diasztereotóp*, *enantiotóp* és *homotóp* [8. ábra a), b), c)].

*Diasztereotóp** csoportpárok különböző egyedein, ill. diasztereotóp felületek különböző oldalai felől megvalósuló reakciók különböző és diasztereomer viszonyú termékekhez vezetnek (9. ábra).

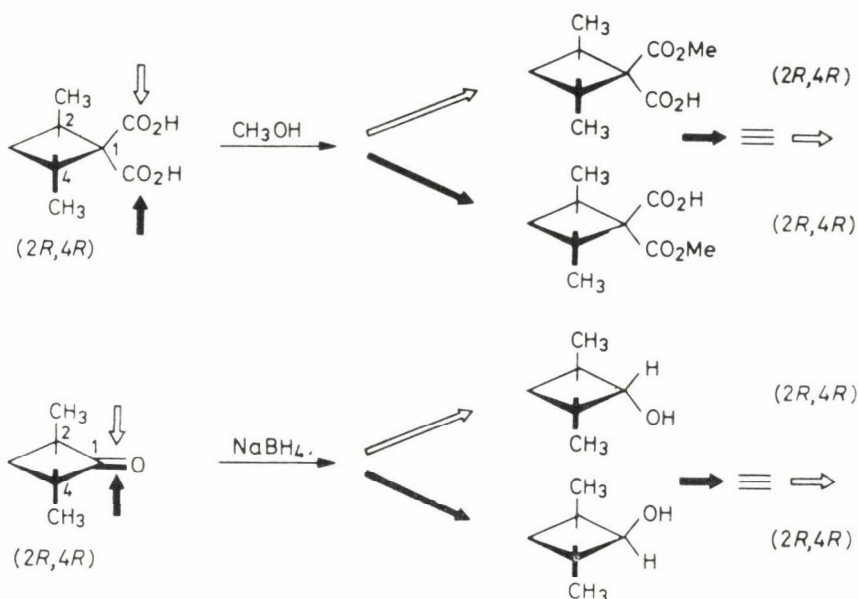


10. ábra. Enantiotóp csoportok és felületek átalakulása

*Diasztereotóp viszonyú csoportok, és felületek nem cserélhetők fel szimmetriaoperációk segítségével. Enantiotóp viszonyú csoportok és felületek tükörszimmetrikus helyzetűek, de nem tengelyszimmetrikusak. Homotóp csoportok és felületek tengelyszimmetrikusak. A részletes kifejezést l. az eredetiben [4].

Enantiotóp csoportpárok különböző egyedein, ill. enantiotóp felületek különböző oldalai felől megvalósuló reakciók különböző és enantiomer, vagy diasztereomer viszonyú termékekhez vezetnek (10. ábra).

Homotóp csoportpárok, ill. felületek reakciói azonos sztereoisomerhez vezetnek (11. ábra).



11. ábra. Homotóp csoportok és felületek átalakulása

Topicitás és termékszelektivitás

Diasztereotóp csoportok és felületek esetén akirális eszköz alkalmazásakor is van lehetőség a szelektivitásra.

Enantiotóp csoportok és felületek esetén akirális eszköz alkalmazásakor szelektivitás nem lehetséges, az enantiomerek 1:1 arányban képződnek. Királis eszköz alkalmazásakor, amennyiben az eszköz (reagens) kiralitáseleme nem egyesül a szubsztrátummal enantioszelektív reakcióban enantiomer termékek keletkeznek. Ha viszont az eszköz kiralitáseleme megjelenik a termékben, diasztereoszelektív reakcióban diasztereomereket kapunk (10. ábra).

Mivel homotóp csoportok és felületek átalakulása mindig egyetlen terméket adnak, szelektivitásról ez esetben nem lehet beszélni.

A javasolt jelölés-rendszer kapcsolata más terminológiákkal

1. Szelektivitás és specifitás

A teljes szelektivitást, a szerves kémia területén szokás specifitásnak nevezni. Ez nem abszolút, hanem gyakorlati fogalom, és csak annyit jelent, hogy a rendelkezésre álló módszerekkel szubsztrát szelektivitás esetén a konkurens szubsztrátum átalakulását, termék szelektivitás esetén pedig a konkurens termék keletkezését nem lehet kimutatni.

ZIMMERMANN és ELIEL [4] megfogalmazása szerint viszont sztereo-specifikus reakciók csak azok, amelyekben diasztereomerek úgy reagálnak azonos reagenssel, hogy egyikből kizárólag egy bizonyos termék és a másikkól kizárólag egy másik keletkezik (l. a 2-butének brómozását, 1c ábra). Ez a jelenség a jelen fogalmazás szerint teljes szubsztrát-diasztereoselektivitással, azaz a szubsztrát-diasztereospecifitással azonos.

Enzimek reakcióira nagy többségükben a teljes szubsztrát- és termék-sztereoselektivitás, azaz sztereospecifitás jellemző. Konstitúciós szelektivitásuk rendszerint csekélyebb. A biokémikusok ezért elsősorban a specifitás kifejezést használják még akkor is, ha a szelektivitás nem teljes.

2. Aszimmetrikus szintézis

MARCKWALD megfogalmazásában [5] aszimmetrikus szintézisnek azt nevezzük, amikor akirális vegyületből királis segédeszközzel optikailag aktív vegyület keletkezik. Ez a jelen jelölésrendszer szerinti termék-enantioselektivitással azonos.

MORISSON és MOSHER szerint [6] aszimmetrikus szintézist akkor végzünk, ha egy akirális molekularészt királissá alakítunk át úgy, hogy eközben a sztereoizomerek nem egyenlő arányban keletkeznek. Ez a meghatározás a termék enantio- és diasztereoselektivitást együttesen jelöli aszimmetrikus szintézisnek.

3. Aszimmetrikus indukció

Aszimmetrikus indukciónak nevezik azt a jelenséget, hogy a molekulában meglévő királis centrum oly módon befolyásolja egy újabb kiralitás-centrum kialakulását, hogy a diasztereomerek nem egyenlő arányban képződnek. Ez a termék-diasztereoselektivitásnak megfelelő jelenség, de annál szűkebb érvényű, mert csak királis vegyületekre vonatkozik.

4. Sztereo-differenciálás

IZUMI a sztereoselektív reakciókat a következő módon osztályozza [1]:
a) enantio-differenciáló reakciók, mégpedig α) enantio felület, β) enantiotóp és γ) enantiomer differenciáló reakciók.

b) *Diasztereo-differenciáló reakciók*, mégpedig α) diasztereofelület, β) diasztereotóp és γ) diasztereomer differenciáló reakciók.

Az enantio-differenciáló reakciók jellegzetessége, hogy a kiralitás forrása ezekben az eszköz (reagens, katalizátor, ill. közeg), míg a diasztereo-differenciáló reakciókban a szubsztrátum királis. Előbbiek termékei enantiomerek, utóbbiaké pedig diasztereomerek. Bár IZUMI elemzése a sztereoszelektivitás eredetéről érdekes és újszerű, jelölésrendszerét a jelen szerző nem tartja szerencsésnek a következő okokból:

a) A *differenciálás* megjelölés nem fed új tartalmat. Szelektivitás nem lehetséges differenciálás nélkül és megfordítva a differenciálás szükségképpen szelektivitáshoz vezet. Így pl. az enantio-differenciálás kifejezés nem mond többet, mint az enantioszelektivitás.

b) Nem különbözteti meg a szubsztrát-szelektivitást a termék-szelektivitástól, azaz a molekulák *közötti* szimmetria viszonyokat a molekulán *belüli*ektől.

c) MISLOW és RABAN szerint az enantiotóp és diasztereotóp kifejezések felületekre is vonatkoznak, míg IZUMI ezekkel csak a csoportokat jelöli.

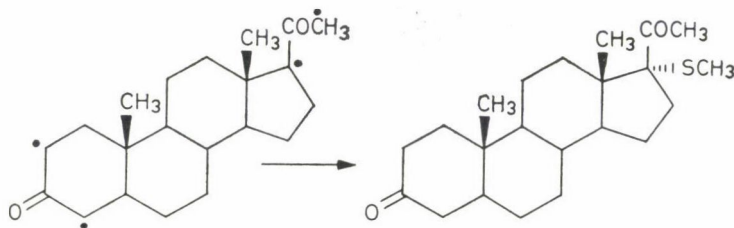
d) A diasztereoszelektivitást leszűkíti a királis egyedekre, holott a diasztereo jelző a modern megfogalmazás szerint nem követeli meg a kiralitást.

4. Kemo-specifitás

Néhány éve TROST a kemo-specifitás kifejezést vezette be „olyan reakciók meghatározására, amelyek specifikusak egy adott szerkezeti egységre nézve. Ez még olyan funkciós csoportok jelenlétében is megnyilvánul, amelyek ugyanannyira reakcióképesnek, vagy még reakcióképesebbnek tűnnek. Így pl. chemospecifikus reakció egy keton csoport α -brómozása kettős kötés jelenlétében (vagy fordítva)” [7].

Az idézett meghatározásból kitűnik, hogy a regioszelektivitás és kemo-specifitás — legalábbis TROST megfogalmazásában — nem különböztethető meg élesen. Ezért utóbbi kifejezés használata zavart okozhat.

Maga TROST a kifejezést a fenti meghatározásban adott példától némileg eltérő értelemben használja, pl. a következő esetben [7]:



Ebben a példában inkább regio szelektivitásról beszélhetünk, hiszen négy konstitúciósan különböző CH—CO csoport (a képleten o-val jelölve) konkurenciájáról és nem „kémiaiilag” különböző funkciók közötti szelektivitásról van szó.

5. Sztereoreguláris reakció (polimerizáció)

A sztereoreguláris jelző speciálisan a polimerizációs reakciókban megnyilvánuló termék-sztereoselektivitást jelzi.

Konklúzió

Jelen közlemény az itt kifejtett jelölésrendszer elterjesztését kívánja szolgálni. A javasolt kifejezéseket rendszerint szükségtelen teljes terjedelmükben használni, hiszen legtöbbször világos, hogy szubsztrát- vagy termék-szelektivitásról van-e szó.

Megjegyezhetjük még, hogy az egyes szelektivitási szintek szuperponálódhatnak, a magasabb azonossági szinthez tartozók rendszerint tartalmazhatnak alacsonyabb szintű szelektivitásokat. Így a sztereoselektív reakciók csaknem mindig regio szelektívek is.

Összefoglalás

A szerző a kémiai irodalomban már eddig is használatos kifejezések felhasználásával a kémiai szelektívítás, különösen a sztereoselektívítás, rendszerezésére alkalmas egységes nomenklatúrára tesz javaslatot. A szelektív reakciókat két fő csoportra osztja: *a)* különböző szubsztrátumok azonos körülmények között mutatott reaktivitás különbsége a szubsztrát-szelektívítás, *b)* egy szubsztrátumból több termékhez vezető reakciók esetén a termék megoszlást a termék-szelektívítás jellemzi.

Summary

With already current terms, as elements, a consistent nomenclature is proposed for the classification of chemical selectivity, especially of stereoselectivity. Selective reactions are divided into two main groups: *a)* difference in reactivity of different substrates under identical conditions is called substrate-selectivity, *b)* product distribution in a reaction of a single substrate giving more than one product is characterized by the product-selectivity.

IRODALOM

1. IZUMI, Y., TAI, A.: Stereo-differentiating Reactions. The Nature of Asymmetric Reactions. Academic Press, New York, 1977.
2. Célszerű, ha a *szerkezet* kifejezést a molekula valamennyi jellemzőjét, így a térszerkezetet is magában foglaló megjelölésként használjuk.
3. MISLOW, K., RABAN, M.: Topics in Stereochemistry, I, 1 (1967).
4. ELIEL, E. L.: Stereochemistry of Carbon Compounds. McGraw-Hill, New York, 1962. 434.
5. MARCKWALD, W.: Ber. dtsh. Chem. Ges. 37, 1368 (1904).
6. MORISSON, J. D., MOSHER, H. S.: Asymmetric Organic Reactions, Prentice-Hall, 1971.
7. TROST, B. M., SALZMANN, T. N., HIROI, K.: J. Am. Chem. Soc. 98, 4887 (1976).
8. MISLOW, K.: Introduction to Stereochemistry. New York, Benjamin, 1966.
9. NÓGRÁDI, M.: Bevezetés a sztereokémiába. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1975.

MOLEKULÁN BELÜLI ATOMI KOORDINÁTÁK SZÁMÁNAK MEGHATÁROZÁSA, TEKINTETBE VÉVE A VALÓSÁGOS VAGY FÖLTÉTELEZETT BELSŐ SZIMMETRIÁT IS*

VARSÁNYI GYÖRGY

a kémiai tudományok doktora

(Budapesti Műszaki Egyetem, Fizikai Kémia Tanszék)

NEMES LÁSZLÓ

a kémiai tudományok kandidátusa

(MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest)

Érkezett: 1978. június 25-én

Bevezetés

Molekulák egyensúlyi geometriáját az atomi koordináták rögzítik. A független, a geometria definiálásához szükséges és elégséges koordináták száma azonban a molekula szimmetriájától, sőt a molekula egészét jellemző szimmetrián kívül esetleg belső szimmetriával rendelkező atomcsoportok számától, ill. ezeknek az atomcsoportoknak belső mozgási lehetőségeitől is függ. Ezeknek a független, és a különféle szimmetriatulajdonságok figyelembevételével redukált számú koordinátáknak a halmazát általában „ad hoc” módszerekkel állapítják meg, amely mindig lehetőséget ad tévedésekre. Így felmerült egy olyan általános formula megfogalmazásának igénye, amely nemcsak egy adott szimmetriájú, merevnek tekintett molekula független koordinátáinak számát szolgáltatja, hanem figyelembe veszi a molekulán belüli atomcsoportok belső mozgását, így belső forgásukat és inverziójukat, továbbá e csoportok belső szimmetriáját is.

1. Merev molekulák atomi koordinátáinak meghatározása

1.1. Aszimmetrikus molekulák

Valamely N atomos molekula valamennyi atomjának helyzete atomonként három koordinátával definiálható. Az atomi koordináták megadásához a vonatkoztatási koordinátarendszert célszerű a molekulához rögzíteni. Ha a koordinátarendszert úgy vesszük fel, hogy origója valamelyik atom pozíció-

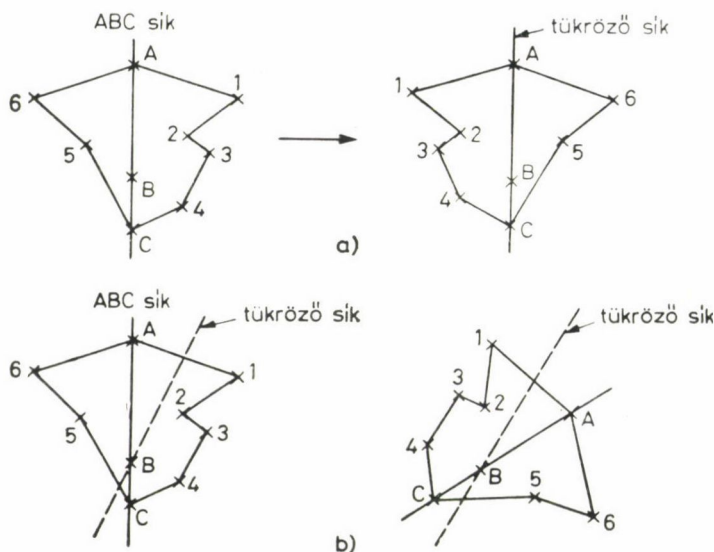
*Az Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság 1978. június 5.-i ülésén elhangzott előadás.

jával essék egybe, akkor — ebben a vonatkoztatási rendszerben — ennek az atomnak a koordinátáit nem kell megadni (mindhárom derékszögű koordinátája zérus). Így az N atomos molekula összesen $3N$ atomi koordinátáiból *hármát máris le kell vonni*. A koordinátarendszernek azonban nemcsak az origóját kell rögzíteni, hanem tengelyirányait is. Ha az A atom van az origóban, legyen a B atom pozíciója olyan, hogy az egyik koordinátatengely menjen át az A és B atomokon. Ilyen választás esetén a B atomnak csak egyetlen koordinátáját kell megadni, amely azonos az \overline{AB} távolsággal. *További két koordináta vált ily módon fölöslegessé*. Ez az újabb két fölösleges koordináta más megfontolásból is kiadódik. A B atom fenti lokalizációja tulajdonképpen a molekulához rögzített tengelyrendszer és a térben rögzített tengelyrendszer egymáshoz képesti beállításának megadásához szükséges három Euler-féle szög közül kettőnek rögzítésével egyenértékű. A harmadik Euler-szög definiálja a fenti AB tengely körüli elfordulás mértékét. Amennyiben csak a molekula egyensúlyi geometriáját tekintjük, az előbbi két Euler-szög megadása tetszőleges, azokat tehát nem sorolhatjuk a független koordináták közé.

Visszatérve az előbbi gondolatmenethez; a $3N$ atomi koordinátákból eddig ötöt vontunk le. A továbbiakban az AB tengelyre merőleges egyik tengelyt is rögzítsük, éspedig úgy, hogy a C atom helyezkedjék el e két koordináta tengely kifeszítette síkban. A C atom helyzetét ebben a síkban két koordináta meghatározza, tehát harmadik koordinátája fölösleges. Ez a hatodik derékszögű koordináta, amelyet $3N$ -ből le kell vonni. Ez a hatodik fölösleges koordináta az előbb említett harmadik Euler-szögnek is felfogható. A tengelyrendszer rögzítésével kapcsolatos fölösleges koordináták tehát derékszögű koordinátáknak vagy Euler-szögeknek is tekinthetők. *Az összes független koordináták száma tehát $3N-6$* . Megjegyezhető, hogy ez a szám azonos az aszimmetrikus geometriájú molekulák összes rezgési szabadsági fokainak, tehát normálrezgéseinek számával.

A molekulához rögzített tengelyrendszer szempontjából $3N-6$ koordináta egyértelműen rögzíti a geometriát. Egy, a molekulán kívüli, térben rögzített koordinátarendszer szempontjából azonban egy további geometriai probléma merül fel. Nem definiáltuk ugyanis, hogy a negyedik és a többi atomok az A , B , C atomhármason által kifeszített sík melyik oldalán helyezkednek el. Bármelyik további, az ABC síkon kívül fekvő atom irányából szemlélve az A , B , C atomokat, körülfutási irányuk kétféle lehet, a kétféle abszolút konfigurációnak megfelelően. Ez az egész molekula szempontjából természetesen csak egyetlen további adatot jelent, miután az abszolút konfiguráció rögzítésére az A , B , C atomhármason kívül egyetlen atom rögzítése elegendő. Ez a többletadat úgy is felfogható, mint *a molekula invertálhatósága*. Az inverzió eredményeképpen a molekula saját tükörképévé alakul át. A molekula szimmetriája szabja meg, hogy a tükörképi pár ellentétes értelmű konfigurációs pár-e, ebben az esetben tekintjük a molekulát invertálhatónak.

Belátható, hogy az inverz (tükörképi) molekula szerkezete független attól, hogy az atomokat melyik síkon tükröztük át (1. ábra). Az ábrán a jobb oldalon egymás alatt ugyanaz az inverz molekuláris konfiguráció látható, csak bizonyos szöggel elfordítva. Az inverziós lehetőség figyelembevételével az *aszimmetrikus molekulák geometriáját* $3N-5$ adat rögzíti.



1. ábra. Invertálható molekula atomjainak áttükrözése a) az A, B és C atomok által kifeszített síkon, és b) tetszőleges síkon
Képzeljük pl. a B atomot hozzánk legközelebb

1.2. Szimmetrikus molekulák

Ha a molekulának bármilyen szimmetriaeleme is van, az előző pont gondolatmenetét három tekintetben is módosítani kell. Az egyik figyelembe veendő körülmény abból származik, hogy a geometriai szimmetria bizonyos atomok helyzetét eleve meghatározza. Ha egy atom kívül fekszik egy szimmetriaelemen, akkor legalább még egy atomnak (többértékű szimmetriaelem esetén többnek) olyan pozícióban kell lennie, hogy a szimmetriaelem által definiált szimmetriaművelettel az első (generáló) atommal fedésbe kerüljön. Ennek a két atomnak a koordinátái tehát nem függetlenek egymástól, úgyhogy csak a generáló atom koordinátáival számolhatunk, minthogy a két atom *azonos szimmetriahelyzetben van*. A független koordinátákat tehát nem atomon-

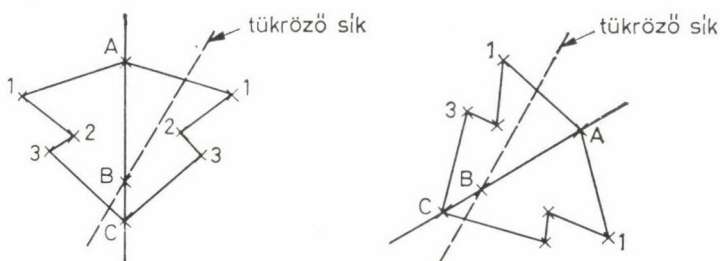
ként, hanem azonos szimmetriahelyzetben levő *atomcsoportonként* (angolul: set) vesszük számításba.

A másik figyelembe veendő körülmény az, hogy ha az atomok (vagy más szimmetriaelem által létrehozott atomcsoportok) valamely szimmetriaelemen fekszenek, nincs három független derékszögű koordinátájuk. Így szimmetriatengelyben levő atomnak csak egyetlen független koordinátája van a tengely irányában, szimmetriasíkban fekvő atomnak két független koordinátája van a síkban, végül szimmetriacentrumban fekvő atomnak nincs független koordinátája. Hasonlóképpen nincs független koordinátája két szimmetriatengely metszéspontjában vagy egy szimmetriasík és rá merőleges tengely dőléspontjában fekvő atomnak. Ha azonban a szimmetriatengely benne fekszik egy vagy több szimmetriasíkban, a tengelyen fekvő atomnak megmarad egy független koordinátája.

A harmadik figyelembe veendő körülmény a levonandó, nem-független koordináták számából következik, amely *szimmetrikus molekulákban sohasem* 6.

a) Ha a molekulában egyetlen szimmetriatengely vehető fel, ennek egybe kell esnie az egyik koordinátatengellyel, amelynek tehát adott az iránya, és amelyen az origó található. Az origó helyzetét *egyetlen önkényesen megadott koordinátával* rögzíthetjük. A második koordinátatengely irányítására ugyancsak *egy önkényes koordinátára* van szükség, így az összes, a szimmetria által redukált független koordináták számából csak két nemfüggetlen koordinátát kell levonni.

b) Ha a molekulának egyetlen szimmetriasíkja van, akkor ebben az origó helyzetét két önkényes koordinátával adhatjuk meg. Az egyik tengely iránya természetesen merőleges a szimmetriasíkra, így ennek megválasztásához nincs szükség önkényes koordinátára. A rá merőleges második tengely iránya azonban a síkban tetszőleges lehet és egy önkényesen megadott koordinátával rögzíthető. Így összesen három nem-független koordinátát kell levonni a függetlenek halmazából. Ha azonban a molekulában szimmetriasík van, akkor — az 1.1. pontban megadott definíció értelmében — *a molekula nem invertálható*. Akármilyen módon is választjuk ugyanis ki a tükröző síkot a molekulában, a tükrözési művelet nem vezet ellentétes értelmű konfigurációs párra (2. ábra).

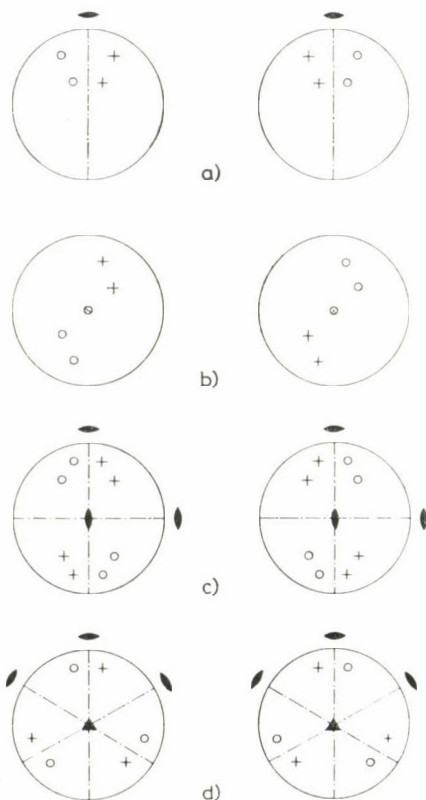


2. ábra. Szimmetriasíkot tartalmazó molekula atomjainak áttükrözése tetszőleges síkon

c) Ha a molekulának mindössze szimmetriacentruma van, ez a koordinátarendszer origójában található, ennek rögzítéséhez tehát nincs szükség önkényes koordinátára. A tengelyek megválasztása azonban három önkényes koordináta (pl. a három Euler-szög) specifikálását teszi szükségessé. Ezt a három nem-független koordinátát kell tehát a független halmazból levonni. A molekula nem invertálható.

d) Ha a molekulának egyetlen giroidja (forgási-tükrözési tengelye) van, a koordinátarendszer origója definiált, továbbá a tengely iránya is adott. Egyetlen koordináta adható meg csupán önkényesen, éspedig a giroidra merőleges tengelyek irányítása. A giroid által képviselt tükrözési művelet következtében a molekula ebben a szimmetria-alesetben *nem invertálható*.

e) Ha a molekulának két, egymásra merőleges szimmetriatengelye van, akkor ezek metszéspontjában kell az origót felvenni, és a két tengely rögzítése az Euler-szögek specifikálását is szükségtelenné teszi, tehát a független koor-



3. ábra. Inverz pontthalmazok a) egyetlen kétfogású tengely, b) szimmetriacentrum, c) három, egymásra merőleges kétfogású tengely, és d) egy háromfogású és három, rá merőleges kétfogású tengely esetén. A + jelek a papír síkja fölötti, a o jelek a papír síkja alatti pontokat jelölnék. A molekula csak a b) esetben nem invertálható

dináták halmazát ebben az esetben nem kell redukálni, ezzel szemben a molekula invertálhatósága megmarad.

f) Ha a molekulában szimmetriasík és erre merőleges szimmetriatengely vehető fel, akkor a dőféspontban van az origó, de a második tengely irányítása a síkban önkényes, és pedig egy koordinátával rögzíthető. Így a független koordináták számát eggyel kell csökkenteni. Ebben a szimmetria alesetben *a molekula nem invertálható.*

g) Ha a molekulának szimmetriasíkja és abban fekvő szimmetriatengelye van, akkor az origó pozíciójának megadásához a tengely mentén egy

1. táblázat

Szimmetrialelemek	Társult szimmetrialelemek		
	—	Sík	Kétfogású tengely
—	a 3 b 5 C ₁	2 3 C _s	1 1 C ₂
Centrum	a 0 b 3 C _i	0 1 C _{2h}	0 1 C _{2h}
Véges fogású tengely	a 1 b 1 C _p	Merőleges sík 0 1 C _{ph}	Merőleges két- fogású tengely 0 -1 D _p , T, O
Végtelen fogású tengely	a 1 b 1 C _{∞v}	0 0 D _{∞h}	0 0 D _{∞h}
Giroid	a 1 b 1 S _{4p}		0 0 D _{pd} , T _d
Véges fogású tengely centrummal	a 0 b 1 C _{2ph}	0 1 C _{2ph}	0 0 D _{2ph}
Végtelen fogású tengely centrummal	a 0 b 0 D _{∞h}	0 0 D _{∞h}	0 0 D _{∞h}
Giroid centrummal	a 0 b 1 S ₆		0 0 D _{3d}
Sík	a 2 b 3 C _s	1 1 C _{2v}	0 1 C _{2h}
Tengely síkban	a 1 b 1 C _{pV}	0 0 D _{ph}	0 0 D _{ph} , T _h , O _h

* Vigyázzunk arra, hogy az *a* adat a molekula egyik atomjára vagy atomosortjára vonatkozik, a *b* adat azonban a molekula egészére. Ez utóbbihoz a táblázat megadja azoknak a pontesortoknak a szimbolumát is, a megszokott jelölésekkel, amelyekben a táblázatban kijelölt szimmetrialelem-kombináció megtalálható. Amennyiben a független geometria i paraméterek számát a molekula teljes geometriai szimmetriájának figyelembevételével óhajtjuk meghatározni (pl. merev molekulák esetében a teljesen szimmetrikus normálrezgések számából), a táblázat kijelöli a kapcsolatot a jelen munkába n javasolt eljárás megfelelő adataival.

önkéntesen választott koordináta szükséges, viszont a második tengelyt csak az elsőre merőlegesen és a síkban lehet elhelyezni (vagy a síkra merőlegesen), így tehát a második tengely orientációja nem igényel önkényes koordinátát. A független koordináták halmaza eggyel redukálható. Mivel a molekulában szimmetriasík található, az inverzió nem megengedett. A 3. ábra az inverziót mutatja be olyan szimmetrikus molekulánon, melyek szimmetriasíkot nem tartalmaznak: *a*) egy kétfogású tengely, *b*) szimmetriacentrum, *c*) három egymásra merőleges kétfogású tengely, *d*) egy háromfogású tengely és rá merőlegesen három kétfogású tengely. Mindegyik Schönflies diagram mellett az invertált molekula diagramja látható. Jellemző és fontos tulajdonsága az inverziós műveletnek, hogy az eredeti és az inverz alak semmilyen forgási tengely körüli elforgatással sem vihető át egymásba.

Az 1. táblázat különböző geometriai szimmetriaelemek kombinációjában adja meg az ezekben fekvő atomok, illetőleg atomcsoportok független koordinátáinak számát (*a*), és az ilyen szimmetria elemek esetén az összes koordinátákból levonandó adatok számát (*b*) (amely a levonandó önkényes koordináták száma *minusz* az invertálás lehetőségét kifejező adat).

Lineáris molekulákban mindig van egy végtelen fogású szimmetria-tengely. A végtelen fogás azt jelenti, hogy a merőleges tengelyirányok tetszőlegesen lehetnek, így azokat *nem kell specifikálni*, ami egyes esetekben redukálja az önkényes levonandó koordináták számát. Lineáris molekulákban végtelen sok szimmetriasík van, így azok nem invertálhatók.

1.3. Merev molekulák független atomi koordinátáinak száma

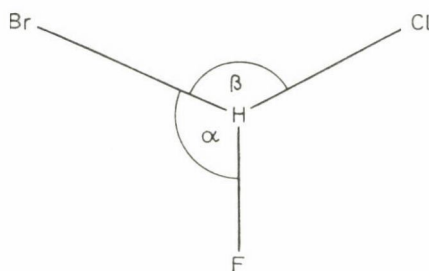
Merev molekulák atomi koordinátáinak száma az eddigi megfontolások értelmében az alábbi képlettel adható meg:

$$n = \sum N_i a_i - b \quad (1)$$

ahol N_i az *i*-edik fajta atomok vagy atomcsoportok száma. Egyfajtájúaknak azok az atomok vagy atomcsoportok tekintendők, amelyek ugyanabban a szimmetriaelemben vagy elemekben fekszenek, illetőleg azok, amelyek egyetlen szimmetriaelemben sem találhatóak. Ha a molekulának egyáltalán nincs geometriai szimmetriaeleme, mindegyik atom egy fajta, azaz általános helyzetű, számuk N . Mivel mindegyik atomnak három szabadsági foka van, $a_i = 3$, és az 1.1. pontban kifejtettekkel összhangban $b = 5$, azaz (1)-ből $n = 3N - 5$. A következőkben négy példán illusztráljuk az eddig kifejtett elveket.

Tekintsünk egy aránylag kevésatomos, de teljesen aszimmetrikus molekulát, a brómfluorklórmétánt (vegyes haloform).

CHBrFCl:



4. ábra. A brómfluorklórmétán Newman-projekciója, a C—H kötés irányából nézve

A geometriát megadó adatok száma: $3N-5 = 10$. Ez a tíz adat lehet a következő: a C—H, C—Br, C—F és C—Cl atomtávolság, a HCB_r, a HCCL és a HCF vegyértékszögek, a 4. ábrán látható Newman-projekció két független szöge, végül tizedik adatként, a hidrogén felől nézve, a három halogén sorrendje valamilyen körülfutási irányban.

H₂O:

A vízmolekulában két atomcsoport található. Az egyik csoportot — amely egydimenziós — az oxigénatom jelenti, a másik csoportot (setet) az azonos szimmetriahelyzetű hidrogének. A molekulának van egy szimmetriatengelye és két szimmetriasíkja, mindkettő párhuzamos a szimmetriatengellyel. Az O atom benne fekszik a tengelyben és a két, tengellyel párhuzamos síkban. Az 1. táblázat szerint független koordinátáinak száma 1. A hidrogének az egyik síkban fekszenek, a táblázat szerint két független koordinátájuk van. Az önkényes koordináták száma a táblázat szerint 1. Az (1) formula alapján $n = 1 + 2 - 1 = 2$. Ez a két geometriai adat lehet az O—H atomtávolság és a HOH vegyértékszög. Megjegyezni kívánjuk, hogy a vízmolekulának ugyancsak két teljesen szimmetrikus normálrezgése van, a szimmetrikus deformációs és a szimmetrikus O—H vegyértékrezgés. A független koordináták száma tehát azonos a teljesen szimmetrikus belső rezgések számával.

CO₂:

A szén-dioxid lineáris molekula, amelyben szintén két atomcsoport található. A CO₂ molekulában egy végtelen fogású tengely, végtelen sok erre merőleges kétfogású tengely, a fő tengellyel párhuzamosan végtelen sok szimmetriasík, mindezekre merőlegesen egy további tükröző sík és egy szimmetriacentrum található. Mivel a C atom minden szimmetriaelemben benne fekszik, nincs független koordinátája. Az O atomok viszont csupán a fő tengelyben és az azzal párhuzamos síkokban helyezkednek el, így a táblázat szerint van egy független koordinátájuk. Önkényesen megválasztható koordináta viszont nincs, tehát $n = 0 + 1 = 1$. Az egyetlen független geometriai adat lehet a C—O atomtávolság. Ennek a molekulának egyetlen teljesen szimmetrikus normálrezgése van.

C_6H_6 :

A benzolmolekulában is csupán két disztinkt atomcsoport található, a szénatomok és a hidrogénatomok. Mindkét atomcsoport egy kétfogású szimmetriatengelyben és két ezzel párhuzamos síkban fekszik, vagyis a két atomcsoport ugyanolyan *fajtájú*. A táblázat szerint független koordinátáik száma 1. A molekulában merőleges tengelyek és tükrözősíkok vannak, egyéb szimmetria elemek mellett, így — a táblázatból megállapíthatóan — levonandó koordináta nincs; $n = 2 \times 1 - 0 = 2$. A két független geometriai adat lehet a C—C és a C—H atomtávolság. A két teljesen szimmetrikus belső rezgés a szimmetrikus C—H vegyértékrezgés és a váz lélegző rezgése.

2. Molekulák belső forgási szabadsági fokokkal

Ha a molekulában belső forgási tengelyek vannak, azaz belső forgások lehetségesek, akkor a független koordináták számát úgy állapítjuk meg, hogy először elhelyezzük a molekulát a maximális szimmetriájú helyzetben, majd az ebben meghatározott független koordináták számához hozzáadjuk a lehetséges belső forgások számát, amelyet R -rel jelölünk:

$$n = \Sigma N_i a_i - b + R \quad (2)$$

Példák

H_2N-OH :

A hidroxilamin molekulának maximális szimmetriájú helyzetben van egy szimmetriasíkja, amelyben az N, O és az oxigénhez kötött H atomok találhatóak. Ez a három atom három, azonos fajtájú atomcsoportot képvisel. Független koordinátáik száma az 1. táblázatból kiolvashatóan 2. Az imént definiált síkból kieső hidrogének alkotják a negyedik atomcsoportot, ezeknek három független koordinátája van. Ugyancsak három az önkényesen választható koordináták száma is. Mivel az OH csoport az N—O tengely körül belső forgásra képes, $R = 1$, és a (2) képletből $n = 3 \times 2 + 3 - 3 + 1 = 7$. A hét független geometriai paraméter lehet az N—H, N—O és O—H atomtávolság, a HNH és NOH vegyértékszögek, az N—O tengely és a HNH sík által bezárt szög, végül a OH csoport belső forgását leíró torziós szög. A hidroxilamin molekulának hat teljesen szimmetrikus normálrezgése van, ha egyensúlyi geometriai szimmetriája C_s .

$(CH_2OH)_2$:

A glikolt kétféle szimmetrikus helyzetben is elképzelhetjük, és pedig *s-cisz* és *s-transz* konfigurációban. Előbbi esetben a maximális szimmetriájú molekulának egy szimmetriatengelye és két ezzel párhuzamos szimmetriasíkja, utóbbi esetben egy szimmetriatengelye, egy erre merőleges síkja és szimmetriacentruma van.

Mindkét konformációban négy atomcsoportot különböztethetünk meg a molekulában, a szénatomokat, az oxigéneket és a szén, illetőleg oxigénatomokhoz kapcsolódó hidrogénatomokat. A C atomok, az O atomok és az oxigénekhez kötött H atomok s-transz helyzetben benne fekszenek a szimmetriasíokban, s-cisz helyzetben az egyik síkban; két-két független koordinátájuk van. A szénatomhoz kötött hidrogének nem fekszenek egyetlen szimmetrialemben sem, így független koordinátáik száma 3. Akármelyik konformációt tekintjük, az önkényesen választható koordináták száma 1. Van viszont három belső forgási lehetőség, éspedig a két C—OH csoport viszonylagos elfordulása, továbbá a két OH csoport elfordulásai a hozzájuk tartozó C—O tengelyek körül. Mindezek figyelembevételével a (2) képletből $n = 3 \times 2 + 3 - 1 + 3 = 11$. A tizenegy független geometriai paraméter lehet például a következő: a C—C, C—H, C—O és O—H atomtávolságok, a CCO, HCH és COH vegyértékszögek, a C—C tengely és a HCH sík bezárta szög, valamint a három belső forgásra képes csoport orientációját leíró torziós lapszögek. Az s-cisz és s-transz konformációk egyensúlyi geometriai szimmetriája C_{2v} , ill. C_{2h} . E két egyensúlyi vonatkozási geometriát véve a teljesen szimmetrikus normálrezgések száma mindkét esetben nyolc. Megjegyzendő, hogy ez a rezgési szabadsági fok szám megegyezik a merev geometriára alkalmas (1) képletből számítható eredménnyel.

3. Molekulák valóságos vagy föltételezett belső szimmetriájú csoportokkal

Ha egy adott molekulában nem vesszük egyszerre figyelembe az összes atomokat, feltételezhetjük, hogy egyes molekularészeknek önálló, lokális szimmetriája van, olyan szimmetriaelemekkel, amelyek a molekula egészében nincsenek meg. A lokális szimmetriák feltételezése kivétel nélkül csökkenti a független koordináták számát, mert olyan atomi koordináták között definiál összefüggéseket, amely koordináták között az átfogó molekulaszimmetria alapján ilyen összefüggések nem állapíthatók meg. A korábbi tárgyalás alapján és nyelvén ez azt jelenti, hogy egyrészt egyetlen atomcsoportot alkothatnak olyan atomok a belső szimmetriájú molekularészben, amelyeket az átfogó molekulaszimmetria alapján nem rendelhetünk egy atomcsoporthoz, másrészt olyan, a szimmetrikusnak feltételezett molekularészhez rendelhető szimmetriaelemekben fehetnek, amelyek nincsenek meg az egész molekulában, tehát független koordinátáik száma más (kisebb). Klasszikus példa erre az esetre a szerves molekulákban a metilcsoportok belső szimmetriája. E csoportok tengelye háromfogású szimmetriatengely, és a hidrogének olyan szimmetriasíkokban fekszenek, melyek ezzel a háromfogású tengellyel párhuzamosak.

Az ilyen belső szimmetriájú molekularészekben levő atom független koordinátáinak számát *ki kell cserélnünk* a belső szimmetriát figyelembe vevő

számokra, azaz hozzá kell adni a molekularészek atomjainak független koordinátáit az eddig kiszámítottakhoz és ki kell vonni azoknak a koordinátáknak a számát, melyeket ezekhez az atomokhoz rendeltünk, amikor a molekularész belső szimmetriáját még nem vettük figyelembe. A független koordináták száma eszerint:

$$n = \Sigma N_i a_i - b + R + \Sigma m_j (a_j + \Sigma N_{ij} a_{ij} - \Sigma N_{ij0} a_{ij0}) \quad (3)$$

ahol m_j a j -edik fajta belső szimmetriájú molekularészek vagy a szimmetria által megsokszorozott molekularész-csoportok száma, a_j a belső szimmetriájú molekularész helyzetét megadó független koordináta, N_{ij} a j -edik fajta molekularészben az i -edik fajta atomok vagy atomcsoportok száma, a_{ij} a független koordináták száma a belső szimmetria figyelembevételével, N_{ij0} és a_{ij0} ugyanabban a molekularészben az atomcsoportok és független koordináták száma, de a belső szimmetria figyelembevétele nélkül. Minthogy azonban $\Sigma_j m_j \Sigma_i N_{ij0}$ olyan atomcsoportokat jelent, melyeket az N_i már egyszer magában foglalt, egyszerűbb az előbbi összeget eleve kihagyni N_i -ből. Ha így teszünk, a (3) képlet a következőképpen írható át:

$$n = \Sigma_i N_i^* a_i - b + R + \Sigma_j m_j (a_j + \Sigma_j N_{ij} a_{ij}) \quad (4)$$

ahol N_i^* az olyan i -edik fajta atomok vagy atomcsoportok száma, melyeknek a pozíciójához a belső szimmetria nem ad további felvilágosítást.

Példák

C_3H_8 :

A propán molekulában fölvehetünk egy kétfogású tengelyt és két szimmetriasíkot, melyekben ez a tengely benne fekszik. Ebben az esetben $b = 1$. A két metilcsoport egymástól függetlenül elforoghat a metilencsoport-hoz képest, tehát $R = 2$. A két metilcsoportnak azonban belső szimmetriája lehet, melynek elemei egy lokális háromfogású tengely és három szimmetriasík, melyekben ez a tengely benne fekszik. A tengely iránya a C—C kötés meghosszabbítása, magának a tengelyiránynak nincs tehát független koordinátája ($a_j = 0$). A belső szimmetriájú hidrogéneken kívül három atomcsoport van, éspedig a metilén C atom, a metilén H atomok és a metil C atomok. A metilén C atom szimmetriatengelyben és azzal párhuzamos tükröző síkban fekszik, tehát egy független koordinátája van, a másik két atomcsoport egy-egy síkban, két-két független koordinátával. A metil hidrogének a belső szimmetriájú molekularészben egyetlen atomcsoportot képeznek, a szimmetriasíkban fekszenek, tehát két független koordinátájuk van ($a_{ij} = 2$). Eszerint: $n = (1 + 2 \times 2) - 1 + 2 + 2 = 8$. (Bár két metilcsoport van, de a molekula

teljes szimmetriája következtében egyetlen molekularész-csoportot képeznek: $m_j = 1$). A nyolc geometriai paraméter lehet a következő halmaz: a C—C, a metilén C—H, a metil C—H atomtávolság, a CCC, a metilén HCH, a metil HCH vegyértékszög, és a két metilcsoport torziós szögei.

Tekintve, hogy a fenti egyensúlyi vonatkoztatási konfiguráció szimmetriája C_{2v} pontcsoport szimmetria, a merev modellben a teljesen szimmetrikus normálrezgések száma 9. Ennél a (4) képlettel számított független paraméterszám eggyel kisebb, tekintve, hogy a (4) formula a belső metilszimmetria figyelembevételével hárommal kevesebb szabadsági fokot produkál, viszont további két szabadsági fok származik a belső forgásokból. Mivel szimmetrikus molekula valamely részének belső forgása sohasem minősül szimmetrikus rezgésnek, nem is szerepelhet a teljesen szimmetrikus normálrezgések között. CH_3NO_2 :

A nitrometán molekulának, legszimmetrikusabb helyzetében is csak egyetlen szimmetriasíkja van, de mind a metil-, mind a nitro-csoporthoz többlet szimmetriaelemek tartoznak. A metilcsoportoz egy háromfogatú tengely, a C—N kötés irányában ($a_j = 0$) és három tükörsík. A nitrocsoportoz egy kétfogatú tengely, ugyancsak a C—N kötés meghosszabbításában ($a_j = 0$) és két szimmetriasík. Egyetlen szimmetriasík esetén az 1. táblázat szerint az önkényesen választható koordináták száma 3. A metil- és nitro-csoport egymáshoz képest elfordulhat, tehát $R = 1$. Két atom képviseli a molekula vázát, a C és a N atom. Mindkettő a molekula választott szimmetriasíkjában fekszik, így két-két független koordinátájuk van. Mind a hidrogének, mind az oxigének a belső szimmetriájú csoportok egy-egy szimmetriasíkjában találhatóak, így ennek a két atomcsoportnak is két-két független koordinátája van: $n = 2 \times 2 - 3 + 1 + (2 + 2) = 6$. A hat független geometriai paraméter például a következő módon választható ki: az N—O, a C—N és a C—H atomtávolság, az ONO és a HCH vegyértékszög, továbbá a metil- és a nitro-csoportok viszonylagos torziós szöge.

A nitrometán példája további igen érdekes összehasonlításokat tesz lehetővé. A maximális szimmetriájú egyensúlyi geometria pontcsoport-szimmetriája C_s , de kétféleképpen valósítható meg. Az egyik elrendeződésben a molekula szimmetriasíkja az N, a C és az egyik H atomot tartalmazza, míg a másikban a teljes NO_2 csoportot és az egyik C—H kötetet. Az első vonatkoztatási geometriában a teljesen szimmetrikus normálkoordináták száma 9. Ez a szám nagyobb, mint a (4) képlettel számított független paraméterszám, (ez a belső forgás leszámításával csak 5), az eltérés azzal magyarázható, hogy ebben az elrendeződésben a metil-csoport feltételezett C_{3v} és a nitrocsoport C_{2v} belső szimmetriáját nem használjuk ki, azaz a három CH közül csak két C—H kötetet veszünk egyenértékűnek geometriailag, és nem törődünk azzal, hogy mind a metilcsoport szimmetriatengelye, mint az ONO szögfelező kollineáris a CN kötéssel. A második elrendeződésben bár a két oxigént behelyez-

zük a molekula tükörsíkjába, nem tekintjük egyenértékűnek azokat, ennek megfelelően a teljesen szimmetrikus rezgési szabadsági fokok száma még nagyobb: 10.

A nitrometán molekulában csaknem szabad belső forgás van, emiatt, mint azt LONGUET—HIGGINS [1] kimutatta, a geometriai szimmetria nem alkalmas a molekula rezgéseinek szimmetriabesorolására, így a teljesen szimmetrikus normálkoordináták számának megállapítására sem. A LONGUET—HIGGINS-féle szimmetriaműveletek felhasználásával kimutatható, hogy a nitrometán szabad belső forgását kiaknázó, ún. permutációs-inverziós szimmetriája a D_{3h} pontcsoporttal izomorf. Ebben az új szimmetriaszemléletben a nitrometánnak öt teljesen szimmetrikus normálrezgése van, ami annyi, mint a (4) képletből a belső forgás nélkül számított független koordináták száma. Szemben az 1.3 pontban tárgyalt teljes megfeleléssel a független paraméterek és a teljesen szimmetrikus normálrezgések száma között — amelyet bármely merev geometriájú molekula független paraméterszámának meghatározására is fel lehet használni — nem merev geometriájú molekulákban a független geometriai paraméterek száma és a teljesen szimmetrikus rezgések száma között nem egyértelmű és egyszerű az összefüggés.

CH_3NH_2 :

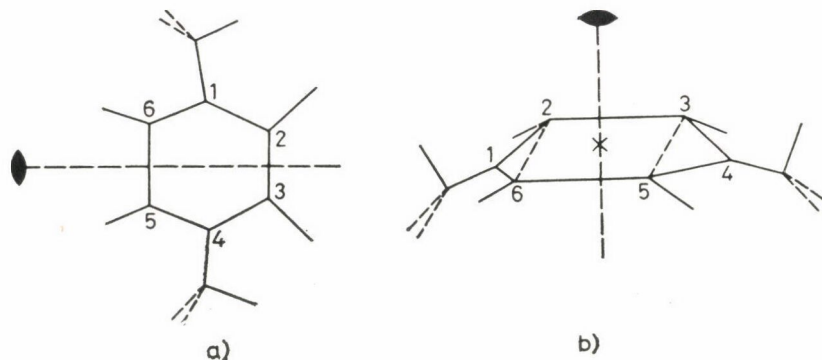
A metilamin molekula látszólag hasonló problémát képez, mint a nitrometán, azzal a különbséggel, hogy ez utóbbi esetben az amincsoport szimmetriatengelyének iránya nem definiált a CN-kötésiránnyal. Ez az NH_2 csoport helyzetének meghatározásához egy további koordinátát igényel ($a_1 = 1$). (Bár egy tengely irányának rögzítéséhez két koordinátára van szükség, itt a második koordináta megadása egyenértékű a metil- és aminocsoport elfordulási szögének megadásával.) A nitrometánnal analóg tárgyalásban: $n = 2 \times 2 - 3 + 1 + [2 + (1 + 2)] = 7$. (A kurzív 1 az aminocsoport tengelyirányának koordinátájára vonatkozik.) Bár ez a megoldás helyes, a probléma mégsem analóg a nitrometánéval. A metilaminban ui. nincs szükség az aminocsoportnak külön belső szimmetriát tulajdonítani, mert a csoport szimmetriája leírható az egész molekula egyetlen szimmetriasíkjával. Ilyen tárgyalás mellett az aminhidrogéneket is hozzávehetjük a molekulavázhoz, és csak a metilcsoportnak tulajdonítunk belső szimmetriát. Az aminhidrogének nem fekszenek a molekula tükörsíkjában, így három független koordinátájuk van: $n = (2 \times 2 + 3) - 3 + 1 + 2 = 7$.

A metilamin esetében is van különbség a fentiekben levezetett független paraméterszám és a különféle szimmetriamegfontolások eredményeképpen adódó teljesen szimmetrikus rezgési szabadsági fokok halmaza között. Érdekesképpen megemlíthetjük, hogy a metilamin permutációs-inverziós molekuláris szimmetriacsoportja ugyancsak a D_{3h} geometriai szimmetriával izomorf.

p-Xilol:

Legszimmetrikusabb helyzetében a molekulának két szimmetriasíkja és ezek metszésvonalában fekvő kétfogású szimmetriatengelye van. Az egyik szimmetriasík föltétlenül merőleges a p-helyzetű C—CH₃ kötésekre. A másik helyzete azonban attól függ, hogy a metilsoportokat hogyan helyeztük el. Ettől függően a másik szimmetriasík lehet *a*) a benzolgyűrű síkja, de lehet *b*) merőleges is a gyűrű síkjára. Ha csupán a metilsoportok belső szimmetriáját vesszük figyelembe, akkor az *a*) esetben a metil-szenek, az 1,4-, a 2,3- és az 5,6-helyzetű szenek, valamint a 2,3- és az 5,6-helyzetű hidrogének egy-egy atomcsoportot képeznek, egyaránt két-két szabadsági fokkal. A metilhidrogéneknek két szabadsági foka van, hasonlóan a nitrometán és metilamin molekulákban levőkhöz. A molekula önkényesen választható koordinátáinak száma, $b = 1$, a belső forgási lehetőségeké, $R = 2$. Eszerint: $n = 6 \times 2 - 1 + 2 + 2 = 15$.

A *b*) esetben a 2,3- és 5,6-helyzetű szenek és hasonlóan az összes gyűrűhidrogének csak egy-egy atomcsoportot képeznek, ezzel szemben nem fekszenek szimmetriasíkban, tehát három szabadsági fokuk van. A független koordináták száma: $n = 2 \times 2 + 2 \times 3 - 1 + 2 + 2 = 13$. Az *a*) és *b*) esetnek megfelelő molekulageometria az 5. ábrán látható.



5. ábra. A p-xilol lehetséges szerkezetei, ha a gyűrűnek mindössze egyetlen kétfogású szimmetriatengelye és két, ezzel párhuzamos tükörsíkja van

Ha azonban figyelembe vesszük magának a gyűrűnek a teljes szimmetriáját, akkor mindkét esethez hozzá kell adni még egy szimmetriasíkot (az *a*) esetben a gyűrűre merőlegeset, melyben a C—CH₃ kötések benne fekszenek, a *b*) esetben a gyűrű síkját), ami két további kétfogású tengelyt és szimmetriacentrumot hoz magával. Ezzel az atomcsoportok száma ugyanannyi, mint a *b*) esetben, de a metilszeneknek és az 1,4-szénatomoknak csak egy, a másik két atomcsoportnak pedig csak két-két szabadsági foka van. Ugyanakkor azonban, a szimmetriacentrum miatt nincs önkényesen választható koordináta: $b = 0$.

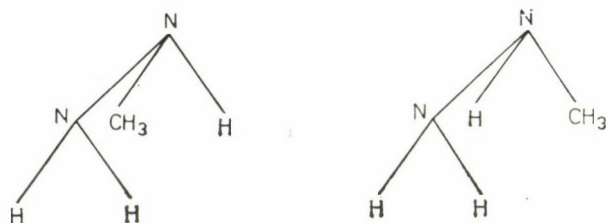
Még egy fontos megjegyzés: „nincs molekulatörzs”, azaz nincs olyan atom, mely ne tartoznék valamilyen belső szimmetriájú csoporthoz: $N_i^* = 0$.

A független paraméterek száma:

$n = 0 + 0 + 2 + (2 \times 1 + 2 \times 2 + 2) = 10$. A tíz geometriai adat: a $C_{ar}-C_{me}$, a C_1-C_2 , a C_2-C_3 , a $C_{ar}-H$ és a $C_{me}-H$ távolság, a $C_6C_1C_2$, az aromás CCH, a metil HCH vegyértékszög és a két metilcsoport elfordulási szöge. CH_3NHNH_2 :

A metilhidrazin molekulának semmilyen szimmetriaeleme sincs. A független paraméterek száma $3N-5$. A belső forgások lehetőségét ez esetben nem kell figyelembe venni, mert a molekulát nem szükséges elhelyezni valamilyen maximális szimmetriájú helyzetben, melyből a forgásra képes csoportok elforoghatnak, minthogy szimmetriaelemek hiányában minden helyzet egyenértékű. Van azonban a molekulában két molekularész, belső szimmetriával, éspedig a metil- és az amino-csoport. A metilcsoportnak háromfogású szimmetriatengelye és három tükörsíkja van. A tengely iránya adott a C-N kötés-iránnyal, de a síkok helyzetét definiálni kell a HCN és CNN síkok által bezárt szöggel, ami még egy független koordinátát igényel ($a_j = 1$). (Ez a többszörös koordináta azonos a metilcsoport elfordulási szögének megadásával, de aszimmetrikus molekulában nem vettünk figyelembe belső forgást.)

Az aminocsoportnak kétfogású szimmetriatengelye és két tükörsíkja van, de a tengely irányának megadásához két további független koordinátára van szükség ($a_j = 2$). (A második koordináta itt is a belső forgás figyelembevételét jelenti.) A belső szimmetriájú molekularészeket leszámítva a molekula-vázat négy atom alkotja, a C és a két N atom és a szekunder amino-csoport hidrogénje. A (4) képlet szerint: $n = 4 \times 3 - 5 + (1 + 2) + (2 + 2) = 14$. (A kurzív 1, ill. 2 a metil-, ill. aminocsoport sík, ill. tengelyirányának koordinátáira vonatkozik.) A 14 geometriai paraméter lehet: a C-H, C-N, N-N, a kétféle N-H atomtávolság (eddig 5), a HCH, CNN, NHH vegyértékszög, az NH irányszöge a CNN síkkal, az NH irány CNN síkban levő vetületének szöge az NN iránnyal (eddig 10), a HNH sík és az NN irány által bezárt szög, továbbá a metil- és az amino-csoport torziós szöge a CNN vázhoz képest. Végül tizennegyedik adatot képvisel az az alternatíva, hogy ha pl. a molekulát s-cisz helyzetben képzeljük el az amino-csoporttal felénk, a metilcsoport bal vagy jobb oldalon helyezkedik-e el (lásd 6. ábrát).



6. ábra. A metilhidrazin molekula kétféle inverz alakja

Összefoglalás

Jelen munka a molekulák egyensúlyi térbeli szerkezetének egyértelmű leírásához szükséges és elégséges geometriai paraméterek számának megállapításával foglalkozik. Az alkalmazott eljárás az atomok helyzeti szabadsági fokaiából indul ki, és a molekulához rögzített koordináta-rendszer és a geometriai szimmetriaelemek kényszerkapcsolatán keresztül veszi figyelembe az atomi szabadsági fokok molekuláris összegének szimmetriaredukcióját. A független geometriai paraméterek számának a közölt eljárás szerinti meghatározását a lehetséges pontcsoportok táblázatos feldolgozása hivatott megkönnyíteni.

A levezetett képletek explicit módon figyelembe veszik a belső forgás, továbbá a sztereo-kémiaiailag megkülönböztethető konfigurációkra vezető inverzió lehetőségét. Ezenkívül a jellegzetes atomcsoportok valódi vagy feltételezett belső szimmetriájának tekintetbe vételére is lehetőséget adnak. Az ajánlott eljárást több példa illusztrálja, merev és nem-merev geometriájú molekulákra egyaránt. Az egyes példák kapcsán vizsgálat tárgyává tesszük a független geometriai paraméterek és a teljesen szimmetrikus normálrezgések számának viszonyát is. Nem-merev molekulák esetében ez a kapcsolat a pontcsoport-szimmetria alapján nem határozott, ezért utalás található a Longuet—Higgins-féle permutációs-inverziós szimmetria alkalmazására is.

Summary

The subject for the present work is the determination of the number of geometrical parameters that are necessary and sufficient for the unequivocal description of the equilibrium spatial structure of molecules. The method used considers first the positional degrees of freedom of the constituent atoms, and the symmetry reduction of the molecular sum of such degrees is achieved through considerations about the constraint relationship between geometrical symmetry elements and the molecule-fixed reference axis-system. The determination of the independent geometrical parameters according to the present procedure is rendered easier by a tabular layout for all possible point groups.

The formulae derived here consider explicitly the possibility of internal rotation, and the inversion leading to stereochemically distinguishable configuration pairs. In addition they provide a way of taking true or assumed internal symmetries into account for characteristic atomic groups within molecules. A number of worked examples clarifies the principles of the present method, both for rigid and non-rigid geometries. In connection with the examples the relationship between the number of independent parameters and the number of totally symmetric vibrations is also studied. For molecules of non-rigid geometry this relationship is not a definite one when studied on the basis of point group symmetry. Therefore occasional hints are made at the application of the Longuet—Higgins permutation-inversion symmetry groups.

IRODALOM

1. LONGUET-HIGGINS, H. C.: *Mol. Physics*, 6, 445 (1963).

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉS

SZULFONMOLEKULÁK SZERKEZETE, III.
AZ SO₂-CSOPORT GEOMETRIAI ÉS REZGÉSI
JELLEMZŐINEK KORRELÁCIÓJA*

HARGITTAI ISTVÁN

a kémiai tudományok doktora

JON BRUNVOLL**

(A Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest)

Érkezett 1978. jún. 2-án

Bevezetés

Egyszerű szulfonmolekulák geometriai és rezgési paraméterei között GILLESPIE és ROBINSON állított fel empirikus összefüggéseket közel másfél évtizeddel ezelőtt [2]. Ezeket az összefüggéseket azóta is kiterjedten alkalmazták (l. például [3, 4]). Már GILLESPIE és ROBINSON megjegyezte azonban [2], hogy nagyon kevés S=O kötéshossz állt rendelkezésükre és az esetek többségében ezek kevésbé pontosak voltak, mint a rezgési frekvenciák. Azt is meg kell még jegyezni, hogy GILLESPIE és ROBINSON [2] az ionos kristályokra és semleges molekulákra, szulfonokra és szulfoxidokra vonatkozó adatokat mind együtt kezelte a közölt összefüggések megállapításában.

Az utóbbi években, a kísérleti adatok mennyiségének növekedésével az empirikus összefüggések iránti érdeklődés tovább nőtt, az adatok megfelelő kritikával történő kiválasztása pedig növeli ezeknek az összefüggéseknek az alkalmazhatóságát. A közelmúltban BELSZKIJ, NAUMOV és NURETGJINOV [5] közölt empirikus összefüggéseket a P—Cl valamint az S—Cl kötésre, LAZAREV, MIRGORODSZKIJ, IGNATYEV és MULDAGALIEV [6] pedig a Si—O, Ge—O, valamint a P—O kötésre vonatkozó geometriai és spektroszkópiai paraméterek között. Mivel a gőzfázisú szulfonok viszonylag nagy sorozatára korszerű geometriai adatok születtek az elmúlt években, időszerű volt újra foglalkozni az SO₂-csoport geometriai és rezgési adatai közötti összefüggésekkel. Munkánkban kizárólag szulfonmolekulák szerepelnek. Az eredmények bemutatása előtt megjegyzéseket fűzünk a felhasznált adatokhoz, ismertetjük az erőállandók számításában alkalmazott elhanyagolásokat és foglalkozunk a S=O szimmetrikus és antiszimmetrikus nyújtási frekvenciák átlagolási módjainak problémájával.

*II. rész [1].

**Vendégkutató 1976/77, állandó munkahelye: Norvég Műszaki Egyetem, Trondheim.

1. táblázat

Szulfonmolekulák SO₂-csoportját jellemző kötéshosszak, kötésszögek, rezgési frekvenciák és erőállandók

Vegyület	Geometriai adatok		Rezgési adatok (cm ⁻¹)							Erőállandók*** (mdin Å ⁻¹)	
	r _g (S=O) (Å)	< O=S=O (°)	Kísérleti*			Átlagok**				(i)	(ii)
			ν _s	ν _{as}	δ	(1)	(2)	(3)	(4)		
SO ₂ F ₂	1,398(2) ^a	125,1(2) ^b	1269	1502	544 ^c	1387	1394	1390	1386	12,081	12,202
SO ₂ Cl ₂	1,405(4) ^d	123,5(10) ^d	1182	1414	560 ^c	1295	1304	1303	1298	10,540	10,680
SO ₂ FBr	1,407 ^e	123,7 ^e	1205	1437	564 ^f	1319	1327	1326	1321	10,927	11,068
SO ₂ FCI	1,408 ^g	123,7(10) ^g	1228	1455	480 ^c	1343	1348	1346	1342	11,329	11,421
CH ₃ OSO ₂ F	1,410(3) ^h	124,4(7) ^h	1235	1465 ^c			1357	1355	1350		11,574
CH ₃ SO ₂ F ⁱ	1,411(3) ⁱ	123,1(15) ⁱ	1223	1415	531 ^j	1320	1327	1322	1319	10,942	11,063
C ₆ H ₅ SO ₂ Cl	1,418(12) ^k	122,5(36) ^k	1186	1377	572 ^l	1279	1289	1285	1282	10,281	10,432
CH ₃ OSO ₂ Cl	1,420(4) ^m	122,2(15) ^m	1192	1404	588 ⁿ	1294	1304	1302	1298	10,520	10,683
(CH ₃) ₂ NSO ₂ Cl	1,422(4) ^o	122,7(23) ^o	1182	1395	572 ^o	1286	1295	1293	1289	10,380	10,530
CH ₃ SO ₂ Cl	1,425(3) ^p	120,8(8) ^p	1173	1378	533 ^q	1273	1281	1280	1276	10,175	10,305
SO ₂	1,432(2) ^r	119,3(10) ^s	1151	1362	518 ^c	1253	1261	1261	1257	9,856	9,980
(CH ₃) ₂ NSO ₂ N(CH ₃) ₂	1,433(10) ^t	120,2 ^u	1150	1335	526 ^o	1240	1248	1246	1243	9,654	9,782
(CH ₃) ₂ SO ₂	1,436(3) ^v	119,7(11) ^v	1165	1343	510 ^w	1252	1260	1257	1254	9,850	9,967
(C ₆ H ₅) ₂ SO ₂	1,439(12) ^x	119,3 ^u	1149	1305	580 ^y	1223	1234	1229	1227	9,393	9,560
(CH ₂) ₂ SO ₂	1,439(6) ^z	121,4(5) ^z	1159	1309	466 ^{aa}	1237	1242	1236	1234	9,608	9,690
(CH ₂ =CH) ₂ SO ₂	1,440(4) ^{bb}	119,2 ^u	1124	1320	550 ^{cc}	1212	1221	1221	1217	9,228	9,376
(CH ₂) ₄ SO ₂	1,45(1) ^{dd}	114,6(30) ^{dd}	1147	1301	567 ^{ee}	1220	1230	1226	1224	9,349	9,507

* ν_s = ν_S(S=O), ν_{as} = ν_{as}(S=O), δ = δ(SO₂). Folyadék-fázisú infravörös spektroszkópiai adatok, kivéve SO₂F₂, SO₂FBr és (CH₂)₂SO₂ — folyadék-fázisú Raman; (CH₃)₂NSO₂Cl — oldatban; SO₂ — gázfázisban.

** (1) és (2) megfelel a szövegbeli (I) kifejezésnek az (i), illetve (ii) oszlop f_r erőállandóinak felhasználásával; (3) és (4) pedig megfelel a szövegbeli (6), illetve (7) kifejezésnek.

*** f_r(S=O), (i) a szövegben ismertetett (i) közelítés szerint, (ii) pedig a szövegben ismertetett (ii) közelítés szerint számítva.

^a [7]; ^b Az elektrondiffrakciós kötéshosszból [7] és a mikrohullámú spektroszkópiai O...O távolságból [8] számítva; ^c [2] nyomán; ^d [9]; ^e [10]; ^f [11]; ^g [12]; ^h [13]; ⁱ [14]; ^j [15]; ^k [16]; ^l [17]; ^m [18]; ⁿ [19]; ^o [20]; ^o [21]; ^p [22]; ^q [23]; ^r [24]; ^s [25]; ^t [26]; ^u r_g(S=O)-ból és az O...O távolságra elfogadott 2,484 Å-ből számítva; ^v [27]; ^w [28]; ^x [29]; ^y [30]; ^z r_g paraméter [31]; ^{aa} [32]; ^{bb} [33]; ^{cc} [34]; ^{dd} [35]; ^{ee} [36].

Geometriai adatok

Csak gőzfázisú molekulákra vonatkozó adatokat használtunk fel; az alkalmazott paramétereket az 1. táblázat mutatja be. A szulfonil-difluorid kötésszögét az elektrondiffrakciós S=O kötéshosszból és a mikrohullámú spektroszkópiái O . . . O távolságból számítottuk ki (vö. [1]). Bár a két módszerrel meghatározott atomtávolságok fizikai tartalma eltérő, a szóbanforgó molekulák, különösen pedig az SO₂-csoportok viszonylag merev rendszerek, ezért az intramolekuláris mozgás következtében eltérő fizikai tartalmú atomtávolságok várhatóan csak kevésbé különböznek egymástól. Elfogadott paramétereket az empirikus összefüggések megállapításában nem vettünk figyelembe. A gyűrűs vegyületekre vonatkozó adatokat a számítások egy részében figyelmen kívül hagytuk. A geometriai adatok részletes tárgyalását a dolgozat I. része [37] tartalmazza.

Rezgési frekvenciák

A felhasznált adatokat az 1. táblázatban gyűjtöttük össze. Főleg folyadék-fázisú anyagok infravörös spektroszkópiái vizsgálatából származnak, hasonlóan a GILLESPIE és ROBINSON [2] által alkalmazott adatokhoz. Sajnos gőzfázisú adat alig fordul elő az irodalomban a szóbanforgó vegyületekre vonatkozóan. A különböző fázisok közötti frekvencia-különbségeket nehéz előre megállapítani. Megfigyelték (lásd pl. [3]), hogy folyadék-fázisban a nyújtási frekvenciák általában kisebbek, a hajlítási frekvenciák pedig nagyobbak, mint gőzfázisban. Az alábbiakban SPOLITI, CHACKALACKAL és STAFFORD [28] adataival illusztráljuk, hogy az előbbi megfigyelés nem általános érvényű.

		Gőz	Folyadék (kondenzált fázis)	Különbség
CH ₃ SO ₂ F	$\nu_{as}(S=O), \text{cm}^{-1}$	1451	1443	8
	$\nu_s(S=O), \text{cm}^{-1}$	1225	1233	- 8
	$\delta(SO_2), \text{cm}^{-1}$	534	543	-10
CH ₃ SO ₂ Cl		1404	1386	18
		1192	1185	7
		543	548	- 5
CH ₃ SO ₂ CH ₃		1355	1343	12
		1162	1165	- 3
		496	510	-14

A különbségek viszonylag kicsik, de valóságosságukat valószínűvé teszi, hogy az eredmények mind ugyanabból a kísérletsorozatból [28] származnak. A dimetil-szulfon fenti adatait érdekes összehasonlítani egy másik vizsgálat eredményeivel, amelyekből az alábbiakban idézünk:

	Infravörös (szilárd fázis)	Raman (oldat)
$\nu_{as}(S=O), \text{cm}^{-1}$	1307	1289
$\nu_s(S=O), \text{cm}^{-1}$	1143	1138
$\delta(SO_2), \text{cm}^{-1}$	504	502

Végül még egy példát mutatunk be BULCKE nyomán [34] a gőz—folyadék adatok eltérésére a divinil-szulfon infravörös spektrumaiban meghatározott frekvenciák esetében:

	Gőz	Folyadék	Különbség
$\nu_{as}(S=O), \text{cm}^{-1}$	1352	1310	-42
$\nu_s(S=O), \text{cm}^{-1}$	1150	1124	-26

A fentiek alapján megállapíthatjuk, hogy a geometriai és rezgési adatok közötti összefüggések jövőbeli pontosításához elsősorban gőzfázisú spektroszkópiai adatok konzisztens sorozatára van szükség.

S=O nyújtási erőállandók

Még ha egy molekula összes rezgési frekvenciája is rendelkezésünkre áll, rendszerint bizonyos közelítésekre van szükség az erőter meghatározásához. A kapott vegyérték-erőállandók bizonyos mértékig függenek az alkalmazott közelítésektől. A tárgyalásunkban szereplő molekulák közül azonban nem mindegyiknek határozták meg az összes rezgési frekvenciáját, ami miatt további egyszerűsítésekre van szükség az erőállandók előállításában.

Az SO_2 -csoportot önálló egységnek tekintettük, amelyre a hajlított konfigurációjú XY_2 -modell jól ismert kifejezéseit (lásd CYVIN könyve [38]) alkalmaztuk.

A hajlított XY_2 -modell G mátrixának elemei a következők:

$$\begin{aligned} G_1(A_1) &= 2\mu_X \cos^2 A + \mu_Y \\ G_{12}(A_1) &= -\sqrt{2} \mu_X \sin 2A \\ G_2(A_1) &= 4 \mu_X \sin^2 A + 2\mu_Y \\ G(B_1) &= 2\mu_X \sin^2 A + \mu_Y \end{aligned}$$

ahol $\mu_X = 1/m_X$; $\mu_Y = 1/m_Y$, m az atomsúly és $2A$ az X—Y—X kötésszög. Az erőállandók pedig

$$\begin{aligned}
 F_1(A_1) &= f_r + f_{rr} \\
 F_{12}(A_1) &= \sqrt{2} f_{r\alpha} \\
 F_2(A_1) &= f_\alpha \\
 F(B_1) &= f_r - f_{rr}
 \end{aligned}$$

Ha a kölcsönhatási erőállandót elhanyagoljuk, akkor $F_1(A_1)$ és $F_2(A_1)$ meghatározható a G mátrix, valamint a kísérleti szimmetrikus $S=O$ nyújtási és $O=S=O$ hajlítási frekvencia segítségével. $F(B_1)$ az antiszimmetrikus $S=O$ nyújtási frekvencia alapján határozható meg

$$F(B_1) = \frac{\lambda_{as}}{G(B_1)}.$$

Végül felírhatjuk, hogy

$$f_r = \frac{1}{2} [F_1(A_1) + F(B_1)].$$

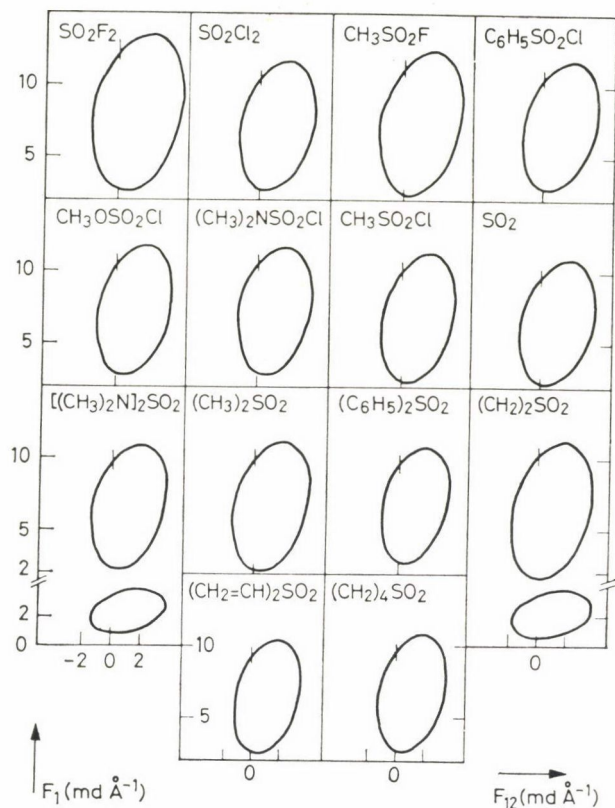
A fentiekben ismertetett eljárást alkalmazva kaptuk az 1. táblázat (i) oszlopának erőállandóit.

További egyszerűsítést jelent, ha $F_{12}(A_1)$ elhanyagolásán túl azt is feltételezzük, hogy $G_{12}(A_1) = 0$. Ez azt jelenti, hogy elhanyagoljuk a szimmetrikus $S=O$ nyújtás és az $O=S=O$ hajlítás közötti kinematikus csatolást. Ekkor kapjuk, hogy

$$F_1(A_1) = \frac{\lambda_s}{G_1(A_1)}$$

és f_r értékét a fentieknek megfelelően, de az új $F_1(A_1)$ -t behelyettesítve határozzuk meg. Ezzel az eljárással kaptuk az 1. táblázat (ii) oszlopának erőállandóit. Láthatjuk, hogy $f_r(S=O)$ 0,08 és 0,17 m $\text{din } \text{\AA}^{-1}$ -gyel megnő $G_{12}(A_1)$ elhanyagolása nyomán. Az SO_2 -csoport és a molekula többi része közötti kinematikus csatolásnak megfelelő G -mátrix elemek elhanyagolása feltehetően hasonló következményekkel jár.

A szulfonil-diklorid esetében a teljes molekulát figyelembe vevő rezgési analízis azt mutatta, hogy a molekula többi részével kapcsolatos erőállandók valamelyes befolyásolják az $S=O$ nyújtáshoz rendelt frekvenciákat. Amikor f_{rr} kivételével minden nem-diagonális vegyérték-erőállandó nulla volt, $f_r = 10,33$ m $\text{din } \text{\AA}^{-1}$ -t kaptunk (szemben a háromatomos modell esetében kapott 10,54 m $\text{din } \text{\AA}^{-1}$ -gyel). Más erőállandó-sorozatot [39] alkalmazva $f_r = 10,52$ m $\text{din } \text{\AA}^{-1}$ -t kaptunk. $R'RSO_2$ -molekulákat tekintve, R' és R hozzájárulása természetesen különböző a G -mátrix elemek, illetve az erőállandók elhanyagolása szempontjából. A szulfonil-dikloridra vonatkozó eredmények mégis nyújtanak bizonyos tájékoztatást az effektusok nagyságáról.



1. ábra. $F_1(A_1)$, mint $F_{12}(A_1)$ függvénye annak a közelítésnek megfelelően, amelyben az SO_2 -csoportot önálló egységnek tekintettük. A $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_2\text{SO}_2$ - és $(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2$ -molekulára $F_2(A_1)$ és látható $F_{12}(A_1)$ függvényeként. Függőleges vonallal megjelöltük az $F_{12}(A_1) = 0$ helyeket

Vizsgáljuk meg végül, hogy milyen hatása van az SO_2 -csoport nyújtási-hajlítási erőállandója, $F_{12}(A_1)$, elhanyagolásának. Az 1. ábra bemutatja $F_1(A_1)$ -t $F_{12}(A_1)$ függvényeként. A kapott ellipszisek alapján megállapíthatjuk, hogy $F_{12}(A_1) = 0$ környezetében $F_{12}(A_1) \pm 0,10$ $\text{mdin } \text{Å}^{-1}$ megváltozása $F_1(A_1)$ értékében $0,10$ – $0,15$ $\text{mdin } \text{Å}^{-1}$ változást okoz. Az $f_r = \frac{1}{2} [F_1(A_1) + F(B_1)]$ kifejezést alkalmazva és feltéve, hogy $F(B_1)$ konstans, f_r változása feleakkora, mint $F_1(A_1)$ változása.

Az S=O nyújtási frekvenciák átlagolásáról

GILLESPIE és ROBINSON [2] a szimmetrikus és antiszimmetrikus nyújtási frekvenciák számtani középértékét használta a különböző empirikus összefüggések felállításában. SZMANT [4] később bírálta ezt az eljárást, mivel sze-

rinte a kétféle nyújtási frekvenciát az SO_2 -csoportozáshoz kapcsolódó ligandumok különbözőképpen befolyásolják. Ennek megfelelően megvizsgáltuk a szimmetrikus és antiszimmetrikus nyújtási frekvenciák korrelációját és a különböző átlagolási módok hatását.

Tekintsük az $\text{S}=\text{O}$ csoportot $\text{X}-\text{Y}$ kétatomos molekulának. Erre a modellre $G = \mu_X + \mu_Y$, az erőállandó pedig $F = f_r$. Adott erőállandó a következőképpen határozza meg a rezgési frekvenciát

$$\lambda = G_{\text{XY}} F$$

és

$$\lambda = 4\pi^2 c^2 \nu^2,$$

vagy

$$\lambda = (\mu_X + \mu_Y) f_r. \quad (1)$$

Az XY_2 -csoportra kapott f_r értékeket felhasználhatjuk az $\text{X}-\text{Y}$ -csoportok rezgési frekvenciájának meghatározására azonos erőállandót feltételezve. $G_{12}(A_1)$ elhanyagolásával az XY_2 -modellben, f_r a következőképpen állítható elő:

$$f_r = \frac{1}{2} [F_1(A_1) + F(B_1)] = \frac{1}{2} \frac{\lambda_s}{G_1(A_1)} + \frac{\lambda_{\text{as}}}{G(B_1)}. \quad (2)$$

f_r ezen kifejezését, valamint a G -mátrix elemeket felhasználva, az (1) egyenlet segítségével kapjuk, hogy

$$\lambda = (\mu_X + \mu_Y) \frac{1}{2} \frac{\lambda_s}{2\mu_X \cos^2 A + \mu_Y} + \frac{\lambda_{\text{as}}}{2\mu_X \sin^2 A + \mu_Y} \quad (3)$$

Majd $\lambda = 4\pi^2 c^2 \nu^2$ behelyettesítésével kapjuk, hogy

$$\nu = \left\{ \frac{1}{2} (\mu_X + \mu_Y) \left[\frac{\nu_s^2}{2\mu_X \cos^2 A + \mu_Y} + \frac{\nu_{\text{as}}^2}{2\mu_X \sin^2 A + \mu_Y} \right] \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

A szulfoncsoport esetében $\mu_Y \approx 2\mu_X$, ha $\text{X} = \text{S}$ és $\text{Y} = \text{O}$. Ezt a (4) egyenletben felhasználva,

$$\nu \approx \frac{1}{2} \left[3 \left(\frac{\nu_s^2}{\cos^2 A + 1} + \frac{\nu_{\text{as}}^2}{\sin^2 A + 1} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

Ha pedig az XY_2 modell $G_{12}(A_1)$ elemét elhanyagoljuk, akkor

$$\begin{aligned} \lambda_s &= G_1(A_1) F_1(A_1) = (f_r + f_{rr}) [2\mu_X \cos^2 A + \mu_Y] \\ \lambda_{\text{as}} &= G(B_1) F(B_1) = (f_r - f_{rr}) [2\mu_X \sin^2 A + \mu_Y]. \end{aligned}$$

Ezután az (1) egyenlet felhasználásával és f_{rr} elhanyagolásával felírhatjuk a következőt,

$$\frac{1}{2}(\lambda_s + \lambda_{as}) = f_r(\mu_X + \mu_Y) = \lambda_{XY}.$$

A frekvenciákra pedig,

$$\nu_{XY} = \left[\frac{1}{2}(\nu_s^2 + \nu_{as}^2) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (6)$$

illetve a még egyszerűbb

$$\nu_{\text{átl}} = \frac{1}{2}(\nu_s + \nu_{as}) \quad (7)$$

kifejezés írható fel. ν_{XY} és $\nu_{\text{átl}}$ között a következő a kapcsolat:

$$\nu_{XY}^2 - \nu_{\text{átl}}^2 = \left[\frac{1}{2}(\nu_{as} - \nu_s) \right]^2. \quad (8)$$

Az (1) kifejezéssel és az 1. táblázat (i) oszlopának erőállandóit felhasználva számított frekvenciák az 1. táblázat (1) oszlopában található. Ugyanennek a táblázatnak (2) oszlopában szereplő frekvenciák kiszámítása az előbbivel azonos módon történt azzal a különbséggel, hogy a felhasznált erőállandók az (ii) oszlopból származtak. Természetesen azonos eredményre jutottunk az (5) kifejezés felhasználásával. Az 1. táblázat (3) oszlopának frekvenciáit a (6) kifejezés szolgáltatta. Végül az 1. táblázat (4) oszlopa tartalmazza a kétféle nyújtási frekvencia számtani középértékét.

Az 1. táblázat (1) és (2) oszlopában feltüntetett frekvenciák eltérése 5 és 11 cm^{-1} között mozog. A (3) oszlop frekvenciái kisebbek, mint a (2) oszlopé, vagy nincs közöttük különbség. A számtani közepek, vagyis a (4) oszlop frekvenciái mind kisebbek a (3) oszlop frekvenciáinál a (8) kifejezésnek megfelelően. Ugyanakkor többségük nagyobb, mint az (1) oszlop megfelelő frekvenciái. Kivételek az SO_2F_2 és $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{F}$ (1 cm^{-1} csökkenés) és a $(\text{CH}_2)_2\text{SO}_2$ (3 cm^{-1} csökkenés). A legnagyobb különbség egyébként 5 cm^{-1} . A legegyszerűbb eljárás, vagyis a számtani közép kiszámítása, tehát kielégítő eredményeket ad, ha összehasonlítjuk azzal a módszerrel, amely az SO_2 -csoportot önálló egységnek tekinti (vö. a nyújtási erőállandók számításával kapcsolatban bemutatott (i) közelítést) és amely az (1) egyenletnek megfelelően a megfelelő nyújtási erőállandókat is felhasználja. A λ -értékek átlagolásával nyert frekvenciák legfeljebb 6 cm^{-1} -el térnek el azokatól az adatoktól, amelyeket az előbb ismertetett módszert kiegészítve $G_{12}(A_1)$ elhanyagolásával kaptunk (vö. a nyújtási erőállandók kiszámításával kapcsolatban bemutatott (ii) közelítést).

Empirikus összefüggések

A geometriai és rezgési paraméterek empirikus összefüggéseit legkisebb négyzetes eljárással [40] állapítottuk meg. A geometriai paramétereket az 1. táblázatban zárójelben feltüntetett bizonytalansággal fordítottan arányos súlyokkal láttuk el. A rezgési adatok egyenlő súllyal szerepeltek. A meghatározott együtthatókat 9 összefüggésre a 2. táblázat tartalmazza. Néhány

2. táblázat

Az $y = A_0 + A_1x + A_2x^2$ kifejezések legkisebb négyzetes módszerrel meghatározott A_0 , A_1 és A_2 konstansai

y	x	A_0	A_1	A_2	Szórás
ν_s	R	79 031,6	-106 631	36 487,8	9,8
ν_s	R	5 404,21	- 2 962,62		12,5
$\lg \nu_s$	$\lg R$	3,612 13	- 3,508 57		11,9 ^a
ν_{as}	R	42 738,9	- 53 962,3	17 500,0	14,0
ν_{as}	R	7 426,24	- 4 241,64		14,5
$\lg \nu_{as}$	$\lg R$	3,800 90	- 4,296 74		14,2 ^a
ν_s	ν_{as}	3 888,88	- 4,481 91	0,001 822 82	11,2
ν_s	ν_{as}	375,297	0,583 985		13,0
$\lg \nu_s$	$\lg \nu_{as}$	0,947 270	0,676 814		13,1 ^a
$\frac{\nu_s}{\nu_{as}}$	2A	- 10,843 8	0,193 229	- 0,000 797 86	0,0079
$\frac{\nu_s}{\nu_{as}}$	2A	1,061 71	- 0,001 724 07		0,0083
$\lg \left(\frac{\nu_s}{\nu_{as}} \right)$	$\lg (2A)$	0,442 553	- 0,245 630		0,0083 ^a
f_r^t	R	1 369,14	- 1 854,11	631,889	0,132
f_r^b	R	95,136 4	- 59,547 7		0,193
$\lg f_r^b$	$\lg R$	6,888 54	- 69,177 9		0,131 ^a
f_f^c	R	1 200,76	- 1 615,04	547,123	0,158
f_f^c	R	97,116 1	- 60,827 3		0,196
$\lg f_f^c$	$\lg R$	2,250 34	- 8,017 43		0,176 ^a
ν^d	R	74 537,8	- 99 527,7	33 763,6	8,4
ν^d	R	6 464,12	- 3 639,05		11,3
$\lg \nu^d$	$\lg R$	3,717 03	- 3,970 72		10,4 ^a
ν^e	R	64 356,1	- 85 096,5	286 559	9,8
ν^e	R	6 551,91	- 3 693,87		14,9
$\lg \nu^e$	$\lg R$	3,726 14	- 4,008 54		10,9 ^c
ν^f	R	61 159,2	- 80 683,0	27 130,3	9,8
ν^f	R	6 432,34	- 3 614,05		11,3
$\lg \nu^f$	$\lg R$	3,713 79	- 3,940 97		10,7

^a Ez a szórás nem $y = \lg z$ -nek, hanem magának z -nek felel meg

^b 1. táblázat, (i) oszlop

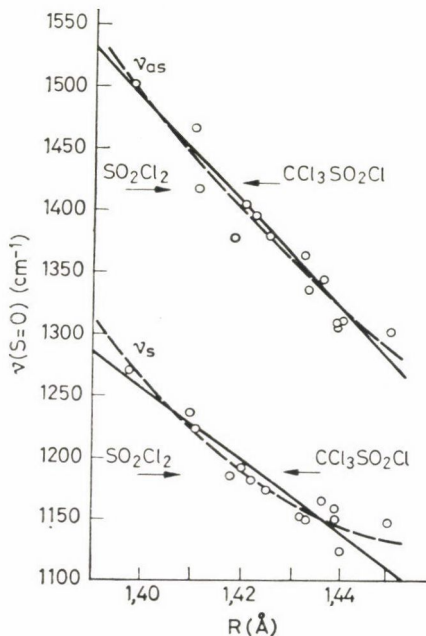
^c 1. táblázat, (ii) oszlop

^d 1. táblázat, (I) oszlop

^e 1. táblázat, (2) oszlop

^f 1. táblázat, (4) oszlop

összefüggést ábrával is illusztrálunk (2—5. ábra). Szerepel lineáris, másodfokú és logaritmikus összefüggés minden esetre. Az összefüggéseket elsősorban a kísérleti adatok által átfogott, egyébként meglehetősen szűk, intervallumban ajánljuk alkalmazásra. Extrapolációra a lineáris összefüggések feltétlenül előnyben részesítendőek a másodfokúakkal szemben.



2. ábra. A szimmetrikus és antiszimmetrikus S=O nyújtási frekvencia az S=O kötéshossz (R) függvényében

- o kísérleti adatok
- lineáris összefüggés (2. táblázat)
- másodfokú összefüggés (2. táblázat)

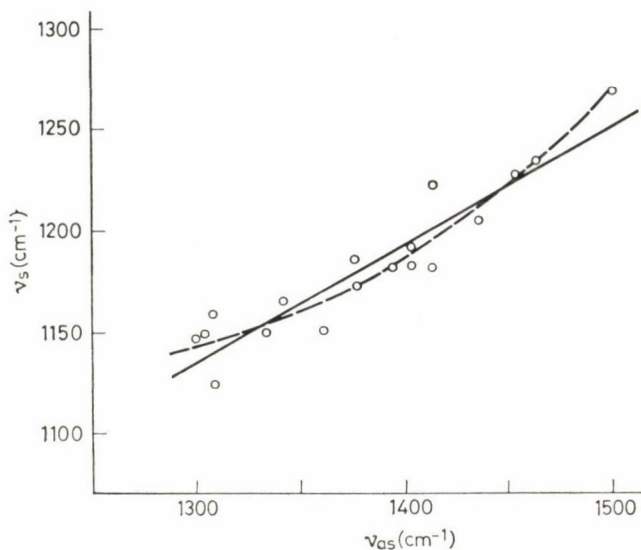
A szulfonil-diklorid és a triklórmetil-szulfonil-klorid nyújtási frekvenciáinak helyét a nyilak jelzik

Korábban [1] már bemutattuk az SO₂-csoport S=O kötéshossza (R) és O=S=O kötésszöge (2A) közötti empirikus összefüggéseket, amelyek közül itt a lineáris kifejezést idézzük

$$2A = 358,37 - 166,52 R.$$

Érdekes, bár nem meglepő, hogy a két paraméter között hasonló összefüggésre jutunk valamilyen harmadik paraméteren keresztül is. Így például a szimmetrikus S=O nyújtási frekvenciákat felhasználva:

$$2A = 342,99 - 155,40 R$$



3. ábra. Az S=O szimmetrikus nyújtási frekvencia, mint az S=O antiszimmetrikus nyújtási frekvencia függvénye
 o kísérleti adatok
 — lineáris összefüggés (2. táblázat)
 --- másodfokú összefüggés (2. táblázat)

az antiszimmetrikus nyújtási frekvenciákat felhasználva

$$2A = 343,37 - 155,52 R$$

és végül az 1. táblázat (i) oszlopának erőállandóit felhasználva

$$2A = 353,66 - 163,24 R.$$

Foglalkozzunk röviden a két nyújtási frekvencia hányadosával az O=S=O kötésszög függvényében. Abban a közelítésben, amelyben az XY_2 modellre $G_{12}(A_1) = 0$, kapjuk a következőt:

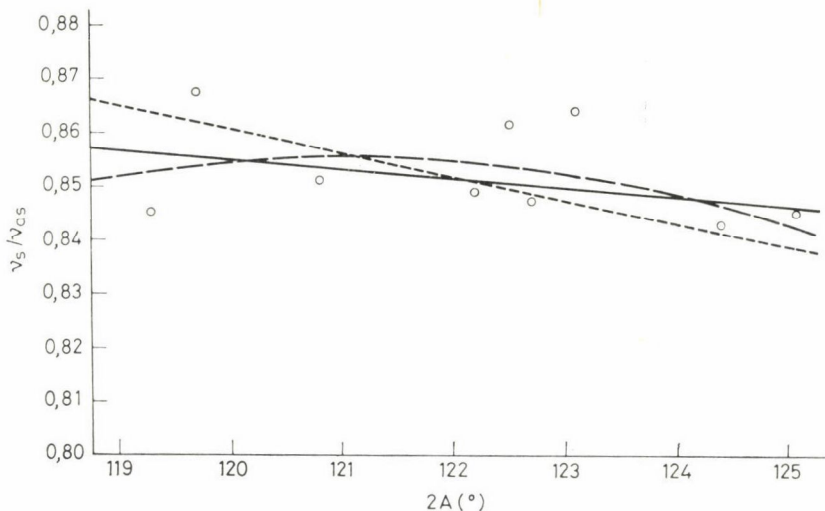
$$\frac{\nu_s}{\nu_{as}} = \left[\frac{G_1(A_1) F_1(A_1)}{G(B_1) F(B_1)} \right]^{\frac{1}{2}}.$$

Behelyettesítve a G -mátrix elemeket és felhasználva, hogy a szulfoncsoportra $\mu_x \approx \frac{1}{2} \mu_y$, kapjuk, hogy

$$\frac{\nu_s}{\nu_{as}} = \left(\frac{\cos^2 A + 1}{\sin^2 A + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{F_1(A_1)}{F(B_1)} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Legkisebb négyzetes eljárással a $\frac{\nu_s}{\nu_{as}} = k \left(\frac{\cos^2 A + 1}{\sin^2 A + 1} \right)^{\frac{1}{2}}$ kifejezésben a k együtt-

hatóra 1,0182 adódott (0,0029 szórással). Ugyanakkor $\left[\frac{F_1(A_1)}{F(B_1)} \right]^{\frac{1}{2}}$ súlyozott átlaga 1,0184 ami tehát kitűnő egyezést jelent. A ν_s/ν_{as} és $2A$ közötti összefüggésnek ezt a formáját is bemutatjuk a 4. ábrán.



4. ábra. A szimmetrikus és antiszimmetrikus S=O nyújtási frekvencia aránya az O=S=O kötésszög ($2A$) függvényében
 — lineáris összefüggés (2. táblázat)
 --- másodfokú összefüggés (2. táblázat)

$$\dots \frac{\nu_s}{\nu_{as}} = 1,018 \left(\frac{\cos^2 A + 1}{\sin^2 A + 1} \right)^{1/2}$$

Megjegyzést fűzünk még a frekvenciák kiszámításának lehetőségéhez az erőállandókból. Mint láttuk az (i) közelítésnek megfelelően az SO_2 -csoportot önálló egységnek tekintjük és $F_{12}(A_1) = 0$,

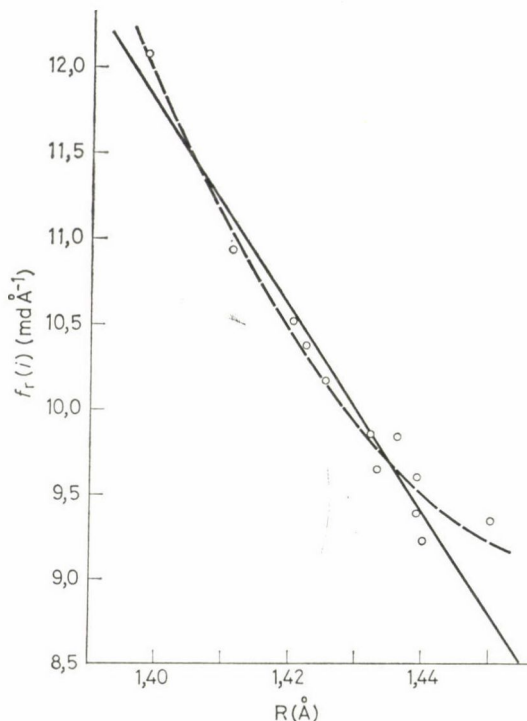
$$f_r(i) = \frac{1}{2} [F_1(A_1) + F(B_1)]$$

és akkor

$$\nu(i) = \frac{1}{2\pi c} [f_r(i) (\mu_S + \mu_O)]^{1/2}.$$

A (ii) közelítésnek megfelelően az előbbihez még $G_{12}(A_1)$ elhanyagolása is járul, és az így kapott erőállandóval előállított frekvencia:

$$\nu(ii) = \frac{1}{2\pi c} [f_r(ii) (\mu_S + \mu_O)]^{1/2}.$$



5. ábra. Az S=O nyújtási erőállandó (vö. 1. táblázat (i) oszlopa), mint az S=O kötэшossz (R) függvénye
 — lineáris összefüggés (2. táblázat)
 --- másodfokú összefüggés (2. táblázat)

Néhány alkalmazás

A 2. ábrán a nyújtási S=O rezgési frekvenciák és az S=O kötэшosszak adatai között bejelöltük a szulfonil-diklorid rezgési frekvenciáit. Ezeknek megfelelően az SO₂Cl₂-molekulában hosszabb S=O kötэш várható, mint az eredetileg közölt (vö. 1. táblázat). A szimmetrikus és antiszimmetrikus nyújtási frekvencia számtani közepe (ν) és az S=O kötэшossz (R) közötti összefüggésnek

$$\lg R = (3,714 - \lg \nu)/3,941 \quad (*)$$

megfelelően 1,420 Å adódik a szulfonil-diklorid S=O kötэшhosszára. A szulfonil-diklorid elektrondiffrakciós vizsgálatában azt tapasztaltuk, hogy $r(\text{S}=\text{O})$ érzékeny a kísérleti háttér meghatározására [9, 41]. A frekvenciák alapján becsült S=O kötэшhosszból az S=O kötэшossz és O=S=O szög (2A) közötti empirikus összefüggést [1]

$$\lg 2A = 2,3797 - 1,929 \lg R \quad (**)$$

felhasználva $121,8^\circ$ -t kapunk. Ez alig tér el a becsült kötэшossz és a szulfonyl-diklorid forgási állandóiból [42] közvetlenül kiszámított $O \dots O$ távolság, $2,485 \text{ \AA}$ [37], alapján a

$$2A = 2 \arcsin \left[\frac{r(O \dots O)}{2R} \right] \quad (***)$$

képlettel kapott $122,1^\circ$ -tól. A szulfonyl-diklorid geometriai paramétereinek kérdését természetesen csak egy a forgási spektroszkópiai adatokat felhasználó elektrondiffrakciós újvizsgálat tisztázhatja, de a rezgési adatokkal való összefüggések felhívják a figyelmet erre a problémára.

A szulfonyl-diklorid paramétereiben jelentkező ellentmondások valószínűleg az összefüggések alkalmazhatóságának határán vannak. Sokkal nagyobb eltérésekről van szó a triklórmetil-szulfonyl-klorid esetében. Ennek a vegyületnek az $S=O$ nyújtási frekvenciái (vö. 2. ábra) [43] alapján (*) és (**) segítségével $1,422 \text{ \AA}$ hosszú $S=O$ kötés és $121,6^\circ$ -os $O=S=O$ kötésszög becsülhető, ami jelentősen eltér a korábban közölt adatoktól (vö. [37]). Érdekes megfigyelni, hogy a szulfonyl-dikloridban és a triklórmetil-szulfonyl-kloridban tehát lényegében azonos $S=O$ kötэшossz várható. Ez teljes összhangban van azzal a korábbi megfigyeléssel [44], amely szerint a klóratom, mint ligandum helyettesítése triklórmetil-csoporttal, alig befolyásolja a központi atom kötés-konfigurációját. Így például azonos $Ge-Cl$ kötэшosszat ($2,113 \text{ \AA}$) találtak a germánium-tetrakloridban [45] és a triklórmetil-triklór-germánban [46]. Ezzel szemben a germánium-tetraklorid metilszármazékaiban a klóratomnak metil-csoporttal történő helyettesítése a többi $Ge-Cl$ kötés hosszát és erősségét jelentősen befolyásolja (vö. [44]).

Mivel a szulfonyl-klorid-fluorid és a szulfonyl-bromid-fluorid mikrohullámú spektroszkópiai szerkezetanalízisében az $S=O$ kötés hosszát feltételezték (vö. 1. táblázat), érdekes megvizsgálni a feltételezések helyességét a rezgési adatokkal való korreláció tükrében. Az SO_2FCl -molekulában $1,408 \text{ \AA}$ -t a szulfonyl-difluorid mikrohullámú spektroszkópiai vizsgálatából [8] származó $r(S=O) = 1,405 \text{ \AA}$ és a szulfonyl-diklorid korábbi elektrondiffrakciós vizsgálatából [41] származó $r(S=O) = 1,409 \text{ \AA}$ közöttiként állapították meg [12]. Szerencsés véletleneknek köszönhetően ez a becsült érték közötté van a szulfonyl-difluorid elektrondiffrakcióval meghatározott $1,398 \text{ \AA}$ [7] és a rezgési adatok alapján a szulfonyl-dikloridra fentebb becsült $1,420 \text{ \AA}$ kötэшossznak is. A (*) kifejezés alapján is $1,408 \text{ \AA}$ becsülhető az SO_2FCl -molekula $S=O$ kötésének hosszára, míg az SO_2FBr -molekulára az eredetileg feltételezettel (vö. 1. táblázat) szemben $1,414 \text{ \AA}$. Az $O=S=O$ kötésszögek pedig a forgási spektrumok alapján pontosan meghatározott $O \dots O$ atomtávolságokat felhasználva (***)-nak megfelelően az előbbi sorrendben $123,8^\circ$, illetve $123,1^\circ$.

A 2. táblázatban közölt összefüggések megállapítása idején még nem álltak rendelkezésre a szulfonyl-klorid-izocianát geometriai paramétere.

Érdekes tehát a kísérletileg meghatározott kötэшosszat [47], $r_g(\text{S}=\text{O}) = 1,417 \pm 0,003 \text{ \AA}$, a közölt nyújtási frekvenciák ($\nu_{\text{as}} 1412 \text{ cm}^{-1}$ és $\nu_s 1182 \text{ cm}^{-1}$) [48] felhasználásával a (*) összefüggésből kiszámított $1,421 \text{ \AA}$ -mel összehasonlítani. Az egyezés kielégítő, az eltérés megfelel annak, amilyen határokon belül a szóbanforgó összefüggések várhatóan alkalmazhatók. Mivel az összefüggések felállítására felhasznált kísérleti adatok által behatárolt tartományon belül vagyunk, alkalmazhatjuk a 2. táblázatban közölt másodfokú összefüggést, amely a szulfonil-klorid-izocianát $\text{S}=\text{O}$ kötэшosszára $1,419 \text{ \AA}$ -t ad, a kísérleti adatokkal tehát még jobb egyezésben.

A tetrahidrotiofén-1,1-dioxid rezgési frekvenciái [36] alapján $r(\text{S}=\text{O})$ és $\angle \text{O}=\text{S}=\text{O}$ a (*), (**) és (***) összefüggés szerint $1,442 \text{ \AA}$ -nek és $118,3$, ill. $118,9^\circ$ -nak becsülhető. A kötэшossz a közölttel jó egyezésben van, és a nagy kísérleti hibát tekintve (vö. [37]) a kötэшszög is, de a becsült érték jobban megfelel a várakozásnak.

A 3. táblázatban irodalomból vett frekvenciák alapján a (*), (**) és (***) összefüggéseket felhasználva előrejelezzük néhány szulfonmolekula $\text{S}=\text{O}$ kötэшosszát, illetve $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ kötэшszögét.

3. táblázat

Kísérletileg meghatározott $\text{S}=\text{O}$ nyújtási frekvenciák (cm^{-1}) és a becsült kötэшhosszak (Å) és kötэшszögek ($^\circ$)

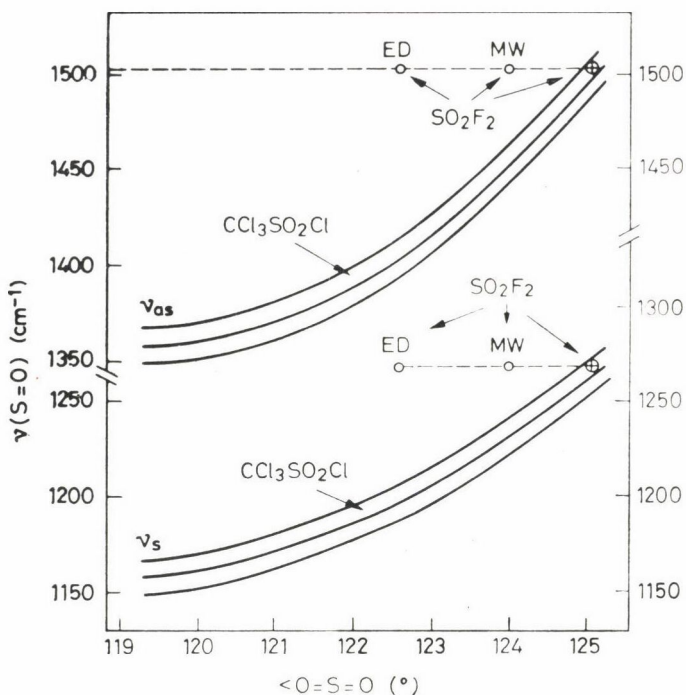
Vegyület	Hivatkozás	Kísérleti frekvenciák		Becsült geometriai paraméterek*		
		ν_{as}	ν_g	$r(\text{S}=\text{O})$	$\angle \text{O}=\text{S}=\text{O}$	
FOSO_2F	[43]	1501	1248	1,400	125,3	125,0
FOOSO_2F	[49]	1500	1252	1,400	125,3	125,0
$\text{CF}_3\text{OOSO}_2\text{F}$	[49]	1490	1250	1,401	125,1	124,9
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$	[43]	1463	1239	1,406	124,2	124,1
FSO_2OH	[50]	1445	1230	1,410	123,6	123,5
$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$	[43]	1439	1239	1,409	123,7	123,6
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{F}$	[51]	1412	1212	1,417	122,4	122,4
ClSO_2OH	[50]	1408	1209	1,418	122,2	122,3
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Br}$	[15]	1391	1178	1,424	121,2	121,4
HOSO_2OH	[50]	1368	1195	1,425	121,1	121,3
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{OCH}_3$	[51]	1365	1187	1,427	120,7	121,0
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH}_2$	[17]	1334	1157	1,435	119,4	119,9
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{NH}_2$	[52]	1315	1145	1,440	118,6	119,2
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	[53]	1312	1139	1,441	118,5	119,1

*Az összefüggéseket lásd a szövegben.

A vinilszulfonil-klorid molekulageometriája már ismert [54], míg rezgési spektrumait, tudomásunk szerint, még nem tanulmányozták. Az $\text{S}=\text{O}$ kötэш hossza, $r_g = 1,421 \pm 0,006 \text{ \AA}$, alapján a 2. táblázat összefüggéseit felhasználva a vinilszulfonil-klorid $\text{S}=\text{O}$ szimmetrikus és antiszimmetrikus nyújtási frek-

venciája 1187 cm^{-1} , illetve 1395 cm^{-1} körül várható. Ebben az esetben az $\text{S}=\text{O}$ kötэшossz meghatározásának hibája nagyobb tényező a becslés hibájában, mint az összefüggés bizonytalansága.

Befejezésül még egyszer érintjük a szulfonil-difluorid molekulageometriájának kérdését. A mikrohullámú spektroszkópiai [8] és az elektrondiffrakciós [7] vizsgálat eltérő $\text{S}=\text{O}$ kötэшosszat és $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ kötэшszöget, pontosabban $\text{O}\dots\text{O}$ atomtávolságot, szolgáltatott (vö. [37]). „A szulfonmolekulák geometriájának kísérleti meghatározása” című fejezetben [37] kifejtett okok miatt az elektrondiffrakciós $\text{S}=\text{O}$ kötэшosszat ($r_g = 1,398 \pm 0,002\text{ \AA}$) és a mikrohullámú spektroszkópiai $\text{O}\dots\text{O}$ távolságot ($r_0 = 2,481 \pm 0,006\text{ \AA}$) részesítjük előnyben. A két adatból $125,1^\circ$ -os $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ kötэшszöget kapunk.* Ez az érték teljes összhangban van a geometriai és rezgési paraméterek közötti összefüggésekkel. A 6. ábrán az $\text{S}=\text{O}$ nyújtási frekvenciák és az $\text{O}=\text{S}=\text{O}$



6. ábra. A szimmetrikus és antiszimmetrikus $\text{S}=\text{O}$ nyújtási frekvencia, mint az $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ kötэшszög ($2A$) függvénye az empirikus összefüggések alapján (a szórásokkal együtt). A szaggatott vonalak a szulfonil-difluorid frekvenciáit jelzik. Az ED-vel és MW-vel jelzett helyek az elektrondiffrakciós, ill. mikrohullámú spektroszkópiai munkában közölt kötэшszögeknek felelnek meg. A bekarikázott kereszt azt a kötэшszöget jelöli, amelyet az elektrondiffrakcióval meghatározott $r_g(\text{S}=\text{O})$ és a mikrohullámú spektroszkópiával meghatározott $r_0(\text{O}\dots\text{O})$ felhasználásával kaptunk. Bejelöltük a triklórmetil-sulfonil-klorid frekvenciáinak helyét is

*A kétféle atomtávolság „kombinálása” természetesen csak olyan mértékben helyes, amennyire a fizikai tartalmuk különbözőségét elhanyagolhatjuk.

kötésszögek korrelációját ábráztoltuk, ebben az esetben a szórásokat is feltüntetve. Az ED és MW jelzésű pontok az elektrondiffrakciós, illetve mikrohullámú spektroszkópiai vizsgálat nyomán kapott kötésszögeket jelzik. Mindkét pont, különösen pedig az elektrondiffrakciós, távol esik a korrelációs görbétől. Hangsúlyozni kell azonban, hogy az elektrondiffrakciós adathoz $1,2^\circ$ bizonytalanságot adtak meg [7]. A fentiekben leírt módon kapott és bekarikázott x-szel jelzett $125,1^\circ$ -os kötésszög viszont feltűnően jól megfelel a várakozásnak! Ugyanezeket a görbét felhasználva a triklórmetil-szulfonil-klorid $O=S=O$ kötésszögét 122 és 123° közöttinek becsülhetjük (vö. [37]).

Összefoglalás

Javított empirikus összefüggéseket közlünk szulfonmolekulák SO_2 -csoportjának geometriai és rezgési paramétereit között. Megjegyzéseket fűzünk az $S=O$ nyújtási erőállandók számításához és az $S=O$ nyújtási frekvenciák különféle átlagolási módjaihoz. Bemutatjuk az empirikus összefüggések néhány alkalmazását, többek között a szulfonil-diklorid, szulfonil-difluorid, triklórmetil-szulfonil-klorid, szulfonil-klorid-izocianát, vinil-szulfonil-klorid példáján.

Summary

Revised empirical relationships between geometric and vibrational parameters of the SO_2 groups of sulphone molecules are presented. The calculation of the $S=O$ stretching force constants and the ways of averaging the $S=O$ stretching frequencies are commented upon. The applications of the empirical relationships are demonstrated, among others, for sulphuryl chloride, sulphuryl fluoride, trichloromethyl sulphonyl chloride, sulphonyl chloride isocyanate, vinyl sulphonyl chloride.

IRODALOM

- HARGITTAI, I.: Kémiai Közlemények 50, 457 (1978) (a dolgozat II. része).
- GILLESPIE, R. J., ROBINSON, E. A.: Can. J. Chem. 41, 2074 (1963).
- BANISTER, A. J., MOORE, L. F., PADLEY, J. S.: Inorganic Sulphur Chemistry (szerk.: NICKLESS, G.). Elsevier, Amsterdam, 1968.
- SZMANT, H. H.: Sulphur in Organic and Inorganic Chemistry (szerk.: SENNING, A.). I. kötet. Dekker, New York, 1971.
- БЕЛСЬКИЙ, В. Е., НАУМОВ, В. А., НУРЕТДИНОВ, И. А.: Докл. АН СССР 275 355 (1974).
- ЛАЗАРЕВ, А. Н., МИРГОРОДСКИЙ, А. П., ИГНАТЕВ, И. С., МУЛДАГАЛИЕВ Х. Х.: Журн. структ. химии 16, 578 (1975).
- HAGEN, K., CROSS, V. R., HEDBERG, K.: J. Mol. Structure 44, 187 (1978).
- LIDE, D. R., MANN, D. E., FRISTROM, R. M.: J. Chem. Phys. 26, 734 (1957).
- HARGITTAI, I.: Acta Chim. Hung. 60, 231 (1969).
- RALEY, J. M., WOLLRAB, J. E., LOVEJOY, L. W.: J. Mol. Spectroscopy, 48, 100 (1973).
- REED, P. R., LOVEJOY, R. W.: Spectrochim. Acta, 24A, 1795 (1968).
- HOLT, C. W., GERRY, M. C. L.: Chem. Phys. Lett. 9, 621 (1971).
- HARGITTAI, I., SEIP, R., NAIR, K. P. R., BRITT, CH. O., BOGGS, J. E., CYVIN, B. N.: J. Mol. Structure 39, 1 (1977).
- HARGITTAI, I., HARGITTAI, M.: J. Mol. Structure, 15, 399 (1973).
- GEISELER, G., NAGEL, B.: J. Mol. Structure, 16, 79 (1973).
- BRUNVOLL, J., HARGITTAI, I.: J. Mol. Structure, 30, 361 (1976).
- UNO, T., MACHIDA, K., HANAI, K.: Spectrochim. Acta, 24A, 1705 (1968).
- HARGITTAI, I., SCHULTZ, GY., KOLONITS, M.: J. Chem. Soc. Dalton Trans, 1299 (1977).
- NAGEL, B., STARK, J., FRUWERT, J., GEISELER, G.: Spectrochim. Acta 32A, 1297 (1976).
- HARGITTAI, I., BRUNVOLL, J.: Acta Chem. Scand. A 30, 634 (1976).
- TÖRÖK, F., PÁLDI, E., DOBOS, S., FOGARASI, G.: Acta Chim. Hung. 63, 417 (1970).

22. HARGITTAI, M., HARGITTAI, I.: *J. Chem. Phys.* **59**, 2513 (1973).
23. CYVIN, S. J., DOBOS, S., HARGITTAI, I., HARGITTAI, M. AUGDAHL, E.: *J. Mol. Structure* **18**, 203 (1973).
24. CLARK, A. H., BEAGLEY, B.: *Trans. Faraday Soc.* **67**, 2216 (1971).
25. MORINO, Y., KIKUCHI, Y., SAITO, S., HIROTA, E., *J. Mol. Spectroscopy* **13**, 95 (1964).
26. HARGITTAI, I., VAJDA, E., SZÖKE, A.: *J. Mol. Structure* **18**, 381 (1973).
27. HARGITTAI, M., HARGITTAI, I.: *J. Mol. Structure* **20**, 283 (1974).
28. SPOLITI, M., CHACKALACKAL, S. M., STAFFORD, F. E.: *J. Amer. Chem. Soc.* **89**, 1092 (1967).
29. ROZSONDAI, B., MOORE, J. H., GREGORY, D. C., HARGITTAI, I.: *J. Mol. Structure* **51**, 69 (1979).
30. NAGEL, B., STEIGER, TH., FRUWERT, J., GEISELER, G.: *Spectrochim. Acta* **31A**, 255 (1975).
31. NAKANO, Y., SAITO, S., MORINO, Y.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **43**, 368 (1970).
32. КУЗЬЯНИЦ, Г. М. АЛЕКСАНЯН, В. Т.: *Журн. структ. химии* **13**, 617 (1972).
33. HARGITTAI, I., ROZSONDAI, B., NAGEL, B., BULCKE, P., ROBINET, G., LABARRE, J.-F.: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 861 (1978).
34. BULCKE, P.: *Diplomarbeit KMU Leipzig*, 1975.
35. НАУМОВ, В. А., СЕМАШКО, В. Н., ШАЙДУЛИН, С. А.: *Журн. структ. химии* **74**, 595 (1973).
36. KATON, J. E., FEAIRHELLER, W. R.: *Spectrochim. Acta*, **21**, 199 (1965).
37. HARGITTAI, I.: *Kémiai Közlemények* **50**, 339 (1978) (a dolgozat I. része).
38. CYVIN, S. J.: *Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes*. Universitetsforlaget, Oslo; Elsevier, Amsterdam, 1968.
39. HARGITTAI, I., CYVIN, S. J.: *Acta Chim. Hung.* **61**, 51 (1969).
40. KUO, S. S.: *Numerical Methods and Computers*. Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1965.
41. HARGITTAI, I.: *Magy Kém. Foly.* **74**, 362 (1968).
42. DUBRULLE A., BOUCHER, D.: *Comptes Rendus Acad. Sci. Paris* **278**, Serie B, 211 (1974).
43. ROBINSON, E. A.: *Can. J. Chem.* **39**, 247 (1961); és az ott közölt hivatkozások.
44. VAJDA, E., HARGITTAI, I.: *Acta Chim. (Budapest)* **91**, 185 (1976).
45. MORINO, Y., NAKAMURA, Y., IJIMA, T.: *J. Chem. Phys.* **32**, 643 (1960).
46. VAJDA, E., HARGITTAI, I., MALTSEV, A. K., NEFEDOV, O. M.: *J. Mol. Structure*, **23**, 417 (1974).
47. BRUNVOLL, J., HARGITTAI, I., SEIP, R.: *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 299 (1978).
48. KANESAKA, I., KAWAI, K.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **43**, 3298 (1970).
49. CARTER, H. A., KIRCHMEIER, R. L., SHREEVE, J. M.: *Inorg. Chem.* **12**, 2237 (1973).
50. BIRCHALL, T., GILLESPIE, R. J.: *Spectrochim. Acta* **22**, 681 (1966).
51. HAM, N. S., HAMBLY, A. N., LABY, R. H.: *Australian J. Chem.* **13**, 443 (1960).
52. HANAI, K., OKUDA, T.: *Spectrochim. Acta* **31A**, 1217 (1975).
53. PRICE, C. C., GILLIS, R. G.: *J. Amer. Chem. Soc.* **75**, 4747; 4750 (1953).
54. BRUNVOLL, J., HARGITTAI, I.: *Acta Chim. (Budapest)*, **94**, 333 (1977).

LOKÁLIS MÓLTÖRT-MODELLEK GŐZ–FOLYADÉK ÉS FOLYADÉK–FOLYADÉK EGYENSÚLYOK SZÁMÍTÁSÁRA, II.*

KEMÉNY SÁNDOR

(Budapesti Műszaki Egyetem Vegyipari Műveletek Tanszék, Budapest)
Érkezett 1978. január 2-án

Előző cikkünkben megadtuk a modellek statisztikus mechanikai meg-
alapozását, e cikkben a lokális móltört- és térfogattört modelleket ismertet-
jük.**

3. Lokális móltört- és térfogattört-modellek

Láttuk, hogy a Guggenheim-elméletben az egyes közelítések az A–B
párok N_{AB} számának megadási módjában különböznek egymástól, vagyis
a molekuláris-mikroszkópikus rendezettség leírásában (order-disorder). Még
az első (kvázikémiai) közelítése is „alulkorrigál”, vagyis nem veszi eléggé
figyelembe a molekulák rendezettségét [22]. A lokális koncentrációkon alapuló
modellek ezt a problémát az eddig leírtaktól gyökeresen különböző módon
oldják meg.

3.1 A Wilson-egyenlet család

A Wilson-egyenlet

WILSON az atermikus elegyekre levezetett Flory–Huggins összefüggés-
ből indult ki [(111) képlet]:

$$G^E = RT \left(x_1 \ln \frac{\Phi'_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\Phi'_2}{x_2} \right), \quad (160)$$

ahol

$$\Phi'_1 = \frac{r_1 x_2}{r_1 x_1 + r_2 x_2}; \quad \Phi'_2 = \frac{r_2 x_2}{r_1 x_1 + r_2 x_2} \quad (161)$$

ABRAMS [23] elnevezésével élve szegmens-törtek. Az eredeti összefüggés
polimer molekulákra vonatkozik, ahol is r világosan értelmezhető. Ugyancsak
megadható r értelme pszeudopolimer molekuláknál is, pl.: benzol-difenil.

* I. rész: Kémiai Közlemények 51, 215.

** Ezen munkában, a szerkezeti egység és a folyamatosság biztosítása érdekében,
a fejezetek számát és az egyenletek sorszámát az I. rész szerint folytatjuk.

Általában olyan különböző méretű molekuláknál, amelyek nem tartoznak e két csoportba, r nehezen értelmezhető és értékének megadása is problematikus.*

A Wilson-féle levezetés PRAUSNITZ [24] által adott interpretációja a következő:

Vegyünk egy biner elegyet, amely 1-es és 2-es típusú molekulákból áll. Azon valószínűségek aránya, hogy egy 1-es típusú molekula körül 2-es molekulát, illetve 1-es molekulát találjunk, az elegy bruttó (átlagos) móltörtjeiből és a Boltzmann-faktorokból Wilson szerint a következőképpen fejezhető ki:

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2}{x_1} \frac{\exp(-\lambda_{21}/RT)}{\exp(-\lambda_{11}/RT)} \quad (162)$$

ahol λ_{21} és λ_{11} a 2-1, illetve 1-1 párok moláris kölcsönhatási energiáját jelölik ($\lambda_{12} = \lambda_{21}$). Analóg módon a centrális 2-es molekula körüli 1-es és 2-es molekulák valószínűségi aránya:

$$\frac{x_{12}}{x_{22}} = \frac{x_1}{x_2} \frac{\exp(-\lambda_{12}/RT)}{\exp(-\lambda_{22}/RT)} \quad (163)$$

Az x_{21} , x_{11} , x_{12} és x_{22} ún. lokális móltörtek, melyekre természetesen igaz, hogy

$$x_{21} + x_{11} = 1, \quad (164)$$

$$x_{12} + x_{22} = 1. \quad (165)$$

Definiáljuk most a lokális térfogattörteket!

$$\xi_{11} = \frac{v_1 x_{11}}{v_1 x_{11} + v_2 x_{21}} \quad (166)$$

A (164) kifejezés behelyettesítése után:

$$\begin{aligned} \xi_{11} &= \frac{x_1 v_1 \exp(-\lambda_{11}/RT)}{x_1 v_1 \exp(-\lambda_{11}/RT) + x_2 v_2 \exp(-\lambda_{21}/RT)} = \\ &= \frac{\Phi_2 \exp(-\lambda_{11}/RT)}{\Phi_1 \exp(-\lambda_{11}/RT) + \Phi_2 \exp(-\lambda_{21}/RT)} = \\ &= \frac{x_1}{x_1 + x_2 \frac{v_2}{v_1} \exp[-(\lambda_{21} - \lambda_{11})/RT]} \quad (167) \end{aligned}$$

*A szigorúan értelmezett szegmens-törtek helyett WILSON a (112) képlettel definiált térfogattörteket használja.

Hasonlóan:

$$\begin{aligned}\xi_{22} &= \frac{x_2 v_2 \exp(-\lambda_{22}/RT)}{x_2 v_2 \exp(-\lambda_{22}/RT) + x_1 v_1 \exp(-\lambda_{12}/RT)} = \\ &= \frac{\Phi_2 \exp(-\lambda_{22}/RT)}{\Phi_2 \exp(-\lambda_{22}/RT) + \Phi_1 \exp(-\lambda_{12}/RT)} = \\ &= \frac{x_2}{x_2 + x_1 \frac{v_1}{v_2} \exp[-(\lambda_{12} - \lambda_{22})/RT]} .\end{aligned}\quad (168)$$

$$\xi_{12} = \frac{x_1 v_1 \exp(-\lambda_{12}/RT)}{x_1 v_1 \exp(-\lambda_{12}/RT) + x_2 v_2 \exp(-\lambda_{22}/RT)} \quad (169)$$

$$\xi_{21} = \frac{x_2 v_2 \exp(-\lambda_{21}/RT)}{x_2 v_2 \exp(-\lambda_{21}/RT) + x_1 v_1 \exp(-\lambda_{11}/RT)} . \quad (170)$$

Természetesen a lokális térfogattörtekre fennáll, hogy

$$\xi_{12} + \xi_{22} = 1, \quad (171)$$

$$\xi_{21} + \xi_{11} = 1. \quad (172)$$

Vezessük be a A_{12} és A_{21} paramétereket a következőképpen:

$$A_{12} = \frac{v_2}{v_1} \exp[-(\lambda_{21} - \lambda_{11})/RT], \quad (173)$$

$$A_{21} = \frac{v_2}{v_1} \exp[-(\lambda_{12} - \lambda_{22})/RT] . \quad (174)$$

Ezekkel a lokális térfogattörtek kifejezései:

$$\xi_{11} = \frac{x_1}{x_1 + x_2 A_{12}}, \quad (175)$$

$$\xi_{22} = \frac{x_2}{x_2 + x_1 A_{21}}, \quad (176)$$

$$\xi_{12} = \frac{x_1 A_{21}}{x_1 A_{21} + x_2}, \quad (177)$$

$$\xi_{21} = \frac{x_2 A_{12}}{x_1 + x_2 A_{12}} . \quad (178)$$

WILSON szerint a ξ_{11} és ξ_{22} lokális térfogattörtek helyettesítendők a Flory—Huggins-egyenletbe [(160) képlet] az elegy átlagos (bruttó) térfogattörtjei (Φ_1 , Φ_2) helyére. Így a következőt kapjuk:

$$\begin{aligned} G^E &= RT \left(x_1 \ln \frac{\xi_{11}}{x_1} + x_2 \ln \frac{\xi_{22}}{x_2} \right) = \\ &= RT [-x_1 \ln (x_1 + A_{12} x_2) - x_2 \ln (x_2 + A_{21} x_1)]. \end{aligned} \quad (179)$$

Megjegyzendő [25], hogy a ξ_{11} és ξ_{22} lokális térfogattörtek összege nem egy, ezért formális behelyettesítésük problematikus.

A (179) egyenletből az aktivitási koefficiensek is megkaphatók:

$$\ln \gamma_1 = -\ln (x_1 + A_{12} x_2) + x_2 \left(\frac{A_{12}}{x_1 + A_{12} x_2} - \frac{A_{21}}{x_2 + A_{21} x_1} \right), \quad (180)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln (x_2 + A_{21} x_1) - x_1 \left(\frac{A_{12}}{x_1 + A_{12} x_2} - \frac{A_{21}}{x_2 + A_{21} x_1} \right). \quad (181)$$

Az eredmények általánosíthatók többkomponensű elegyre:

$$G^E = -RT \sum_i x_i \ln \left(\sum_j x_j A_{ij} \right), \quad (182)$$

ahol

$$A_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp [-(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})/RT], \quad (183)$$

$$\ln \gamma_k = -\ln \left(\sum_j x_j A_{kj} \right) + 1 - \sum_i \frac{x_i A_{ik}}{\sum_j x_j A_{ij}}. \quad (184)$$

A Flory—Huggins-formula olyan molekulák elegyére érvényes, amelyek egymástól csak méreteikben különböznek, s a feltételezés szerint $H^E = 0$ (atermikus elegyek). A Wilson-egyenlet a Flory—Huggins összefüggés fél-empirikus kiterjesztése olyan molekulákra, amelyek nemcsak méretükben, hanem a köztük ható intermolekuláris erőkben is különböznek egymástól. Az is látható, hogy a Wilson-egyenlet a Flory—Huggins összefüggésben szereplő r értékét a következőképpen adja meg:

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{v_1}{v_2} \exp [-(\lambda_{12} - \lambda_{22})/RT] \equiv A_{21} \quad (185)$$

és

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{v_2}{v_1} \exp [-(\lambda_{21} - \lambda_{11})/RT] \equiv A_{12}. \quad (186)$$

A lokális móltört bevezetésével félempirikus (heurisztikus) módon figyelembe vesszük a molekulák rendezettségét, vagyis eltérünk a véletlenszerű elrendeződés feltételezésétől. A levezetésnek két önkényes lépése van:

- a) hogy a Flory—Huggins-egyenletből indul ki,
- b) a lokális móltört, ill. térfogattört definíciója.

Az egyenlet biner páronként két meghatározandó paramétert tartalmaz: $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$ és $(\lambda_{ij} - \lambda_{jj})$; más (pl. terner) kölcsönhatásokat figyelembe vevő paraméterei nincsenek!

A Wilson-egyenlet alkalmazhatóságát sok esetre megvizsgálták [26—29] és azt találták, hogy a korlátlanul elegyedő komponensek biner egyensúlyait a korábban használatos egyenleteknél jobban írja le és jó becslést ad többkomponensű rendszerekre is, kizárólag biner mérési adatok alapján.

Amennyiben a $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$ paramétereket hőmérsékletfüggetlennek tételezzük fel, ahogy az eredeti közlemény is teszi [1], a kiindulási $H^E = 0$ (atermikus elegy) feltételezéstől eltérő eredményt kapunk az elegyítési entalpia-változásra:

$$H^E = -T^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{G^E}{T} \right)}{\partial T} \right]_{P, x} = x_1 \frac{x_2 A_{12}}{x_1 x_1 + x_2 A_{12}} (\lambda_{12} - \lambda_{11}) + x_2 \frac{x_1 A_{21}}{x_2 + x_2 A_{21}} (\lambda_{12} - \lambda_{22}). \quad (187)$$

A (187) egyenlet ORYE [26] szerint hihető, de durva becslést ad az elegyítési entalpiára. HANKS [30] elegyítési hő-adatok alapján gőz—folyadék egyensúlyt számolt, nem túlságosan jó eredménnyel.

Több szerző a Wilson-paramétereket hőmérsékletfüggőnek találta [31—34], ezt figyelembe véve az elegyítési hőre lényegesen jobb becslést kaphatunk [35, 33].

NAGATA és OHTA [32] gőz—folyadék egyensúlyi adatokat extrapoláltak más hőmérsékletre, illetve nyomásra. Hőmérsékletfüggetlen Wilson-konstanstokkal a mért és számított forrponértékek lényegesen eltértek, hőmérsékletfüggő paraméterekkel ezek az eltérések lényegesen, esetenként nagyságrendekkel csökkentek, ugyanez igaz többkomponensű egyensúlyok becslésére is. A hőmérsékletfüggést lineárisnak találták és a következő típusú formulával vették figyelembe:

$$(\lambda_{ij} - \lambda_{ii}) = a + b t. \quad (188)$$

RATKOVICS és munkatársai [34] másféle formulát javasoltak:

$$(\lambda_{ij} - \lambda_{ii}) = A + B \ln T. \quad (189)$$

A Wilson-egyenlet eredeti alakjában nem alkalmas a folyadékfázisban korlátoltan elegyedő rendszerek leírására. Erről meggyőződhetünk, ha a fázis-instabilitás (20) feltételét a (179) egyenletre alkalmazzuk [36]:

$$\frac{\partial^2 G^M}{\partial x_2^2} = \frac{A_{21}^2}{(x_2 + x_1 A_{21})^2} \frac{1}{x_2} + \frac{A_{12}^2}{(x_1 + x_2 A_{12})^2} \frac{1}{x_1} = 0. \quad (190)$$

Látható, hogy a (190) kifejezéssel megadott második derivált értéke a Wilson-paraméterek bármely értékei mellett pozitív, így a feltétel nem teljesülhet.

SCATCHARD és WILSON [37] e hiányosságok kiküszöbölésére azt javasolják, hogy a G^E (179) kifejezését szorozzák be egy c konstanssal:

$$G^E = RT c [-x_1 \ln(x_1 + A_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + A_{21}x_1)]. \quad (191)$$

Ha $c \neq 1$, a háromkonstansos Wilson-egyenlet alkalmas a korlátoltan elegyedő folyadékok leírására. Ezt az egyenletet azonban nem lehet többkomponensű elegyre általánosítani, kivéve ha c értéke minden biner párra azonos. RENON és PRAUSNITZ [36] értelmezése szerint a Guggenheim-modell alapján $c = z/2$. HIRANUMA [38] a tipikus folyadékokra feltételezhető $z = 6 \sim 12$ értékkel számolva rossz eredményeket kapott korlátoltan elegyedő folyadékokra és alkoholoknak apoláros vegyületekkel alkotott elegyre. Számításai szerint z értéke a H-híd kötések erősségétől függ.

Az Orye-egyenlet

ORYE (idézi [26]) a Wilson-féle analógiát továbbfejlesztve a nem atermikus elegyekre kiegészített Flory–Huggins-formulába helyettesítette a Wilson által definiált lokális térfogattörteket és a következő összefüggést kapta:

$$\begin{aligned} G^E &= RT \left(x_1 \ln \frac{\xi_{11}}{x_1} + x_2 \ln \frac{\xi_{22}}{x_2} \right) + \xi_{11} \xi_{22} (2\lambda_{12} - \lambda_{11} - \lambda_{22}) = \\ &= -RT [x_1 \ln(x_1 + x_2 A_{12}) + x_2 \ln(x_2 + x_1 A_{21})] - \\ &\quad - \frac{x_1}{x_1 + x_2 A_{12}} \frac{x_2}{x_2 + x_1 A_{21}} \ln(A_{12} A_{21}). \end{aligned} \quad (192)$$

A (151)-ben szereplő W helyett $(2\lambda_{12} - \lambda_{11} - \lambda_{22})$ látható a képletben, vagyis $\lambda_{ij} = \frac{z}{2} u_{ij} N$.

Ez a kifejezés a kiindulásként szolgáló (151) formulától abban különbözik, hogy $\Phi'_1 \Phi'_2(r_1 x_1 + r_2 x_2)$ helyett csak $\xi_{11} \xi_{22}$ szerepel. Ezt az elhanyagolást viszonylag híg oldatokra BRUIN [25] indokolja, ill. megjegyzi, hogy a levezetés

alapjául a Scatchard-egyenlet (157) szolgált, amely ezt a faktort nem tartalmazza.

Az Orye-egyenlet alkalmas korlátoltan elegyedő folyadékok leírására is. NAGATA és munkatársai [39] szerint erősen nem-ideális elegyekre a Wilson-egyenletnél kevésbé pontos. Az egyenletet cikk formájában nem publikálták, használata tulajdonképpen nem terjedt el.

A Heil-egyenlet

HEIL [40] ugyancsak a nem-atermikus elegyekre kiterjesztett Flory–Huggins-egyenletből kiindulva a következő összefüggést javasolta:

$$G^E = RT \left(x_1 \ln \frac{\xi_{11}}{x_1} + x_2 \ln \frac{\xi_{22}}{x_2} \right) + (\lambda_{21} - \lambda_{11}) x_1 \xi_{21} + (\lambda_{12} - \lambda_{22}) x_2 \xi_{12} . \quad (193)$$

A lokális térfogattörtek (167–170) kifejezéseit behelyettesítve a Heil-egyenlet így alakul [41]:

$$G^E = -RT [x_1 \ln (x_1 + x_2 A_{12}) + x_2 \ln (x_2 + x_1 A_{21})] + x_1 x_2 \left[\frac{(\lambda_{21} - \lambda_{11}) A_{12}}{x_1 + A_{12} x_2} + \frac{(\lambda_{12} - \lambda_{22}) A_{21}}{x_2 + A_{21} x_1} \right] . \quad (194)$$

Az aktivitási koefficiensek kifejezése a következő:

$$\ln \gamma_1 = x_2 \left(\frac{A_{12}}{x_1 + x_2 A_{12}} - \frac{A_{21}}{x_2 + x_1 A_{21}} \right) - \ln (x_1 + x_2 A_{12}) + x_2^2 \left[\frac{\frac{\lambda_{21} - \lambda_{11}}{RT} A_{12}^2}{(x_1 + x_2 A_{12})^2} + \frac{\frac{\lambda_{12} - \lambda_{22}}{RT} A_{21}}{(x_2 + x_1 A_{21})^2} \right] , \quad (195)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1 \left(\frac{A_{21}}{x_2 + x_1 A_{21}} - \frac{A_{12}}{x_1 + x_2 A_{12}} \right) - \ln (x_2 + x_1 A_{21}) + x_1^2 \left[\frac{\frac{\lambda_{12} - \lambda_{22}}{RT} A_{21}^2}{(x_2 + x_1 A_{21})^2} + \frac{\frac{\lambda_{21} - \lambda_{11}}{RT} A_{12}}{(x_1 + x_2 A_{12})^2} \right] \quad (196)$$

A Heil-egyenlet is alkalmas korlátoltan elegyedő folyadékfázisok leírására, de a korlátlanul elegyedő rendszereket a Wilson-egyenletnél kevésbé jól írja le [41].

Az entalpiás Wilson (Bruin)-egyenlet

BRUIN [25, 42] az Orye-egyenletből csak az entalpia-tagot tartja meg, vagyis

$$G^E = - \frac{x_1 x_2 \ln (A_{12} A_{21})}{(x_1 + x_2 A_{12})(x_2 + x_1 A_{21})}. \quad (197)$$

Az aktivitási koefficiensekre:

$$\ln \gamma_1 = - \frac{x_2 \ln (A_{12} A_{21})}{(x_1 + x_2 A_{12})(x_2 + x_1 + x_1 A_{21})} \times \left(1 + x_1 - \frac{x_1}{x_1 + x_2 A_{12}} - \frac{x_1 A_{21}}{x_2 + x_1 A_{21}} \right), \quad (198)$$

$$\ln \gamma_2 = - \frac{x_1 \ln (A_{12} A_{21})}{(x_1 + x_2 A_{12})(x_2 + x_1 A_{21})} \times \left(1 + x_2 - \frac{x_2}{x_2 + x_1 A_{21}} - \frac{x_2 A_{12}}{x_1 + x_2 A_{12}} \right). \quad (199)$$

Az egyenlet alkalmazható korlátoltan elegyedő folyadékokra is.

A Wilson-egyenlet kiegészítése egy harmadik paramétert tartalmazó entalpia-taggal

Az Orye- és a Heil-egyenlethez hasonló módon a Wilson-egyenlet $H^E = 0$ feltételezéssel G^E -re levezetett kifejezéséhez úgy is adhatunk entalpia-tagot, hogy az egy új, harmadik konstans bevezetésével járjon. Nagata és munkatársai [43] a Scatchard—Hildebrand-egyenlethez hasonló taggal egészítik ki a Wilson-egyenletet.

$$G^E = -RT [x_1 \ln (x_1 + A_{12}x_2) + x_2 \ln (x_2 + A_{21}x_1)] + \beta_{12} \Phi_1 \Phi_2 (x_1 v_1 + x_2 v_2), \quad (200)$$

ahol korlátlanul elegyedő rendszerekre

$$\beta_{12} = (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (201)$$

a Hildebrand-féle [13] δ oldhatósági paraméterekből határozható meg. A szerzők tapasztalatai szerint a többkomponensű egyensúly becslésének pontossága nagymértékben függ β megválasztásától. A víz oldhatósági paraméterét nem lehet megadni, ezért az egyenlet használhatósága kétséges.

NAGATA és munkatársai egy másik közleményben [39] a következő kifejezést javasolják:

$$G^E = RT \sum_i x_i \ln \frac{\xi_{ii}}{x_i} + \frac{1}{2} \sum_j \sum_k \beta_{jk} \xi_{jj} \xi_{kk}, \quad (202)$$

ahol

$$\beta_{jj} = \beta_{kk} = 0 \quad \text{és} \quad \beta_{jk} = \beta_{kj}, \quad (203)$$

Kétkomponensű elegyre:

$$G^E = RT \left(x_1 \ln \frac{\xi_{11}}{x_1} + x_2 \ln \frac{\xi_{22}}{x_2} \right) + \beta_{12} \xi_{11} \xi_{22}. \quad (204)$$

A β_{ij} paramétereket Orye-től eltérően, nem hozzák összefüggésbe a λ intermolekuláris potenciális energiákkal, hanem illesztendő paraméterekként kezelik. A szerzők tapasztalatai szerint az egyenlet az NRTL-lel (l. 3.3 pont) legalábbis egyenértékű, de sok esetben jobb is.

NOVÁK és VOŇKA [44] egyenletében az utolsó tag Bx_1x_2 , de feltételezik, hogy a móltörtek helyett inkább a súlytörteket (Bw_1w_2) vagy térfogattörteket ($B\Phi_1\Phi_2$) használva jobb eredmények adódnának.

NITTA és KATAYAMA [45] éppen az utóbbi típusú ($B\Phi_1\Phi_2$) entalpia-tagot javasolják.

NAGATA koncentrációfüggő Wilson-konstansai

NAGATA és munkatársai [46] úgy módosítják a Wilson-egyenletet, hogy a paraméterek már más szerző által [47] is észlelt koncentrációfüggését veszik figyelembe:

$$\lambda_{ij} - \lambda_{ii} = \alpha_{ij} (\lambda_{ij} - \lambda_{ii})^0, \quad (205)$$

ahol

$$\alpha_{ij} = A \frac{x_i}{x_i + x_j} + B \frac{x_j}{x_i + x_j} + \sqrt{AB} \frac{x_i x_j}{(x_i + x_j)^2}. \quad (206)$$

A javasolt egyenlet, annak ellenére, hogy biner páronként két újabb konstans meghatározását igényli, nem ad jobb eredményeket az eredeti Wilson-egyenletnél, egyetlen előnye, hogy alkalmas korlátoltan elegyedő rendszerek leírására is.

HIRANUMA egyenlete

HIRANUMA [48] tulajdonképpen egydimenziós rácsra felépített modell alapján új egyenletet vezet le, melyből G^E és az aktivitási koefficiens kifejezése biner elegyre:

$$G^E = RT [-c_1x_1 \ln (x_1 + A_{12}x_2) - c_2x_2 \ln (x_2 + A_{21}x_1)], \quad (207)$$

$$\ln \gamma_1 = -c_1 \ln (x_1 + A_{12}x_2) + c_1x_1 + c_2x_2 - \frac{c_1x_1}{x_1 + A_{12}x_2} - \frac{c_2x_2A_{21}}{x_2 + A_{21}x_1}. \quad (208)$$

Többkomponensű elegyre pedig:

$$\frac{G^E}{RT} = -\sum_i c_i x_i \ln \left(\sum_j A_{ij} x_j \right), \quad (209)$$

$$\ln \gamma_k = -c_k \ln \left(\sum_i x_i A_{ki} \right) + \sum_i c_i x_i - \sum_i \frac{c_i x_i A_{ik}}{\sum_j x_j A_{ij}}, \quad (210)$$

ahol $c_i = \left(\frac{v_1}{v^\circ} \right)^{1/m}$, v° a kulcs- (legkisebb) molekula móltérfogata, $m \approx 3$.

A közleményben bemutatott példák szerint a javasolt egyenlet az NRTL-egyenletnél (l. 3.3 pont) jobb eredményeket szolgáltat.

TSUBOKA és KATAYAMA egyenlete [49]

Az elegyítési entalpiaváltozásra a következő heurisztikus formulát adják:

$$H^E = x_1 \xi_{21} (\lambda_{21} - \lambda_{11}) + x_2 \xi_{12} (\lambda_{12} - \lambda_{22}). \quad (211)$$

A Gibbs–Helmholtz-törvény felhasználásával a (67) összefüggés szerint, $(G^E)_{1/T=0} = 0$ határfeltétellel, vagyis az $1/T = 0$ határon ideális elegyet feltételezve a következő kifejezést kapják G^E -re

$$\begin{aligned} G^E &= RT \left[x_1 \ln \frac{\xi_{11}}{x_1} + x_2 \ln \frac{\xi_{22}}{x_2} - \left(x_1 \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\Phi_2}{x_2} \right) \right] = \\ &= RT \left[-x_1 \ln (x_1 + x_2 A_{12}) - x_2 \ln (x_2 + x_1 A_{21}) + \right. \\ &\quad \left. + x_1 \ln (x_1 + x_2 \varrho_{12}) + x_2 \ln (x_2 + x_1 \varrho_{21}) \right], \end{aligned} \quad (212)$$

ahol

$$\varrho_{21} = \frac{v_1}{v_2}; \quad \varrho_{12} = \frac{v_2}{v_1}. \quad (213)$$

Az aktivitási koefficiensekre pedig

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= -\ln (x_1 + x_2 A_{12}) + x_2 \left(\frac{A_{12}}{x_1 + x_2 A_{12}} - \frac{A_{21}}{x_2 + x_1 A_{21}} \right) + \\ &\quad + \ln (x_1 + x_2 \varrho_{12}) - x_2 \left(\frac{\varrho_{12}}{x_1 + x_2 \varrho_{12}} - \frac{\varrho_{21}}{x_2 + x_1 \varrho_{21}} \right), \end{aligned} \quad (214)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + x_1 A_{21}) - x_1 \left(\frac{A_{12}}{x_1 + x_2 A_{12}} - \frac{A_{12}}{x_2 + x_1 A_{21}} \right) + \\ + \ln(x_2 + x_1 \varrho_{21}) + x_1 \left(\frac{\varrho_{12}}{x_1 + x_2 \varrho_{12}} - \frac{\varrho_{21}}{x_2 + x_1 \varrho_{21}} \right). \quad (215)$$

3.2 Egyparaméteres Wilson-egyenletek

TASSIOS [50] javaslata szerint a Wilson-egyenletben szereplő λ_{11} és λ_{22} energiák a tiszta komponens-molekulák közötti intermolekuláris hatásokra jellemzők, ezért a tiszta komponensek moláris párolgáshőiből számíthatók:

$$\lambda_{ii} = -\lambda_i^{\text{vap}} = -(\Delta H_i^{\text{vap}} - RT). \quad (216)$$

Az izobár párolgáshőt közvetlen mérési adatok híján a Clausius—Clapeyron-egyenlettel [51] is számíthatjuk:

$$\Delta H_i^{\text{vap}} = RT \frac{d \ln p}{dT}. \quad (217)$$

A tenziófüggvény lehet a következő [4]:

$$\ln p = C_1 + \frac{C_2}{C_3 + T} + C_4 T + C_5 T^2 + C_6 \ln T. \quad (218)$$

TASSIOS számítási tapasztalatai szerint [50] a javasolt egyparaméteres egyenlet a biner gőz—folyadék egyensúlyok leírására valamivel rosszabb a kétparaméteres egyenletnél, de a terner egyensúlyok becslésére lényegében épp olyan jó.

WONG és ECKERT [52] a Wilson-paraméterek eredeti értelmezését megőrzendő, a λ_{ii} energiát a konfigurációs energiával veszik azonosnak, amely a párolgáshőből a reális gáz korrekciós és a ΔPV tag levonásával kapható meg.

$$\lambda_{ii} = -\frac{2}{z} (\Delta H_i^{\text{vap}} - RT). \quad (219)$$

SCHREIBER és ECKERT [53] szerint az egyparaméteres Wilson-egyenlet nagyon nem-ideális rendszerekre ($\gamma^\infty > 10$) kevésbé jó a kétparaméteres változatnál. Ladurelli és munkatársai [54] szerint a λ paramétereket erősen különböző méretű molekulák esetén helyesebb szegmens-interakciós energia-ként felfogni, minthogy a kiindulási Flory—Huggins elméletben is ezt jelentik. Feltéve, hogy az oldószer (1)-molekula v_1/v_2 szegmensből áll, az oldott anyag (2) molekulája pedig egyetlen szegmensből, a λ energiák a következőképpen számíthatók

$$\lambda_{11} = -\frac{2}{z} \frac{v_2}{v_1} (\Delta H_1^{\text{vap}} - RT) \quad (220)$$

az oldószerre, illetve

$$\lambda_{22} = -\frac{2}{z} (\Delta H_2^{\text{vap}} - RT) \quad (221)$$

az oldott anyagra. Vizsgálataik szerint egyenletük jobb az előbbi kettőnél.

HIRANUMA és HONMA [55] a λ_{ii} energia-tagot a (219) képlet szerint határozzák meg, de a Δ_{ij} kiszámításakor a folyadék-móltérfogatok arányát (v_i/v_j) nem veszik figyelembe.

HIRANUMA [56] összehasonlította az egyparaméteres Wilson-egyenletek pontosságát és azt találta, hogy olyan elegyeknél, amelyeknél $\gamma_i^\infty < 10$, Ladurelli [54] és a saját [55] egyenlete jobb a WONG [52], illetve a TASSIOS [50] által javasoltnál; olyan elegyekre pedig, ahol legalább az egyik komponensre $\gamma_i^\infty > 10$, a Hiranuma-modell [55] lényegesen jobb a másik háromnál, és 44 elegyre végzett összehasonlítása szerint a gőz–folyadék egyensúly leírásának pontossága megközelíti az eredeti kétkonstansos Wilson-egyenletét.

3.3 A lokális móltört-elképzelés és a két-folyadék elmélet kombinációja: az NRTL-egyenlet család

Az NRTL-egyenlet

RENON és PRAUSNITZ [41] a két-folyadék elméletet és a lokális móltört elképzelést együttesen alkalmazza. A két hipotetikus folyadék (a kétféle cella) moláris szabadentalpiáját a következőképpen adják meg:

$$G^{(1)} = x_{11}g_{11} + x_{21}g_{21}, \quad (222)$$

$$G^{(2)} = x_{12}g_{12} + x_{22}g_{22}, \quad (223)$$

ahol g_{11} , g_{22} és $g_{12} = g_{21}$ az 1–1, 2–2, illetve 1–2 kölcsönhatások moláris szabadentalpiái.

A tiszta komponensekre

$$G_{\text{tiszta}}^{(1)} = g_{11}, \quad (224)$$

$$G_{\text{tiszta}}^{(2)} = g_{22}. \quad (225)$$

A moláris többlet-szabadentalpia-függvény, figyelembe véve, hogy az elegy a két hipotetikus folyadék ideális elegye:

$$G^E = x_1 G^{(1)} + x_2 G^{(2)} - x_1 G_{\text{tiszta}}^{(1)} - x_2 G_{\text{tiszta}}^{(2)}. \quad (226)$$

Behelyettesítések után a következő adódik:

$$G^E = x_1 x_{21} (g_{21} - g_{11}) + x_2 x_{12} (g_{12} - g_{22}). \quad (227)$$

A lokális móltörtek definíciója a Wilsonétól kissé eltérő:

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2 \exp(-\alpha_{12}g_{21}/RT)}{x_1 \exp(-\alpha_{12}g_{11}/RT)}, \quad (228)$$

$$\frac{x_{12}}{x_{22}} = \frac{x_1 \exp(-\alpha_{12}g_{12}/RT)}{x_2 \exp(-\alpha_{12}g_{22}/RT)}. \quad (229)$$

Az exponensben α_{12} a molekulák nem-véletlen (non-random) orientációját figyelembe vevő paraméter. Ha értéke zérus, a molekulák véletlenszerű elrendezését tételezzük fel, ebben az esetben a lokális móltörtek megegyeznek a bruttó (közönséges) móltörtekkel és G^E -re a reguláris elegyre levezetett (60) képlethez hasonló kifejezést kapunk:

$$G^E = x_1x_2(2g_{12} - g_{11} - g_{22}). \quad (230)$$

A lokális móltörtek definícióját [(228) és (229)] a (227)-be behelyettesítve kapjuk a NRTL (non-random, two-liquid) egyenletet:

$$G^E = x_1x_2 \left[\frac{(g_{21} - g_{11}) G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{(g_{12} - g_{22}) G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right], \quad (231)$$

ahol

$$G_{12} = \exp[-\alpha_{12}(g_{12} - g_{22})/RT], \quad (232)$$

$$G_{21} = \exp[-\alpha_{12}(g_{21} - g_{11})/RT]. \quad (233)$$

A Renon szerinti rövidített írásmóddal:

$$\frac{G^E}{RT} = x_1x_2 \left(\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right), \quad (234)$$

ahol

$$\tau_{21} \equiv (g_{21} - g_{11})/RT, \quad (235)$$

$$\tau_{12} \equiv (g_{12} - g_{22})/RT. \quad (236)$$

Az aktivitási koefficiensek a következőképpen fejezhetők ki:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}^2}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right], \quad (237)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\frac{\tau_{12} G_{12}^2}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right], \quad (238)$$

A G_{21} (ill. G_{12}) paraméter definíciója (indexekben) fordítottja a A_{21} (illetve A_{12}) definíciójának, de a móltérfogatok aránya nem szerepel az előbbiekben.

Megjegyzendő [57], hogy a (222) és (223) képletekkel bevezetett g_{ij} paramétereket nemcsak szabadentalpiának, hanem potenciális energiának is felfoghatjuk, ez legalább olyan jogosnak tűnik, minthogy a molekuláris kölcsönhatások szabadentalpiája nehezen értelmezhető. Ez esetben a kifejezések a G^E helyett a H^E függvényt adják meg (vagy kimondatlanul feltételezzük, hogy $S^E = 0$).

A Wilson-egyenlet levezetésénél, mint láttuk, az atermikus ($H^E = 0$) elegyre érvényes Flory—Huggins-egyenletet alakítják át a lokális térfogattörtek bevezetésével. E lokális térfogattörtekben szerepel a molekulák közötti kölcsönhatás potenciális energiája (λ_{ij}), amely a különböző párokra különböző. Ennek köszönhető az, hogy a Wilson-egyenlet által adott G^E -függvény megfelelő deriválásával $H^E \neq 0$ eredményhez jutunk.

Hasonló gondolatmenetet követhetünk az NRTL-egyenletnél is. A levezetésnél kimondatlanul feltételezik, hogy $S^E = 0$; de a lokális móltört definíciós képletében szereplő α_{ij} paraméter hatására a levezetett (231) G^E -függvény hőmérséklet (T) szerinti deriváltja [S^E ; (17) képlet] nem zérus.

Az α paraméterek megválasztásához RENON [41] a vegyületeket csoportokba sorolja:

I. Az ideálistól nem nagyon eltérő elegyek:

$$\alpha = 0,3; |G^E \max| < 0,35 \text{ RT},$$

Ia) apoláros anyagok elegyei (pl. szénhidrogének és CCl_4 , de a fluorozott szénhidrogének szénhidrogénekkal alkotott elegyei nem tartoznak ide);

Ib) apoláros-poláros nem-asszociálódó folyadékok (pl. n-heptán-metil-etil-eton, benzol-aceton, CCl_4 -nitroetán);

Ic) néhány poláros folyadék (pl. aceton-kloroform, kloroform-dioxán, aceton-metilacetát, etanol-víz).

II. Telített szénhidrogéneknek poláros nem-asszociálódó folyadékokkal alkotott elegyei (pl. n-hexán-aceton, i-oktán-nitroetán) $\alpha = 0,2$.

III. Telített szénhidrogéneknek a homológ perfluor-származékokkal alkotott elegyei $\alpha = 0,4$ (pl. n-hexán-perfluoro-n-hexán).

IV. Erősen ön-asszociálódó komponensek elegyei apoláros anyagokkal $\alpha = 0,47$ (pl. alkohol-szénhidrogén, alkohol- CCl_4).

V. Poláros anyagok elegyei széntetrakloriddal, $\alpha = 0,47$ (pl. acetonitril- CCl_4 , nitrometán- CCl_4).

VI. Víz és poláros nem-asszociálódó komponensek elegyei, $\alpha = 0,3$ (pl. víz-aceton, víz-dioxán).

VII. Víz és erősen asszociálódó anyagok elegyei, $\alpha = 0,47$ (pl. víz-butil-glikol, víz-piridin).

Ezen szabályok szerint választva α_{ij} értékét, az NRTL-egyenlet két-paraméteres egyenletként használható. Több szerző [58, 59] észrevételezte, hogy a Renon-féle szabályok α_{ij} megválasztására ellentmondóak, pl. a nitrometán- CCl_4 elegy más csoportba sorolandó, mint a nitroetán- CCl_4 elegy, ezért helyesebb α_{ij} értékét is a mérési adatokból meghatározni, ha erre lehetőség van [60].

RENON és PRAUSNITZ [41] szerint az α_{ij} paraméter értéke $1/z$, HIRANUMA (idézi [57]) szerint $2/z$. Az NRTL egyenlet alkalmas korlátoltan elegyedő folyadékok és így folyadék–folyadék egyensúlyok leírására is ($\alpha < 0,47$) [41, 61], de KATAYAMA és munkatársai [62] szerint a G^M -függvénynek kettőnél több inflexiója is lehet (mintha több nem-elegyedő terület volna) és az ideálistól szélsőségesen eltérő tulajdonságú rendszerek leírására nem alkalmas [63]. A Wilson-egyenlethez hasonlóan alkalmas biner mérési adatokból számított konstansokkal többkomponensű elegyek egyensúlyának becslésére. Az egyenlet használatának módját és eredményeit részletesen ismerteti Renon könyve [60].

A $(g_{ij} - g_{ii})$ paramétereket lineárisan hőmérsékletfüggőnek találták [41] és erre a Wilson-paraméterekéhez hasonló függvényt adtak.

Az NRTL egyenletből is kaphatunk kifejezést H^E -re [61], vagyis szintén alkalmas elegyítési hő-adatok feldolgozására, vagy ilyenek becslésére.

Az NRTL egyenlet többkomponensű elegyre is kiterjeszhető. A lokális móltört definíciója ekkor

$$\frac{x_{ji}}{x_{ki}} = \frac{x_j \exp(-\alpha_{ij}g_{ji}/RT)}{x_k \exp(-\alpha_{ik}g_{ki}/RT)}. \quad (239)$$

A többlet-szabadentalpia-függvényre és az aktivitási koefficiensekre a következő képletek érvényesek:

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{\sum_i \tau_{ji} G_{ji} x_i}{\sum_i x_i \sum_k G_{ki} x_k} \quad (240)$$

ahol

$$\tau_{ji} = (g_{ji} - g_{ii})/RT, \quad (241)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}), \quad (242)$$

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_l x_l \tau_{lj} G_{lj}}{\sum_k G_{kj} x_k} \right). \quad (243)$$

Az NRTL-egyenletnek is ismeretes az egyparaméteres változata [64]; a g_{ii} paraméterek a tiszta komponensek párolgáshőiből kiszámíthatók.

A LEMF-egyenlet

MARINA és TASSIOS [65] azt találták, hogy az NRTL-egyenlet α paramétere szerint a mért és számított adatok közötti eltérés-négyzetösszeg-függvénynek két lokális minimuma van: egy élesebb minimuma az $\alpha = 0,2:0,5$ intervallumban és egy kevésbé éles, szélesebb minimum $\alpha = -1$ környékén. Ez utóbbi értékkel számolva az eredeti (kétkonstansos, α a táblázat szerint) NRTL-egyenletével összemérhető pontosságú eredményeket nyertek [66]. Az egyenletet Local Effective Mole Fraction (LEMF) — effektív lokális móltört — egyenletnek nevezik.

A javasolt egyenlet alkalmas korlátoltan elegyedő rendszerek — így folyadék—folyadék egyensúlyok — leírására is. Az egyenlet különösen akkor lehet hasznos, ha α nem becsülhető a mérési adatokból, mint pl. kölcsönös oldékonysági, vagy azeotrop adatok feldolgozása esetén.

Morisue egyenlete

MORISUE és munkatársai [57] a Guggenheim-féle, reguláris elegyekre érvényes nulladik közelítésből indulnak ki, amely a moláris többlet-energiára a következőt adja [(62) képlet]:

$$H^E \simeq U^E = x_1 x_2 W = x_1 x_2 [(\lambda_{12} - \lambda_{22}) + (\lambda_{21} - \lambda_{11})], \quad (244)$$

ahol

$$\lambda_{ij} = \frac{z}{2} u_{ji} N$$

(u_{ji} a j -i pár potenciális energiája, N az Avogadro-szám)

(244) a következőképpen is írható:

$$H^E \simeq U^E = x_1 x_2 (\lambda_{12} - \lambda_{22}) + x_1 x_2 (\lambda_{21} - \lambda_{11}). \quad (245)$$

Az első tagban x_2 helyébe x_{22} -t, a második tagban x_1 helyébe x_{11} -et írva és feltételezve, hogy $S^E = 0$, a következő kifejezést kapjuk a többlet-szabadentalpia-függvényre:

$$\begin{aligned} G^E &= RT [x_1 x_{22} (\lambda_{12} - \lambda_{22}) + x_2 x_{11} (\lambda_{21} - \lambda_{11})] = \\ &= x_1 x_2 \left\{ \frac{\lambda_{12} - \lambda_{22}}{x_2 + x_1 \exp [-(\lambda_{12} - \lambda_{22})/RT]} + \right. \\ &\quad \left. + \frac{\lambda_{21} - \lambda_{11}}{x_1 + x_2 \exp [-(\lambda_{21} - \lambda_{11})/RT]} \right\}. \end{aligned} \quad (246)$$

Az aktivitási koefficiensek pedig:

$$\ln \gamma_1 = \left\{ \frac{x_2}{x_2 + x_1 \exp [-(\lambda_{12} - \lambda_{22})/RT]} \right\}^2 \frac{\lambda_{12} - \lambda_{22}}{RT} +$$

$$+ \left\{ \frac{x_2 \exp [-(\lambda_{21} - \lambda_{11})/RT]}{x_1 + x_2 \exp [-(\lambda_{21} - \lambda_{11})/RT]} \right\}^2 \times \\ \times \frac{\lambda_{21} - \lambda_{11}}{RT \exp [-(\lambda_{21} - \lambda_{11})/RT]} . \quad (247)$$

$$\ln \gamma_2 = \left\{ \frac{x_1}{x_1 + x_2 \exp [-(\lambda_{21} - \lambda_{11})/RT]} \right\} \frac{\lambda_{21} - \lambda_{11}}{RT} + \\ + \left\{ \frac{x_1 \exp [-(\lambda_{12} - \lambda_{22})/RT]}{x_2 + x_1 \exp [-(\lambda_{12} - \lambda_{22})/RT]} \right\}^2 \times \\ \times \frac{\lambda_{12} - \lambda_{22}}{RT \exp [-(\lambda_{12} - \lambda_{22})/RT]} . \quad (248)$$

Az egyenlet többkomponensű rendszerekre is kiterjeszhető.

A Palmer–Smith-egyenlet

PALMER és SMITH [67] a lokális móltörtek definíciójában szereplő Boltzmann-faktorban az energia (λ , mint a Wilson-egyenletnél), illetve szabadentalpia (g , mint az NRTL egyenletnél) helyébe az S' konfigurációs entrópiát írják, pl.

$$\frac{x_{12}}{x_{22}} = \frac{x_1}{x_2} \frac{\exp (-S'_{12}/RT)}{\exp (-S'_{22}/RT)} . \quad (249)$$

A konfigurációs entrópia igen érzékeny a molekulák asszociációjára és így a Renon-féle α paraméternél alkalmasabban tükrözi az elrendezés nemvéletlenszerű voltát.

Az entrópia-különbségek a következőképpen is kifejezhetők:

$$S'_{12} - S'_{22} = \frac{\Delta H_{22}^v - \Delta H_{12}^v}{T} - R \ln \left(\frac{P'_{12}}{P'_{22}} \right) , \quad (250)$$

ahol ΔH^v a párolgási entalpiaváltozást, P' a tenziót jelöli, az $-_{12}$ index a kizárólag 1–2 párokból álló folyadéokra vonatkozó érték. Az NRTL egyenletbe bevezetve, hogy

$$G_{12} = \exp [-(S'_{12} - S'_{22})/RT] \quad (251)$$

és

$$G_{21} = \exp [-(S'_{21} - S'_{11})/R] , \quad (252)$$

valamint

$$\tau_{21} = \ln \left(\frac{P'_{21}}{P'_{11}} \right) ; \quad \tau_{12} = \ln \left(\frac{P'_{12}}{P'_{22}} \right) , \quad (253)$$

a biner elegy moláris többlet-szabadentalpiája:

$$G^E = RT x_1 x_2 \left(\frac{G_{21} \tau_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{G_{12} \tau_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right). \quad (254)$$

Az aktivitási koefficiensek pedig

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}^2}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right], \quad (255)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\frac{\tau_{12} G_{12}^2}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right]. \quad (256)$$

Ezen egyenletekben csak két olyan paraméter van, amelyeket az elegy mérési adataiból kell becsülni:

$$P'_{12} = P'_{21} \quad \text{és} \quad \Delta H_{12}^V = \Delta H_{21}^V.$$

Az egyenlet többkomponensű elegyre is kiterjeszthető; alkalmas korlátozottan elegyedő folyadékok leírására is, de NAGATA és GOTOH [68] szerint korlátlanul elegyedő rendszerekre a Wilson-egyenletnél kevésbé jó.

3.4 A lokális térfogat-tört elképzelés és a két-folyadék elmélet kombinációja

BRUIN egyenlete

BRUIN és PRAUSNITZ [64] az NRTL egyenlethez meglehetősen hasonló, de lokális móltörtek helyett lokális térfogattörtekkel operáló egyenletet vezetnek le. A lokális térfogattörtek definíciója Wilsonéval megegyezik. A két-folyadék elméletnek megfelelően kétféle cellát képzelnek el. Az 1. típusú cellában (a centrumban 1-es molekula van) a kapcsolatok száma zq_{12} , így a moláris

$$\text{szabadentalpia erre a cellára } G^{(1)} = zq_{12} \xi_{11} g_{11}^p + zq_{12} \xi_{21} g_{21}^p \quad (257)$$

ahol g_{ij}^p a párok közötti moláris kölcsönhatási energiával arányos mennyiség ($g_{ij}^p = g_{ji}^p$). Bevezetve, hogy

$$g_{11}^{(1)} = zq_{12} g_{11}^p \quad (258)$$

és

$$g_{21}^{(1)} = zq_{12} g_{21}^p, \quad (259)$$

$$G^{(1)} = \xi_{11} g_{11}^{(1)} + \xi_{21} g_{21}^{(1)}. \quad (260)$$

Hasonlóan a 2. típusú cellára

$$G^{(2)} = \xi_{12} g_{12}^{(2)} + \xi_{22} g_{22}^{(2)}. \quad (261)$$

A két hipotetikus folyadék egymással ideális elegyet alkot. Célszerű a móltört szerinti átlagolásnál egy $q_{ij} = \frac{1}{2} q_{ij}$ korrekciós faktort bevezetni, amely amellett, hogy kiküszöböli annak hatását, hogy minden molekulát kétszer számolnánk, a molekulák különböző méretét is figyelembe veszi.

Így az elegy moláris többlet-szabadentalpiája

$$\begin{aligned} \frac{G^E}{RT} &= x_1 q_{12} (g^{(1)} - g_{11}^{(1)}) + x_2 q_{21} (g^{(2)} - g_{22}^{(2)}) = \\ &= x_1 q_{12} \xi_{21} \tau_{21} + x_2 q_{21} \xi_{12} \tau_{12}, \end{aligned} \quad (262)$$

ahol

$$\tau_{21} = \frac{1}{2} (g_{21}^{(1)} - g_{11}^{(1)})/RT, \quad (263)$$

$$\tau_{12} = \frac{1}{2} (g_{12}^{(2)} - g_{22}^{(2)})/RT \quad (264)$$

és

$$\xi_{12} = \frac{v_1 x_1 \exp [-(g_{12}^p - g_{22}^p)/RT]}{v_2 x_2 + v_1 x_1 \exp [-(g_{12}^p - g_{22}^p)/RT]}, \quad (265)$$

$$\xi_{21} = \frac{v_2 x_2 \exp [-(g_{21}^p - g_{11}^p)/RT]}{v_1 x_1 + v_2 x_2 \exp [-(g_{21}^p - g_{11}^p)/RT]} \quad (266)$$

Az aktivitási koefficienseket pedig a következő képletek adják meg:

$$\ln \gamma_1 = q_{12} \xi_{21}^2 \tau_{21} + q_{21} \xi_{12} \frac{x_2}{x_1} (1 - \xi_{12}) \tau_{12}, \quad (267)$$

$$\ln \gamma_2 = q_{21} \xi_{12}^2 \tau_{12} + q_{12} \xi_{21} \frac{x_1}{x_2} (1 - \xi_{21}) \tau_{21}. \quad (268)$$

A q_{ij} faktor a szerzők javaslata szerint

$$\begin{aligned} q_{12} &= \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{1/2}; & q_{21} &= 1, & \text{ha } v_1 > v_2, \\ q_{12} &= 1; & q_{21} &= 1, & \text{ha } v_1 = v_2, \\ q_{12} &= 1; & q_{21} &= \left(\frac{v_2}{v_1}\right)^{1/2}, & \text{ha } v_1 < v_2. \end{aligned} \quad (269)$$

Az egyenletből $v_1 = v_2$ feltételezéssel a kétparaméteres NRTL-egyenlet adódik.

A tiszta komponensekre jellemző g_{ii} paramétereket a párolgáshőkből számolva az egyenlet egyparaméteres változatát kapjuk.

Az UNIQUAC-egyenlet

ABRAMS és PRAUSNITZ [23] a két-folyadék elmélet alapján a rács potenciális energiáját a következőképpen írják fel:

$$E_{\text{rács}} = \frac{z}{2} q_1 N_1 (\xi_{11} u_{11} + \xi_{21} u_{21}) + \frac{z}{2} q_2 N_2 (\xi_{22} u_{22} + \xi_{12} u_{12}). \quad (270)$$

Bevezetve, hogy $\lambda_{ij} = \frac{z}{2} u_{ij} N$, a moláris energiára a következő kifejezés adódik:

$$U = q_1 x_1 (\xi_{11} \lambda_{11} + \xi_{21} \lambda_{21}) + q_2 x_2 (\xi_{12} \lambda_{12} + \xi_{22} \lambda_{22}). \quad (271)$$

Az elegyet alkotó tiszta komponensek energiáját levonva megkapjuk a többlet-energiát:

$$H^E \simeq U^E = q_1 x_1 \xi_{21} (\lambda_{21} - \lambda_{11}) + q_2 x_2 \xi_{12} (\lambda_{12} - \lambda_{22}). \quad (272)$$

A particiók függvény felírásához a rácsenergia (270) kifejezésén kívül a kombinatorikus faktor megadására is szükség van. A 2.3.3 pontban ismertetett Guggenheim-féle [10] gondolatmenethez hasonlóan először a párok közötti kölcsönhatás elhanyagolásával kiszámítják a megkülönböztethető elrendezések számát adott N_{12} értékhez:

$$g^{\square}(N_1, N_2, N_{12}) = \omega_1 \omega_2. \quad (273)$$

A kétféle hipotetikus folyadékra a lokális térfogattörtekkel külön-külön adott N_{12} számhoz tartozó konfigurációk számára a következő formulát használják:

$$\omega_1 = \frac{(q_1 N_1 \xi_{11} + q_2 N_2 \xi_{12})!}{(q_1 N_1 \xi_{11})! (q_1 N_1 \xi_{21})!}, \quad (274)$$

$$\omega_2 = \frac{(q_2 N_2 \xi_{22} + q_1 N_1 \xi_{21})!}{(q_2 N_2 \xi_{22})! (q_2 N_2 \xi_{12})!}. \quad (275)$$

Az így kapott közelítő kombinatorikus faktort egy olyan $h(N_1, N_2)$ korrekciós tényezővel szorozzák meg, hogy a megkülönböztethető konfigurációk összes számára a megfelelő kifejezés adódjék.

Az összes lehetséges megkülönböztethető konfigurációk számát (Σg) pedig a Guggenheim által javasolt (139) képlet helyett STAVERMAN [17] képletével adják meg, amely különböző méretű molekulák atermikus elegyére érvé-

nyes. Az ω_1 és ω_2 faktorokat először a lokális térfogattörtek nulladik közelítés szerinti (a molekulák véletlenszerű elrendezését feltételezve) értékeire

$$\xi_{21}^{(0)} = \xi_{22}^{(0)} = \Theta_2 = \frac{q_2 N_2}{q_1 N_1 + q_2 N_2} \quad (276)$$

és

$$\xi_{11}^{(0)} = \xi_{12}^{(0)} = \Theta_1 = \frac{q_1 N_1}{q_1 N_1 + q_2 N_2} \quad (277)$$

számítják ki (ω_1^0 , ω_2^0), vagyis e közelítésnél a lokális térfogattörtek megegyeznek az elegy átlagos (bruttó) térfogattörtjeivel.

Így fejezik ki a $h(N_1, N_2)$ normalizáló tényezőt, amelyet azután az ω_1 és ω_2 faktorok lokális térfogattörtekkel (276) és (277) szerint kiszámított értékeivel szorozva adódik a kombinatorikus faktor. Megjegyzendő, hogy az így kapott $g = \omega_1 \omega_2 h(N_1, N_2)$ kombinatorikus faktor N_{12} szerinti szummázásával elvileg sem adódik ki a Staverman-formulával megadott összeg, az csak az $\omega_1^0 \omega_2^0 h(N_1, N_2)$ summázásával adódnék. Az ilyen módon kapott particiók függvényből kifejezhető a többlet-szabadentalpia-függvény, melyet két részre bontanak:

$$G^E = G^E \text{ (kombinatorikus)} + G^E \text{ (reziduális)} \quad (278)$$

$$G^E \text{ (kombinatorikus)} =$$

$$RT \left[x_1 \ln \frac{\Phi'_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\Phi'_2}{x_2} + \frac{z}{2} \left(q_1 x_1 \ln \frac{\Theta_1}{\Phi'_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\Theta_2}{\Phi'_2} \right) \right] \quad (279)$$

$$G^E \text{ (reziduális)} = -RT [q_1 x_1 \ln (\Theta_1 + \Theta_2 \tau_{21}) + q_2 x_2 \ln (\Theta_2 + \Theta_1 \tau_{12})], \quad (280)$$

ahol

$$\tau_{21} \equiv \exp [-(\lambda_{21} - \lambda_{11})/RT], \quad (281)$$

$$\tau_{12} \equiv \exp [-(\lambda_{12} - \lambda_{22})/RT]. \quad (282)$$

A kombinatorikus tagokban csak a tiszta komponensek r és q paramétere fordulnak elő, a reziduális tagokban pedig két illesztendő paraméter.

Az aktivitási koefficiensek kifejezése a következő:

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{\Phi'_1}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\Theta_1}{\Phi'_1} + \Phi'_2 \left(l_1 + \frac{r_1}{r_2} l_2 \right) -$$

$$- q_1 \ln (\Theta_1 + \Theta_2 \tau_{21}) + \Theta_2 q_1 \left(\frac{\tau_{21}}{\Theta_1 + \Theta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\Theta_2 + \Theta_1 \tau_{12}} \right), \quad (283)$$

ahol

$$l_1 \equiv \frac{z}{2} (r_1 - q_1) - (r_1 - 1), \quad (284)$$

$$l_2 \equiv \frac{z}{2} (r_2 - q_2) - (r_2 - 1). \quad (285)$$

$\ln \gamma_2$ képletét az indexek megváltoztatásával kaphatjuk meg. A szerzők tapasztalatai szerint a $\ln \gamma$ számszerű értékei meglehetősen érzéketlenek a z koordinációs szám megválasztására (feltéve, hogy z értéke 6 és 12 között van), de a τ_{12} és τ_{21} paraméterek függenek tőle.

Az egyenlet többkomponensű elegyre is kiterjeszthető. Megfelelő egyszerűsítő feltételekkel majdnem minden ismert G^E -egyenlet megkapható az UNIQUAC-egyenletből. Levezették az egyenlet egyparaméteres változatát is.

Az UNIQUAC-modell alkalmas korlátoltan elegyedő folyadékok leírására. A $(\lambda_{ij} - \lambda_{ji})$ paraméterek a szerzők szerint a hőmérséklet lineáris függvényei.

3.5 A lokális koncentrációkon alapuló egyenletek általános levezetése

([23] és [49] nyomán)

Láttuk, hogy a molekulák közötti kölcsönhatási energiáknak és lokális koncentrációjának ismeretében felírhatjuk a rács potenciális energiáját, amelyből a tiszta komponensek energiájának levonásával megkapjuk a többletenergia kifejezését és a $PV^E \simeq 0$ elhanyagolás miatt egyúttal a többletentalpia-függvényt is. A többletentalpia-függvényből viszont szigorú termodinamikai módszerrel — a Gibbs—Helmholtz törvény segítségével — megkaphatjuk a többlet-szabadenergia-függvényt:

$$G^E = T \int_0^{1/T} H^E d\left(\frac{1}{T}\right) + (G^E)_{1/T=0}. \quad (286)$$

A G^E -függvény $1/T = 0$ határon érvényes kifejezésének különböző megválasztásával, illetőleg egyszerűsítő feltevések bevezetésével megkapjuk a lényegesebb ismertett egyenleteket, ez tehát módot ad az egyenletek fizikai szempontok alapján való rendszerezésére.

Induljunk ki a rácsenergia következő kifejezéséből:

$$E_{\text{rács}} = N_{11}u_{11} + N_{22}u_{22} + N_{12}u_{12}, \quad (287)$$

ahol u_{ij} az i és j molekula egy-egy szegmense közötti kölcsönhatás átlagos energiája, N_{ij} pedig az ilyen kapcsolatok száma.

A lokális koncentráción alapuló modellek az eredeti Guggenheim-elmélettől az N_{12} párok számának megadásában, vagyis a molekuláris (mikroszkópikus) rendezettség leírásában különböznek, ugyanis éppen a molekulák rendezettségét fejezik ki a lokális koncentrációkkal. Kimondva (pl. NRTL), vagy kimondatlanul (pl. Wilson) kétféle cellát tételeznek fel, vagyis a kétfolyadék elméletet használják.

Míthogy egy 1-es típusú molekulának z_1 legközelebbi szomszédos rácspontja van, az 1–1 szegmenspárok száma

$$N_{11} = \frac{z}{2} N_1 q_1 \xi_{11}, \quad (288)$$

ahol ξ_{11} az 1-es molekulák lokális szegmens-törtje („lokális szegmens-móltörtje”) a centrális 1-es molekula körül, vagyis az 1-es típusú cellában (hipotetikus folyadékban).

Hasonlóan a 2–2 szegmenspárok száma

$$N_{22} = \frac{z}{2} N_2 q_2 \xi_{22}. \quad (289)$$

Az 1-es típusú hipotetikus folyadékban (a centrális molekula 1-es) az 1–2 párok száma:

$$N_{12}^{(1)} = \frac{z}{2} N_1 q_1 \xi_{21}, \quad (290)$$

a 2-es típusú hipotetikus folyadékban pedig

$$N_{12}^{(2)} = \frac{z}{2} N_2 q_2 \xi_{12}. \quad (291)$$

Természetesen az összes párok számára $\frac{z}{2} (N_1 q_1 + N_2 q_2)$ adódik, ugyanúgy, mint a Guggenheim-elméletben.

A rács potenciális energiája

$$E_{\text{rács}} = \frac{z}{2} N_1 q_1 (\xi_{11} u_{11} + \xi_{21} u_{21}) + \frac{z}{2} N_2 q_2 (\xi_{12} u_{12} + \xi_{22} u_{22}). \quad (292)$$

A tiszta komponensek potenciális energiája

$$E_1^0 = \frac{z}{2} N_1 q_1 u_{11}; \quad E_2^0 = \frac{z}{2} N_2 q_2 u_{22}. \quad (293)$$

A belső energia egyéb komponenseit az elegyben és a tiszta folyadékokban azonosnak feltételezve, ha az elegy potenciális energiájából levonjuk a tiszta komponensekét, éppen a többlet-energia függvényt kapjuk:

$$u^E = \frac{z}{2} N_1 q_1 \xi_{21} (u_{21} - u_{11}) + \frac{z}{2} N_2 q_2 \xi_{12} (u_{12} - u_{22}). \quad (294)$$

Vonatkoztatassuk a kifejezést egy mól elegyre, és vezessük be, hogy $\lambda_{ij} \equiv \frac{z}{2} N u_{ij}$, ekkor

$$H^E \simeq U^E = x_1 \xi_{21} q_1 (\lambda_{21} - \lambda_{11}) + x_2 \xi_{12} q_2 (\lambda_{12} - \lambda_{22}), \quad (295)$$

A lokális szegmens-tört definíciója a következő:

$$\frac{\xi_{ji}}{\xi_{ki}} = \frac{\Phi'_j \exp(-\lambda_{ji}/RT)}{\Phi'_k \exp(-\lambda_{ki}/RT)}, \quad (296)$$

ahol

$$\Phi'_j = \frac{r_j x_j}{\sum_k r_k x_k} \quad (297)$$

az átlagos („bruttó”) szegmens-tört (a szegmensek „móltörtje”).

Biner elegyre

$$\xi_{21} = \frac{\Phi'_2 \exp[-(\lambda_{21} - \lambda_{11})/RT]}{\Phi'_1 + \Phi'_2 \exp[-(\lambda_{21} - \lambda_{11})/RT]}, \quad (298)$$

$$\xi_{12} = \frac{\Phi'_1 \exp[-(\lambda_{12} - \lambda_{22})/RT]}{\Phi'_2 + \Phi'_1 \exp[-(\lambda_{12} - \lambda_{22})/RT]}, \quad (299)$$

ahol

$$\Phi'_1 = \frac{r_1 x_1}{r_1 x_1 + r_2 x_2}, \quad (300)$$

$$\Phi'_2 = \frac{r_2 x_2}{r_1 x_1 + r_2 x_2}. \quad (301)$$

A (286) képletbe helyettesítve

$$G^E = T \left[x_1 q_1 (\lambda_{21} - \lambda_{11}) \int_0^{1/T} \xi_{21} d\left(\frac{1}{T}\right) + \right. \\ \left. + x_2 q_2 (\lambda_{12} - \lambda_{22}) \int_0^{1/T} \xi_{12} d\left(\frac{1}{T}\right) \right] + (G^E)_{1/T=0}. \quad (302)$$

A kijelölt integrálást elvégezve a következőt kapjuk:

$$G^E = -RT \{ x_1 q_1 \ln(\Phi'_1 + \Phi'_2 \exp[-(\lambda_{21} - \lambda_{11})/RT]) + \\ + x_2 q_2 (\ln \Phi'_2 + \Phi'_1 \exp[-(\lambda_{12} - \lambda_{22})/RT]) \} + (G^E)_{1/T=0}. \quad (303)$$

Vizsgáljuk meg, hogy különböző helyettesítésekkel, illetve határfeltételekkel milyen egyenletekhez jutunk:

1. Határfeltételül GUGGENHEIM atomikus elegyre levezetett G^E -képletét (108) használva az UNIQUAC-egyenlethez (278)–(282) jutunk.

2. Legyen

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{v_1}{v_2},$$

így

$$\Phi'_1 = \frac{v_1 x_1}{v_1 x_1 + v_2 x_2} = \Phi_1; \quad \Phi'_2 = \frac{v_2 x_2}{v_1 x_1 + v_2 x_2} = \Phi_2, \quad (304)$$

$$\xi_{12} = \frac{x_1 v_1 \exp [-(\lambda_{12} - \lambda_{22})/RT]}{x_2 v_2 + x_1 v_1 \exp [-(\lambda_{12} - \lambda_{22})/RT]}, \quad (305)$$

$$\xi_{21} = \frac{x_2 v_2 \exp [-(\lambda_{21} - \lambda_{11})/RT]}{x_1 v_1 + x_2 v_2 \exp [-(\lambda_{21} - \lambda_{11})/RT]}. \quad (306)$$

A lokális szegmens-törtek a WILSON által definiált lokális térfogattörtekkel egyeznek meg. A többlet-szabadentalpia-függvény

$$G^E = -RT [x_1 q_1 \ln (x_1 + x_2 A_{12}) + x_2 q_2 \ln (x_2 + x_1 A_{21}) - x_1 q_1 \ln (x_1 + \varrho_{12} x_2) - x_2 q_2 \ln (x_2 + \varrho_{21} x_1)]. \quad (307)$$

a) $(G^E)_{1/T=0} = 0$ határfeltétellel és $q_1 = q_2 = 1$ helyettesítéssel TSUBOKA és KATAYAMA egyenletét kapjuk [(212) képlet].

$$b) \quad (G^E)_{1/T=0} = RT \left(x_1 \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\Phi_2}{x_2} \right) - RT [x_1 \ln (x_1 + x_2 \varrho_{12}) + x_2 \ln (x_2 + x_1 \varrho_{21})] \quad (308)$$

[Flory–Huggins-képlet (111)] határfeltétellel és $q_1 = q_2 = 1$ helyettesítéssel a kétkonstansos Wilson-egyenlet adódik.

c) Ugyanezzel a határfeltétellel, de $q_1 = q_2 = c \neq 1$ helyettesítéssel a háromkonstansos Wilson-egyenletet kapjuk.

d) Az előbbi határfeltétellel, de $q_1 = c_1$ és $q_2 = c_2 (c_1 = \left(\frac{v_1}{v_0}\right)^{1/m})$ helyettesítéssel) HIRANUMA egyenletét kapjuk [(207) képlet].

$$e) \quad (G^E)_{1/T=0} = RT \left(x_1 \ln \frac{\Phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\Phi_2}{x_2} \right) + A \Phi_1 \Phi_2 \text{ határfeltétellel és}$$

$q_1 = q_2 = 1$ helyettesítéssel NAGATA, NOVÁK és VOŇKA, NITTA és KATAYAMA egyenletét kapjuk, kis önkényes módosítással pedig ORYE és HEIL egyenlete is kiadódik.

Az NRTL-, a LEMF- és a Bruin-egyenlet ezzel a módszerrel nem kapható meg. Ha azonban az említett egyenletekben a g_{ij} paramétereket nem szabadentalpiaként, hanem energiaként interpretáljuk, látható, hogy kiindulásuk a (295) analogonja. Nevezetesen a NRTL- és a LEMF-egyenlethez $q_1 = q_2 = 1$ és a ξ_{ij} lokális térfogattört helyett az x_{ij} lokális móltört helyettesítendő, és a lokális móltörteket megfelelően kell definiálni. A Bruin-egyenlet [(262) képlet] a (295)-től a q_{12} és q_{21} értelmezésében és egy $\frac{1}{2}$ -es szorzóban különbözik.

3.6 Az ismertett modellek kritikája

A paraméterek nem függetlenek egymástól

HÁLA [69] kimutatta, hogy a többkomponensű elegyek leírásánál a Wilson-, illetve a NRTL-egyenlet paraméterei közül nem mindegyik határozható meg függetlenül. Például egy terner rendszerre a Wilson-egyenlet hat paramétert tartalmaz:

$$\begin{array}{ccc} (\lambda_{12} - \lambda_{11}) & (\lambda_{13} - \lambda_{11}) & (\lambda_{23} - \lambda_{22}) \\ (\lambda_{12} - \lambda_{22}) & (\lambda_{13} - \lambda_{33}) & (\lambda_{23} - \lambda_{33}). \end{array}$$

Ezek között algebrai összefüggés érvényes:

$$\begin{aligned} (\lambda_{12} - \lambda_{11}) - (\lambda_{12} - \lambda_{22}) &= (\lambda_{13} - \lambda_{11}) - (\lambda_{13} - \lambda_{33}) - \\ &- [(\lambda_{23} - \lambda_{22}) - (\lambda_{23} - \lambda_{33})]. \end{aligned} \quad (309)$$

Ugyanez kimutatható az NRTL-egyenlet ($g_{ij} - g_{ii}$) paramétereire is. Többkomponensű elegy esetén a (309)-hez hasonló megkötő egyenletek száma $\frac{1}{2}m(m-3) + 1$, ahol m a komponensek száma. Ezért többkomponensű elegyek egyensúlyának becsléséhez a biner mérési adatokból az egyenletek paramétereit [$(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$, illetve $(g_{ij} - g_{ii})$] a megkötő egyenletek figyelembevételével kell meghatározni, ez számítástechnikailag nem könnyű feladat, ráadásul egy biner mérési adatsorból nem lehet minden, a binert tartalmazó többkomponensű rendszerre érvényes Wilson-, illetve NRTL-paramétereket nyerni, hanem a rendszert felépítő komponensek minden biner elegyének egyensúlyi adatait együttesen kell feldolgozni.

Amennyiben a $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$, illetve $(g_{ij} - g_{ii})$ paraméterek fizikai értelméről nem veszünk tudomást, „elfeledkezünk” arról, hogy két kölcsönhatási energia különbségét jelentik, a paraméterek között nem kell felírunk (309) típusú összefüggéseket, ezzel viszont a modell fizikai interpretációjáról le kell mondjunk és tisztán empirikus formulaként kell felfognunk.

Az egyparaméteres (pl. BRUIN, TASSIOS stb.) egyenletekre természetesen nem érvényesek a (309) típusú megkötések [70], minthogy a λ_{ij} , illetve a g_{ij} energia-tagokat a tiszta komponensek adataiból határozzuk meg és a modellek illesztendő paraméterei a λ_{ij} , illetve g_{ij} energiák. Ugyanezt mondhatjuk a Palmer—Smith-egyenletről is [(251)—(256) képlet].

FLEMR észrevétele

FLEMR [71] szerint a lokális móltörtök definíciója nem konzisztens a modellel. Ez a következőképpen látható be: egy biner elegyben az 1–2 párok száma a kétféle hipotetikus folyadéokban azonos kell legyen, minthogy a két hipotetikus folyadékot ugyanazon molekulák (N_1 db 1-es, N_2 db 2-es) építik fel:

$$N_1 x_{21} = N_2 x_{12}, \quad (310)$$

vagy egy mól elegyre

$$x_1 x_{21} = x_2 x_{12}. \quad (311)$$

Megmutatjuk, hogy ez a „megmaradási egyenlet” nem teljesül. A lokális móltörtök Wilson-féle definíciója szerint

$$\frac{x_{12}}{x_{11}} = \frac{x_{12}}{1 - x_{12}} = \frac{x_1}{x_2} \exp [-(\lambda_{12} - \lambda_{22})/RT] \quad (312)$$

és

$$\frac{x_{21}}{x_{11}} = \frac{x_2}{x_1} \exp [-(\lambda_{12} - \lambda_{11})/RT]. \quad (313)$$

Fejezzük ki a két egyenletből x_{12} -t, illetve x_{21} -et:

$$x_{12} = \frac{x_1 \exp [-(\lambda_{12} - \lambda_{22})/RT]}{x_2 + x_1 \exp [-(\lambda_{12} - \lambda_{22})/RT]}, \quad (314)$$

$$x_{21} = \frac{x_2 \exp [-(\lambda_{12} - \lambda_{11})/RT]}{x_1 + x_2 \exp [-(\lambda_{12} - \lambda_{11})/RT]}. \quad (315)$$

A (311) egyenletből következne, hogy

$$\frac{x_2 x_1 \exp [-(\lambda_{12} - \lambda_{22})/RT]}{x_2 + x_1 \exp [-(\lambda_{12} - \lambda_{22})/RT]} = \frac{x_1 x_2 \exp [-(\lambda_{12} - \lambda_{11})/RT]}{x_1 + x_2 \exp [-(\lambda_{12} - \lambda_{11})/RT]}, \quad (316)$$

márpedig ez nem igaz. Ezért a lokális koncentráció-modelleken alapuló egyenleteket FLEMR [71] szerint nem félempirikus, hanem teljesen empirikus egyenletekként kell kezelnünk.

FLEMR megjegyzéseit alátámasztja, hogy a Wilson (és a hasonló) egyenletek mérési adatokból meghatározott paraméterei erősen korreláltak, vagyis a paraméterek egymással összefüggnek [71].

4. A Guggenheim-elmélet más irányú továbbfejlesztései

4.1 BARKER levezetése [19, 73] heterogén molekulákra

A lokális móltört-modellekben használt λ_{ji} energia-paraméter a j molekula egy szegmense és az i molekula egy szegmense által alkotott pár átlagos energiája (egy mól elegyre). Az átlagolás úgy értendő, hogy pl. az i molekula több, egymástól energetikailag különböző szegmensének kölcsönhatási energiáját egy átlagos értékkel helyettesítjük. GUGGENHEIM [10] levezetése olyan heterogén molekulákra vonatkozik, amelyek legfeljebb kétféle szegmensből állnak, és az elegy minden molekuláját e kétféle szegmens építi fel. BARKER elmélete általánosabb, bár módszerében a megismert Guggenheim-féle első (quasichemical) közelítést használja.

Az A molekula q_A z érintkezési pontja szélső esetben q_{Az} -féle lehet energetikailag.

Az A molekula i -edik érintkezési pontja és a B molekula k -adik érintkezési pontja közötti kölcsönhatási energiát jelölje u_{ik}^{AB} . A felcserélési energia (124)-nek megfelelő definíciója itt

$$w_{ik}^{AB} \equiv u_{ik}^{AB} - \frac{1}{2} u_{ii}^{AA} - \frac{1}{2} u_{kk}^{BB}. \quad (317)$$

Szükség lesz még az

$$\eta_{ik}^{AB} = \exp(-w_{ik}^{AB}/kT) = \exp(-w_{ik}^{AB} N/RT) \quad (318)$$

mennyiségre is. A kvázikémiai egyenlet (a Guggenheim-féle első közelítés) alakja erre az esetre BARKER szerint

$$\frac{(N_{ik}^{AB})^2}{(N_{ii}^{AA})(N_{kk}^{BB})} = 4\eta_{ik}^{AB}. \quad (319)$$

A (121) és (122)-nek megfelelő összegezési egyenlet pedig

$$2N_{ii}^{AA} + \sum_B \sum_k N_{ik}^{AB} = N_A. \quad (320)$$

$(k^B \neq i^A)$

Tegyük fel, hogy a q_{Az} érintkezési pont csoportokba osztható úgy, hogy egy csoporton belül az interakciós energia azonos legyen. Az A molekulán belül μ -edik csoportba tartozó érintkezési pontok számát jelöljük Q_μ^A -val.

A (319) egyenlet helyett ekkor a következő írandó:

$$\frac{(N_{\mu\nu}^{AB})^2}{N_{\mu\mu}^{AA} N_{\nu\nu}^{BB}} = 4\eta_{\mu\nu}^{AB}. \quad (321)$$

A (320) helyett pedig

$$2N_{\mu\mu}^{AA} + \sum_B \sum_{\nu} N_{\mu\nu}^{AB} = O_{\mu}^A N_A \quad (322)$$

$$(v^B \neq \mu^A)$$

A moláris többlet-szabadentalpia-függvény

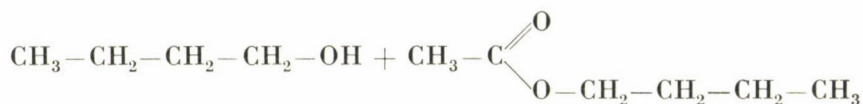
$$G^E = RT \sum_A x_A \left[\sum_{\mu} O_{\mu}^A \ln \frac{X_{\mu}^A}{x_A X_{\mu}^{A1}} + r_A \left(\frac{1}{2} z - 1 \right) \ln \sum_B \frac{r_B X_B}{r_A} \right], \quad (323)$$

ahol X_{μ}^A a következő egyenletből határozandó meg:

$$X_{\mu}^A \sum_B \sum_{\nu} \eta_{\mu\nu}^{AB} X_{\nu}^B = \frac{O_{\mu}^A}{2} x_A,$$

X_{μ}^{A1} pedig X_{μ}^A értéke az $x_A = 1$ helyen.

A modell kísérleti adatokból meghatározandó paraméterei az energia-tagok, a többi paraméterek a molekula geometriájából adódnak. Például n-butanol^(A)-n-butyl-acetát^(B) elegyre



Sweeney és Rose [74] a következő geometriai paramétereket javasolják:

$r_A = 3$	$r_B = 5$
$Q_H^A = 1$	$Q_H^B = 0$ (hidroxil-hidrogén)
$Q_O^A = 2$	$Q_O^B = 2$ (oxigén)
	$Q_{O'}^B = 2$ (kettős kötésű oxigén)
$Q_I^A = 9$	$Q_I^B = 12$ (szénhidrogén-hidrogén)

Az egyes pár-típusok energiái (u_{ik}^{AB}) már meglevő mérési adatokból is megállapíthatók, így az állapotfüggvények értékét (így az aktivitási koefficiensekét is) jósolni lehet.

Az u_{ik} kölcsönhatási energiák egyike-másika eleve elhanyagolható (pl. szénhidrogén-hidrogének közötti kapcsolat) másoknak az értéke nem-termodinamikai mérésből is megkapható (pl. spektroszkópiai adatokból).

4.2 A kombinatorikus faktor módosítása

PRIGOGINE és munkatársai [75] összehasonlítják a Guggenheim-féle első közelítést az Onsager-féle egzakt formulával kétdimenziós rácsra és meg-

állapítják, hogy a két módszerrel kapott kombinatorikus faktor csak a teljes rendezetlenség közelében egyezik meg, nagyobb rendezettségknél a kvázikémiai közelítés igen jelentős hibát okoz.

A Guggenheim-levezetésnél a kombinatorikus faktor közelítő kifejezését (g) úgy kapjuk, hogy a molekulák függetlenségének feltételezésével kapott kombinatorikus faktort [g^\square (138) képlet] egy $h(N_A, N_B)$ tényezővel szorozzuk meg úgy, hogy a konfigurációs lehetőségek összes száma megfelelőnek adódjék:

$$g = h \cdot g^\square, \text{ vagy } g^{1/N} = h^{1/N} g^{\square 1/N}. \quad (325)$$

PRIGOGINE és munkatársai [75] ehelyett az egyszerű arányosság helyett lineáris függvényt javasolnak:

$$g^{1/N} = \gamma g^{\square 1/N} + \delta, \quad (326)$$

vagy átalakítva

$$g^{1/N} - 1 = \alpha \left(\frac{g^{\square 1/N}}{\beta} - 1 \right). \quad (327)$$

Az α és β paraméterek értékét úgy határozzák meg, hogy a teljes rendezettség esetére ekvimoláris elegyben $\left(N_A = N_B = \frac{N}{2} \right)$ $g = 1$, a teljes rendezetlenség esetére pedig a kvázikémiai közelítés által is helyesen megadott $g_{\max}^{1/N} = 2$ adódjék.

Eszerint:

$$\beta = \frac{\left(\frac{1}{2} z N \right)!}{\left(\frac{z N_A}{2} \right)! \left(\frac{z N_B}{2} \right)!}, \quad (328)$$

$$\alpha = \frac{\left(\frac{N!}{N_A! N_B!} \right)^{1/N} - 1}{\left[\frac{\left(\frac{z N_A}{2} \right)! \left(\frac{z N_B}{2} \right)!}{\left[\left(\frac{z N_A N_B}{2N} \right)! \right]^2 \left(\frac{z N_A - \frac{z N_A N_B}{N}}{2} \right)! \left(\frac{z N_B - \frac{z N_A N_B}{N}}{2} \right)!} \right]^{1/N}} - 1 \quad (329)$$

Ezzel a kvázikémiai közelítés javított változata:

$$\frac{N_{AB}^2}{z(N_A - N_{AB})(z N_B - N_{AB})} = \exp \left(- \frac{2w}{z k T} \cdot f \right), \quad (330)$$

ahol

$$f = 1 + \frac{\beta \left(\frac{1}{\alpha} - 1 \right)}{g^{\square 1/N}}. \quad (331)$$

Ez a közelítés a szerzők szerint kétdimenziós rácsra az egész rendezettség-tartományban (a teljes rendezetlenségtől a teljes rendezettségig) egyenletesen jó eredményeket szolgáltat, vagyis jól megközelíti az Onsager-féle egzakt megoldást.

4.3 A kvázikémiai közelítés és a két-folyadék elmélet kombinációja

ANDIAPPAN és McLEAN [76] a kétféle hipotetikus folyadék többlet-szabadentalpia-függvényének leírására külön-külön a Guggenheim-féle első közelítést használják, így kétparaméteres modellhez jutnak. Feltételezik, hogy a két hipotetikus folyadékra a w felcserélési energia különböző. A többlet-szabadentalpia-függvény kifejezése többkomponensű elegyre:

$$G^E = \frac{1}{2} RT \sum_i x_i \left\{ \sum_j z_{ij} \ln \left[\frac{\beta_{ij} + x_i - x_j}{x_i(\beta_{ij} + 1)} \right] \right\}, \quad (332)$$

ahol

$$\beta_{ij} = \sqrt{1 + 4x_i x_j (\eta_{ij}^2 - 1)}, \quad (333)$$

$$\eta_{ij} = \exp \left(\frac{w_{ij}}{z_{ij} RT} \right). \quad (334)$$

A z_{ij} koordinációs számra 2 és 4 közötti értéket javasolnak; ebben az intervallumban viszont a modell illeszkedésének jósága nem függ z_{ij} megválasztásától. A szerzők szerint az egyenlet a gőz–folyadék egyensúlyi adatok leírására körülbelül olyan jó, mint a Wilson- vagy az NRTL-egyenlet.

5. A lokális koncentráció-modellek értékelése

Az ismertetett modellek alkalmazásánál általában az a cél, hogy többkomponensű rendszerek egyensúlyi viszonyait becsüljük kétkomponensű elegyeken végzett mérések (gőz–folyadék egyensúly, azeotrop pont, aktivitási koefficiens végtelen híg oldatban, kölcsönös oldékonyság, elegyítési hő) alapján. A többkomponensű gőz–folyadék és folyadék–folyadék egyensúlyok csak akkor számíthatók ki a biner mérési adatokból, ha a többkomponensű elegyben a kölcsönhatások ugyanolyanok, mint a kétkomponensű rendszerben. A lokális koncentráció-modellek ezt feltételezik; sőt még egy szigorúbb (tehát még kevésbé jogos) feltevést is magukban rejtenek: a többféle molekularész átlagos kapcsolódási energiája egy másik molekula részeihez független a koncentrációtól és más komponensek jelenlététől.

Ezzel rokon feltételezést használnak már a kétkomponensű elegyre is: a molekula belső szabadsági fokaihoz (vibráció, rotáció) tartozó energiák a tiszta komponenseknél és az elegyben azonosak. A felsorolt hipotézisek az

ismertetett modellekhez alapvetően hozzátartoznak, így a módszer korlátait is jelentik.

Ismeretes [23], hogy a többkomponensű folyadék—folyadék egyensúlyok becslése szigorúbb próbája a modell alkalmasságának, mint a gőz—folyadék egyensúlyoké. Ennek magyarázata, hogy a (2) képletben is látható módon a gőz—folyadék egyensúlyoknál az aktivitási koefficiens csak korrekciója a nulladik vagy első közelítésként elfogadható Raoult-törvénynek; míg a folyadék—folyadék egyensúlynál az aktivitási koefficiensek kis megváltoztatása is nagy változást (esetleg minőségi változást) idéz elő a kölesönös oldékonysági (binodális) görbében és az egyensúlyi vonalak meredekségében. A jövőben a korlátoltan elegyedő rendszerek leírására is alkalmas modellek minősítéséhez, az egyenletek összehasonlításához helyesebb lenne a folyadék—folyadék egyensúlyok leírására, illetve becslésére való képességet vizsgálni.

A Wilson-egyenlet megjelenését megelőzően használt modelleknél (VAN LAAR, MARGULES stb.) a kétkomponensű egyensúlyok leírására apoláros anyagok esetén két konstans elegendő, de poláros komponensek elegye csak három- vagy négykonstansos egyenlettel írható le megfelelően [24]. Ráadásul többkomponensű egyensúlyok becsléséhez olyan konstansokra is szükségünk van, amelyek csak többkomponensű mérési adatokból határozhatók meg, ilyenek pedig sokszor nem állnak rendelkezésre. A lokális móltört-, illetve térfogattörtmodellek általában két meghatározandó paramétert tartalmaznak (esetleg hármát), és ezek meghatározásához elvileg nincs szükség többkomponensű mérési adatokra. Gyakorlatilag a többkomponensű rendszerek folyadék—folyadék egyensúlyának jó becsléséhez az NRTL- és az UNIQUAC-egyenletnek egyaránt terner mérési adatokra is szüksége van.

Az egyes modellek összehasonlító értékelését jelenleg nem áll módunkban megadni, minthogy az egyes szerzők, még ha össze is hasonlítják egyenletüket más egyenletekkel, más-más rendszereken, adatsorokon végzik az összehasonlítást; ráadásul más-más módszereket használnak az adatok feldolgozására. Ilyen irányú vizsgálataink folyamatban vannak.

Mindenesetre megállapítható, hogy a korlátlanul elegyedő rendszerek gőz—folyadék egyensúlyának leírására a Wilson-egyenlet kiválóan alkalmas, nála lényegesen jobb kétkonstansos egyenlet nem ismeretes.

A Wilson-egyenlet nem alkalmas korlátoltan elegyedő rendszerek egyensúlyainak leírására, ettől eltekintve a különböző itt ismertetett egyenletek között lényeges különbséget nem lehet tenni, így arra vonatkozóan sem lehet iránymutatást adni, hogy milyen esetekre melyik egyenlet alkalmazandó.

Az egyensúlyok leírásában és a többkomponensű egyensúlyok becslésében minőségi változást hozott a lokális koncentráció-modellek megjelenése, ezek az egyenletek több esetben nagyságrenddel jobb többkomponensű becslést tesznek lehetővé, mint a régebben használatos egyenletek (VAN LAAR, WOHL, REDLICH—KISTER, MARGULES). Azóta lényeges előrelépés nem történt, csak

ötletszerűen, empirikusan kiegészítették az egyenleteket, de nem jutottak jobb, az egyensúlyok leírására és többkomponensű egyensúlyok becslésére alkalmasabb modellekhez.

Összefoglalás

A cikksorozat célja a modellek statisztikus mechanikai alapjainak ismertetése, rendszerbe foglalásuk és értékelésük.

Az első részben ismertettük a folyadékelegyek rácsszerű modelljeit különböző esetekre, különböző közelítéseket alkalmazva.

A második részben ismertetjük a Wilson, NRTL egyenletek különböző variánsait, az UNIQUAC egyenletet, majd általános levezetés alapján rendszerezük a lokális móltört-egyenleteket. Összefoglaljuk az ismertetett lokális koncentráció-modelleket illető kritikai megjegyzéseket. Végül röviden bemutatjuk a folyadékelegyek rácsszerű modelljeinek továbbfejlesztésére az irodalomban fellelhető más irányú próbálkozásokat.

Summary

The aim of these papers is to review the local concentration models, surveying their statistical mechanical basis and the classification, evaluation of the models.

In the first paper the quasilattice models of liquid mixtures are reviewed for different cases and applying different approximations.

In this second paper the variants of the Wilson eqn., those of the NRTL eqn., the UNIQUAC eqn. are reviewed, then the local concentration models are classified on the base of a general derivation. The critical remarks on the local concentration equations are summed up. The attempts to extend the quasilattice models in another way are also shown.

IRODALOM

1. G. M. WILSON: *Journal of the American Chemical Society*, *86*, 127 (1964).
2. E. HALA, J. PICK, V. FRIED, O. VILIM: *Gőz-folyadék egyensúlyok*, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1965.
3. H. C. VAN NESS: *Classical Thermodynamics of Non-Electrolyte Solutions*, Pergamon Press, 1964.
4. J. M. PRAUSNITZ, C. A. ECKERT, R. V. ORYE, J. P. O'CONNELL: *Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J. 1967.
5. R. L. SCOTT, D. V. FENBY: *Ann. Rev. Phys. Chem.* *20*, 111 (1969).
6. M. E. ZANDLER, M. S. JOHN: *Ann. Rev. Phys. Chem.* *17*, 373 (1966).
7. R. H. STOKES, K. N. MARSH: *Ann. Rev. Phys. Chem.* *23*, 65 (1972).
8. F. L. SWINTON: *Ann. Rev. Phys. Chem.* *27*, 153 (1976).
9. R. KUBO, H. ICHIMURA, T. USUI, N. HASHITSUME: *Statisztikus mechanika példákkal és feladatokkal*. Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1976.
10. E. A. GUGGENHEIM: *Mixtures*. Clarendon Press, Oxford, 1952.
11. M. B. KING: *Phase Equilibrium in Mixtures*; Pergamon Press, Oxford etc. 1969.
12. E. A. GUGGENHEIM: *Applications of Statistical Mechanics*, Clarendon Press, Oxford, 1966.
13. J. H. HILDEBRAND, R. L. SCOTT: *The Solubility of Nonelectrolytes*, 3-d ed. Reinhold Publ. Co., New York, 1950.
14. H. S. GREEN, C. A. HURST: *Order-Disorder Phenomena*, Interscience Publishers, J. Wiley and Sons Ltd, 1964.
15. I. PRIGOGINE: *The Molecular Theory of Solutions*, North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1957.
16. E. A. GUGGENHEIM: *Proc. Roy. Soc. A-183*, 203 (1944).
17. A. J. STAVERMAN: *Rec. Trav. Chim. Pays-bas* *69*, 163 (1950).
18. E. A. GUGGENHEIM: *Proc. Roy. Soc. A:183*, 213 (1944).
19. J. A. BARKER: *J. Chem. Phys.* *20*, 1526 (1952).
20. J. M. PRAUSNITZ: *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1969.

21. R. L. SCOTT: *J. Chem. Phys.* **25**, 193 (1956).
22. C. A. ECKERT: *Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. No 88*, **64**, 1 (1968).
23. D. S. ABRAMS, J. M. PRAUSNITZ: *AIChE Journal* **21**, 114 (1975).
24. J. M. PRAUSNITZ: *The Oil and Gas Journal*, 1969, 61.
25. S. BRUIN: *Activity Coefficients and Plate Efficiencies in Distillation of Multicomponent Aqueous Solutions*, H. Veenman and Zonen N. V.-Wageningen, 1969.
26. R. V. ORYE, J. M. PRAUSNITZ: *Ind. Eng. Chem.* **57**, 18 (1965).
27. J. W. HUDSON, M. VAN WINKLE: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **9**, 466 (1970).
28. M. J. HOLMES, M. VAN WINKLE: *Ind. Eng. Chem.* **62**, 21 (1970).
29. I. NAGATA: *J. Chem. Eng. Japan* **6**, 18 (1973).
30. R. W. HANKS, A. C. GUPTA, J. J. CHRISTENSEN: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **10**, 504 (1971).
31. P. M. CUKOR, J. M. PRAUSNITZ: *I. Chem. E. Symp. Ser.* **32**, 3:88 (1969).
32. I. NAGATA, T. OHTA: *Kagaku Kogaku* **33**, 263 (1969).
33. I. NAGATA, T. YAMADA: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **11**, 574 (1972).
34. F. RATKOVICS, J. LISZI, M. LÁSZLÓ, B. SZEILER, J. DÉVAY: *Acta Chim. (Budapest)* **77**, 247 (1973).
35. J. L. DURAN, S. KALIAGUINE: *Canad. J. Chem. Eng.* **49**, 278 (1971).
36. H. RENON, J. M. PRAUSNITZ: *AIChE Journal* **15**, 785 (1969).
37. G. SCATCHARD, G. M. WILSON: *Journal of the American Chemical Society* **86**, 133 (1964).
38. M. HIRANUMA: *J. Chem. Eng. Japan* **8**, 162 (1975).
39. I. NAGATA, M. OGURA, M. NAGASHIMA: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **14**, 500 (1975).
40. J. F. HEIL, J. M. PRAUSNITZ: *AIChE Journal* **12**, 678 (1966).
41. H. RENON, J. M. PRAUSNITZ: *AIChE Journal* **14**, 135 (1968).
42. S. BRUIN: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **9**, 305 (1970).
43. I. NAGATA, M. NAGASHIMA, M. OGURA: *J. Chem. Eng. Japan* **8**, 406 (1975).
44. J. P. NOVÁK, P. VOŇKA, J. SUŠKA, J. MATOUŠ, J. PICK: *Coll. Czech. Chem. Commun.* **39**, 3593 (1974).
45. T. NITTA, T. KATAYAMA: *J. Chem. Eng. Japan* **7**, 380 (1974).
46. I. NAGATA, T. YAMADA, K. GOTOH, K. KAZUMA: *J. Chem. Eng. Japan* **8**, 71 (1975).
47. RADNAI, GY.: *Műszaki doktori értekezés, Budapesti Műszaki Egyetem*, 1970.
48. M. HIRANUMA: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **13**, 219 (1974).
49. T. TSUBOKA, T. KATAYAMA: *J. Chem. Eng. Japan* **8**, 181 (1975).
50. D. TASSIOS: *AIChE Journal* **17**, 1367 (1971).
51. ERDEY-GRÚZ T., SCHAY G.: *Elméleti fizikai kémia*. Tankönyvkiadó, Budapest, 1964.
52. K. F. WONG, C. A. ECKERT: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **10**, 20 (1971).
53. L. B. SCHREIBER, C. A. ECKERT: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **10**, 572 (1971).
54. A. J. LADURELLI, C. H. EON, G. GUICHON: *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **14**, 191 (1975).
55. M. HIRANUMA, K. HONMA: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **14**, 221 (1975).
56. M. HIRANUMA: *J. Chem. Eng. Japan* **9**, 418 (1976).
57. T. MORISUE, K. NODA, K. ISHIDA: *J. Chem. Eng. Japan* **5**, 219 (1972).
58. C. D. LARSON, D. P. TASSIOS: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **11**, 35 (1972).
59. C. G. GUFFEY, A. H. WEHE: *AIChE Journal* **18**, 913 (1972).
60. H. RENON, L. ASSELINEAU, G. COHEN, C. RAIMBAULT: *Calcul sur ordinateur des équilibres liquide-vapeur et liquide-liquide*, Éd. TECHNIP, Paris, 1971.
61. L. ASSELINEAU, H. RENON: *Chem. Eng. Sci.* **25**, 1211 (1970).
62. T. KATAYAMA, M. KATO, M. YASUDA: *J. Chem. Eng. Japan* **6**, 357 (1973).
63. J. P. NOVÁK, P. VOŇKA, J. SUŠKA, J. MATOUŠ, J. PICK: *Coll. Czech. Chem. Commun.* **39**, 3580 (1974).
64. S. BRUIN, J. M. PRAUSNITZ: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **10**, 562 (1971).
65. J. M. MARINA, D. P. TASSIOS: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **12**, 67 (1973).
66. J. M. MARINA, D. P. TASSIOS: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **12**, 271 (1973).
67. D. A. PALMER, B. D. SMITH: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **11**, 114 (1972).
68. I. NAGATA, K. GOTOH: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **14**, 98 (1975).
69. E. HÁLA: *Coll. Czech. Chem. Commun.* **37**, 2817 (1972).
70. E. HÁLA: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **11**, 638 (1972).
71. V. FLEMR: *Coll. Czech. Chem. Commun.* **41**, 3347 (1976).
72. E. SCHUBERT: *Chem. Ing. Techn.* **46**, 73 (1974).
73. J. A. BARKER, F. SMITH: *J. Chem. Phys.* **22**, 375 (1954).
74. R. F. SWEENEY, A. ROSE: *AIChE Journal* **9**, 390 (1963).
75. I. PRIGOGINE, L. MATHOT-SAROLEA, L. VAN HOVE: *Trans. Faraday Soc.* **48**, 485 (1952).
76. A. N. ANDIAPPAN, A. Y. MCLEAN: *Canad. J. Chem. Eng.* **50**, 384 (1972).

A SZCIENTOMETRIA ALKALMAZÁSA
TUDOMÁNYÁGAZATI FELMÉRÉSEKRE, III.
A MAGYAR KOORDINÁCIÓS KÉMIAI IRODALOM
(1934–1976) VIZSGÁLATA

PAPP SÁNDOR*

RUFF IMRE,

a kémiai tudományok doktora

(MTA Tudományszervezési Csoport, Budapest)

Érkezett 1978. február 22-én

1. Bevezetés

Szcientometriai vizsgálati módszerek alkalmazása egyes tudományágazatok hazai fejlődésének megítélése és tudományszervezési döntések segítése szempontjából ígéretesnek látszik [1–3]. Tudományos irányítási rendszerünkben ilyen jellegű felméréseket mind az Akadémia testülete, mind szakigazgatása — megfelelő mérlegelés mellett — gyümölcsözően felhasználhat egyes ágazatok, kutató helyek, kutatócsoportok munkájának értékeléséhez.

Ezt felismerve Fizikai-Kémiai és Szervetlen kémiai Bizottság Koordinációs Kémiai Munkabizottsága segítséget nyújtott a hazai koordinációs kémiai irodalom bibliográfiájának teljességre törekvő összeállításában, és felkérte a szerzőket a jelen szcientometriai vizsgálat elvégzésére. A felmérés eredményét a szerzők a munkabizottság 1977. december 7-i ülésén ismertették, és a munkabizottság azt megvitatta. A szerzők testületi segítség nélkül aligha tudták volna feldolgozni a teljes ágazatot. Meggyőződésünk, hogy az ilyen jellegű retrospektív vizsgálatokat csak a vizsgálat „alanyainak” segítségével lehet a minimális munkaidőigénnyel elvégezni.

A munkabizottság tagjai a legnagyobb segítséget abban adták, hogy a bibliográfia összeállításában ők maguk határozták meg, hogy saját közleményeik közül melyek tekinthetők a koordinációs kémia tárgyköréhez tartozónak. Az így összeállított vizsgálati minta — mérete és több paramétere szempontjából — összemérhető a magyar elektrokémiai irodalom bibliográfiájával [3], ami így érdekes összehasonlításokra ad lehetőséget. A mintában nem szerepeltek a koordinációs kémiai tárgykörű könyvek, mert ezek idézetanalízise kevésbé egyértelmű. Egyes jelek arra mutatnak [5], hogy a könyvek elhagyása nem okoz lényeges torzulást az adatokban.

* Veszprémi Vegyipari Egyetem, Általános és Kémiai Tanszék, Veszprém.

2. Mennyiségi paraméterek

A bibliográfiában szereplő adatok feldolgozását az elektrokémia vizsgálatához hasonló módon végeztük [3]. Csupán néhány olyan metodikai változtatást alkalmaztunk, amelyek az azóta eltelt időben szerzett tapasztalatok birtokában célszerűnek látszottak.

Az egyik ilyen eltérés az, hogy az egyes közlemények „elévülését” nem korrigáltuk, mert bizonyítást nyert [4], hogy ilyen elévülés csak igen nagy szórással érvényesül. A cikkek jelentős része nem az átlagos — mintegy 6–7 éves — „felezési” idővel veszít aktualitásából, hanem vagy annál lényegesen rövidebb idő alatt, vagy egyáltalán nem. (Ez azt jelenti, hogy az irodalom volumenének növekedése nagyjából éppen kompenzálja az elévülést [5]). A korrekció elhagyása ebben a mintában egyébként sem okozhat nagy hibát, mert a terület igazi fellendülése alig előzte meg idézési adatforrásunk, a Science Citation Index első megjelenését.

A másik eltérés a két vizsgálat között abban jelentkezik, hogy nem csoportosítottuk a szerzőket olyan rangsor szerint, mint az előző vizsgálatban a minősítés és a mért paraméterek összehasonlításakor alkalmaztuk. Ehelyett ebben a tanulmányban inkább csak a terület „elit”-jének tevékenységére fordítottuk figyelmünket.

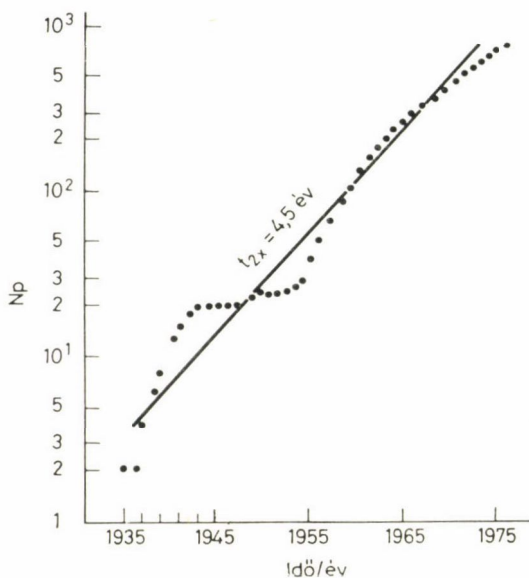
A magyar koordinációs kémiai irodalom mennyiségéről és néhány jellemző paraméteréről — összehasonlításban a magyar elektrokémia bibliográfiájával — az I. táblázat ad áttekintést. Látható, hogy a két területtel foglalkozó kutatók száma és publikációs volumene csaknem azonos. Lényeges különbség csak két mutatószámban jelentkezik: a koordinációs kémia a külföldi társ-szerzők és a külföldön közölt publikációk számában kb. kettős faktossal előnyösebb helyzetben van, mint az elektrokémia. Az első adat mögött valószínűleg több külföldi ösztöndíjas tanulmányút rejlik. A második — a magyar kiadásúaknál nagyobb publicitású folyóiratokban való közlés miatt — a koordinációs kémia számára nagyobb nemzetközi ismeretséget (visibility) eredményezhet.

Meg kell jegyeznünk, hogy a minősítettek száma nem a szóban forgó területek minősítettségének arányát reprezentálja, hiszen a legtöbb minősített (főleg az akadémikusok és doktorok) nem „tisztán” koordinációs, vagy elektrokémikus és csupán néhány publikációval került be a mintákba. Az akadémikusok közül pl. fő területe szerint csak 3 tekinthető koordinációs kémikusnak (egyikük már elhunyt).

Igen érdekes adatnak látszik, hogy a Lotka-eloszlás (I. később) alapján elkülöníthető nagy produktivitású szerzők („elit”) maroknyi csoportjának tagjai (kb. 5%) az összes cikk több mint 80%-ában szerzőként, vagy társ-szerzőként szerepelnek. Már itt előre kell bocsájtanunk, hogy ezeknek a szerzőknek mintegy 70%-a egyben a legidézettebb cikkek (társ)szerzője is. Tudo-

mányszervezési szempontból ez igen fontos információ, hiszen e néhány kutató és közeli munkatársaik részére a megfelelő kutatási feltételek biztosítása az egész tudományágazat helyzetét meghatározhatja.

A két terület átfedését elemezve kiderül, hogy egyik mintából a másikba főként a nagyobb produktivitású szerzők kerülnek át, de csak néhány közlemény erejéig, illetve főként interdiszciplináris társszerzői kapcsolatok következtében.



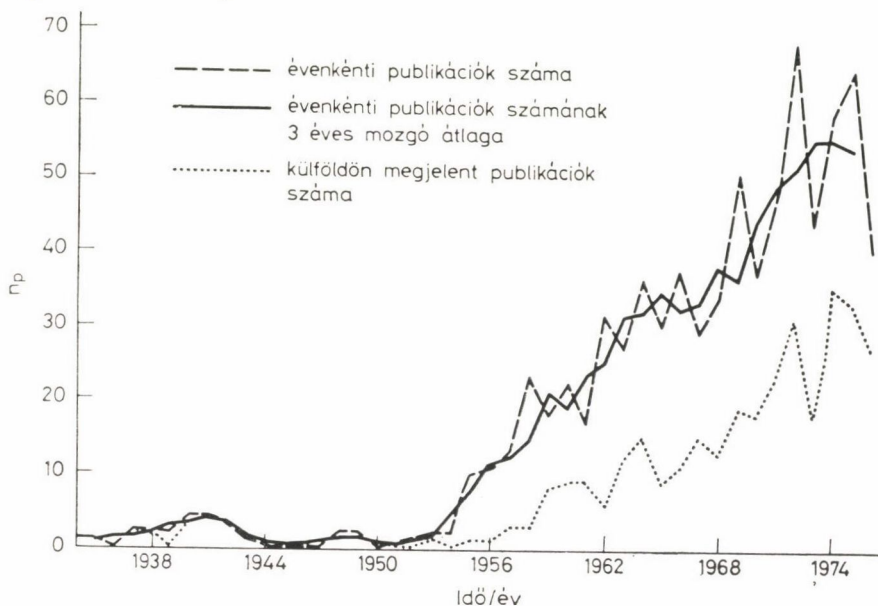
1. ábra. A hazai koordinációs kémiai közlemények (kumulatív) számának növekedése az idő függvényében

A koordinációs kémia volumenének magyarországi növekedését az 1. ábrán mutatjuk be. Érdekes megfigyelés, hogy az 1956 utáni szakasz sem mutat szigorúan exponenciális növekedést (az ábrán a lépték választása miatt ez egyenesnek felelne meg); itt lassú, de a szokásos szóráson túlmenő „lefékezés” észlelhető.

A növekedés sebessége lényegesen nagyobb, mint az elektrokémiáé (7 éves kétszerződési idő) [3]. Ez részben abból adódhat, hogy az elektrokémia a húszas-harmincas években volt „divatos” területe a fizikai-kémiának, míg a koordinációs kémiában a gyors fejlődés inkább a háború utáni években játszódott le. Minden bizonnyal az is tükröződik ebben, hogy az ötvenes-hatvanas években a magyar elektrokémia a világ-átlagnál is lassabban fejlődött [3].

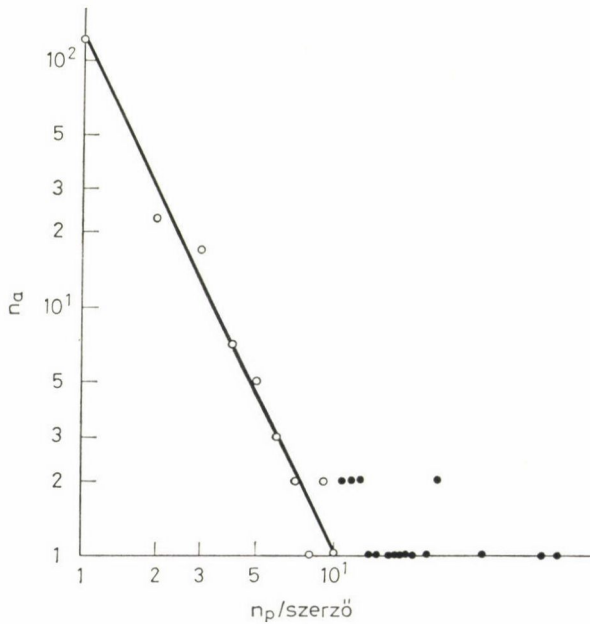
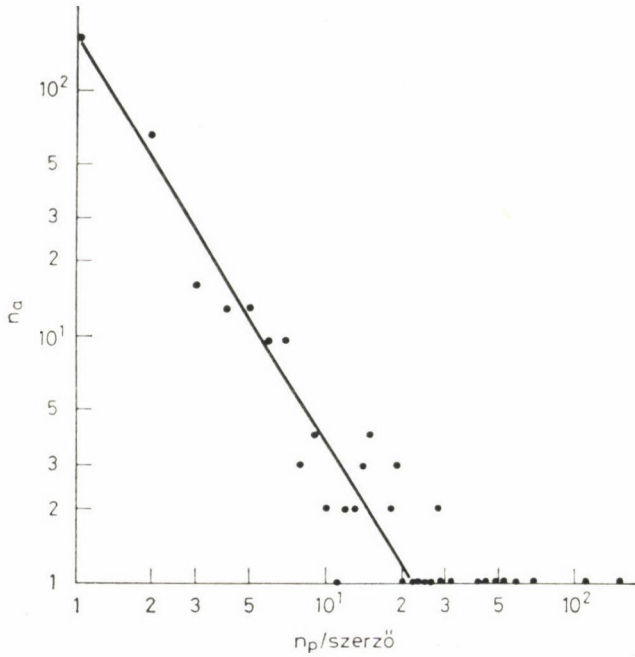
Ugyanezek az adatok, de az éves publikáció-termelést ábrázolva láthatók a 2. ábrán. Itt feltüntettük a külföldi folyóiratokban közölt cikkek számát is, ami — az elektrokémiával összehasonlítva, ahol egy évben maximum

6 cikk (!) jelent meg külföldön — igen nagy nemzetközi „nyitottságot” mutat. Jóllehet nem dédelgetünk túlzottan naiv álmokat a külföldi folyóiratok lektorainak csalahatatlanságát illetően, ám az aligha vitatható, hogy a koordinációs kémia ezzel a nyitottsággal jobban elkerülhette a „beltenyészet” okozta minőségromlást veszélyét.



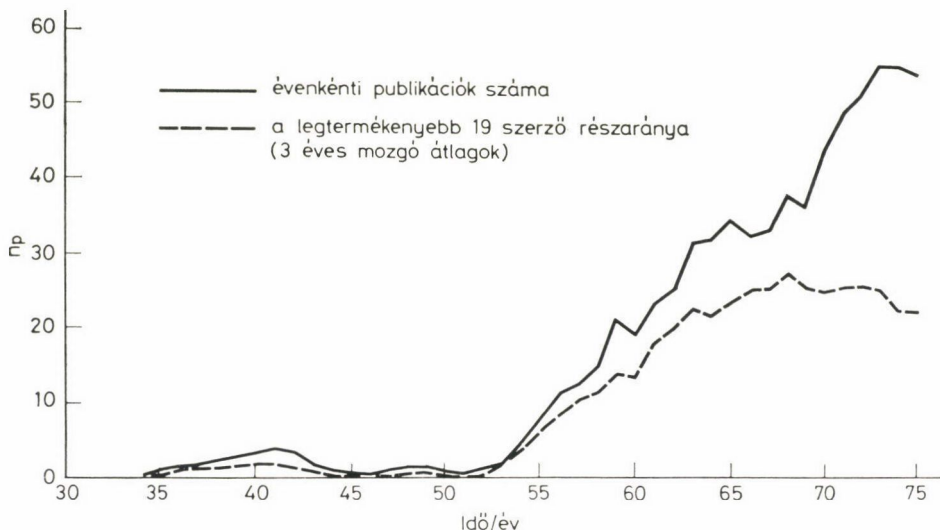
2. ábra. Az évenként közölt koordinációs kémiai cikkek száma a közlés évének függvényében

A szerzők termelékenységek-eloszlását a 3. ábrán mutatjuk be. A 3a ábrán az egyszerű szerzőség (tehát a szerzők publikációs listájának „hossza”) függvényében tüntettük fel az adott szerzőséggel rendelkező szerzők számát. Bár a szórás meglehetősen nagy, látható, hogy az eloszlás a Lotka-törvénynek felel meg, amely szerint az n_p számú publikációval rendelkező szerzők n_a száma $n_p^{-\gamma}$ -val fordítva arányos, ahol $1 < \gamma \leq 3 \cdot \gamma$ a jelen esetben mintegy 1,6–1,7 között lehet. Ez az érték jól egyezik a nemzeti bibliográfiák esetében tapasztalt kitevővel [6]. Az ábra jobb oldali alsó tartományában található a kiugróan nagy közleményszámmal rendelkező szerzőknek megfelelő pontok. Ha nem az egyszerű szerzőséget ábrázoljuk (amely a társszerzőségi viszonyok miatt annyiban ad helytelen eloszlást, hogy az egyes szerzők publikációs listájában feltüntetett cikkek számának összege lényegesen többet ad ki, mint az összes cikkek száma), hanem az ún. frakcionális szerzőséget (minden cikk csak annyiadrészben egy társszerzőé, ahány társszerzője van a cikknek), akkor a 3b ábrán bemutatott eloszláshoz jutunk, ahol még kifejezettebben látszik a „rendellenesen” nagy produktivitású szerzőknek megfelelő pontok eltérése a normális eloszlástól. A továbbiakban ezt a 19 szerzőt bizonyos szempontok-



3. ábra. A szerzők termelékenységeloszlása (Lotka-törvény). a) egyszerű szerzősége, b) frakcionális szerzősége (A legtermelékenyebb 19 szerzőnek megfelelő pontokat a 3b. ábrán kitöltött körök jelzik: n_a az n_p számú szerzőséggel rendelkező szerzők száma)

ból külön fogjuk vizsgálni, és nevezzük őket Price nyomán [1] a jelen mint a „elit”-jének* (anélkül, hogy ennek a szónak valamilyen rossz mellékízét itt a legyenyhébben is érzékeltetni akarnánk).



4. ábra. A legproduktívabb 19 szerző („elit”) hozzájárulása az évenként publikált összes cikkhez. (Mindkét görbét három éves mozgó átlagolással simítottuk)

A 4. ábrán ismét a közlemények számának évi alakulását mutatjuk be, de egyben feltüntettük a produktív „elit” részesedését is (azaz a legtermékenyebb 19 szerző fracionális szerzőségének évenkénti összegét, amiben tehát nincs benne a társszerzők részesedése). Látható, hogy a két görbe közötti különbség kb. az 1968. évtől kezdve válik egyre jelentősebbé. Ez az időpont nagyjából egybeesik azzal, amikor a KLTE Fizikai-Kémiai Tanszékének, illetve Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszékének fő kutatási területe a koordinációs kémia lett, valamint a VVE Szerves Kémiai Tanszékén a fémorganikus kémiai kutatások megkezdődtek, és ezzel mód nyílt egy fiatalabb generáció bekapcsolódására. Közelebbről megvizsgálva azt találtuk, hogy a jelenség az „elittel” társszerzői viszonyban nem levő szerzők cikkei számának

*Hadd válaszoljunk ehelyt DOBÓ ANDORNak a Magyar Tudomány 1977. évf. 488. oldalán megjelent és a Lotka-eloszlás bizonyos matematikai szempontból kifogásolható tulajdonságait tárgyaló megállapításaira. Teljesen nyilvánvaló, hogy egy kiválasztott szerző újabb cikkének megírására vonatkozó várható érték a Lotka-eloszlás alapján csak akkor véges, ha a γ Lotka-kitevő nagyobb kettőnél. A Lotka-féle eloszlást többé-kevésbé reprodukáló módosított Pólya-eloszlások [7] az alkalmazott matematikai modellben azonban nem tartalmazzák azt, hogy a szerzők csak véges ideig élnek. Ha egy ilyen élettartam eloszlással módosítanánk a Lotka-eloszlást — ami nem is olyan könnyű feladat — a várható érték minden bizonyosan végesnek adódna. A Lotka-eloszlás csak bizonyos érvényességi határokon belül használható, amit pl. az „elit” rendhagyó produktivitása is mutat [8, 9]. Igen nagyszámú cikk megírására vonatkozóan ugyanis a várható érték triviálisan zérus, márcsak a szerző emberi életének végeessége miatt is.

szaporodásában, részben pedig abban mutatkozik meg, hogy az „elit” tagjai egyre kevesebbet közöltek egyetlen szerzőként és egyre többet két, három, sőt több társszerzővel. A személyi feltételek kedvező megváltozásán túlmenően azonban valószínűleg hatással van a kutatók körének ilyen kiszélesedésére az is, hogy részben kooperáció, részben beruházás révén néhány korszerű műszer ebben az időszakban vált elérhetővé koordinációs kémiai vizsgálatok céljaira (NMR, mikrokalorimetria, Mössbauer-effektus stb.).

3. Az idézettség vizsgálata

A mintában levő cikkek idézettségét a Science Citation Index 1964–1976. évi köteteinek felhasználásával állapítottuk meg. Előző munkánkhoz hasonlóan [3] az idézéseket a cikkekre vonatkozóan gyűjtöttük ki és a szerzők idézettségét a szerzőséggel analóg módon frakcionális idézettségben mértük. Az önidézeteket a „rejtett” önidézetekkel együtt a számlálásból kihagytuk, tehát az értékelésben csak a független idézéseket használtuk fel.

1. táblázat

A magyar elektrokémiai és koordinációs kémiai publikációs tevékenység összehasonlítása

	Koordinációs kémia		Elektrokémia	
	N	%	N	%
Összes szerző	340	100	253	100
ebből:				
külföldi szerző	70	20,6	30	11,8
első helyen álló szerző	115	33,8	84	34,2
minősített	74	21,8	53	21,0
ebből:				
akadémikus	8	2,4	5	2,0
doktor	20	5,9	15	5,9
kandidátus	46	13,5	33	13,0
10-nél nagyobb frakcionális szerzőséggel rendelkezik	19	5,6	13	5,1
mindkét mintában szerzőként szerepel	32	9,4	32	12,6
Összes cikk				
kettős közléssel együtt	944	—	787	—
kettős közlés nélkül	780	100	624	100
ebből:				
azok a cikkek, amelyeknél legalább egyik szerzője 10-nél nagyobb frakcionális szerzőséggel bír	627	80,4	533	85,4
külföldön jelent meg	342	43,8	167	26,8
idegen nyelvű magyar kiadásban jelent meg	271	34,7	218	34,9
magyarul jelent meg	167	21,4	239	38,3
mindkét mintában szerepel	31	4,0	31	5,0

A koordinációs kémiai irodalom 1964 és 1976 között 2585 idézetet kapott, a vizsgálat elvégzése előtti 10 évben (1967—76) pedig 2400-at. Miután az 1974-ben megkezdett, az elektrokémiával foglalkozó tanulmányunkban is csak a vizsgálatot közvetlenül megelőző 10 év SCI-köteteit használtuk fel [3], az összehasonlíthatóság érdekében a jelen munkában is csak ezt a 2400 idézést elemeztük részletesebben. A magyar elektrokémiai irodalom ugyanekkora időintervallumban csak 699 idézést vallhat magáénak, ami — figyelembe véve az összes cikk számában mutatkozó különbséget — csaknem háromszor kisebb átlagos idézettséget jelent. E nagyfokú különbség oka részben abban is megmutatkozik, hogy az egyáltalán nem idézett cikkek részaránya kb. kettes faktossal kedvezőtlenebb viszonyokat tükröz az elektrokémia esetében (l. 2. táblázat). De egyben az is kitűnik, hogy maguknak az idézett cikkeknek az átlagos idézettsége is magasabb a koordinációs kémiában. Egy — legalább egyszer — idézett cikkre 5,05 idézés jut, míg az elektrokémiában ugyanez a szám csak 3,07.

2. táblázat

A vizsgálat előtti 10 évben egyáltalán nem idézett cikkek nyelv és kiadásuk helye szerinti megoszlása (az adott csoportba tartozó összes cikk százalékában)

	Koordinációs kémia	Elektro- kémia
	%	
Magyar nyelvű, magyar kiadású	66,3	81
Idegen nyelvű, magyar kiadású	33,9	56
Külföldi kiadású	29,9	48
Összes	39,1	63,5

„Erősen” hivatkozottnak, illetve „mérvadó”-nak neveztük el azokat a cikkeket, amelyek a vizsgált időszakban, de legalább 3 éven keresztül évi átlagos idézettségükben elérték vagy meghaladták az 1 idézet/év szintet. Ilyen cikkből 69-et találtunk az elektrokémiában [3], míg számuk a koordinációs kémiában 102. A két szám viszonya már nem esik egybe az összes kapott hivatkozások viszonyával. Miután az összes idézetek túlnyomó részét ezek a „mérvadó” cikkek kapják, azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a „jó” cikk sem egyformán „jó” a két területen.

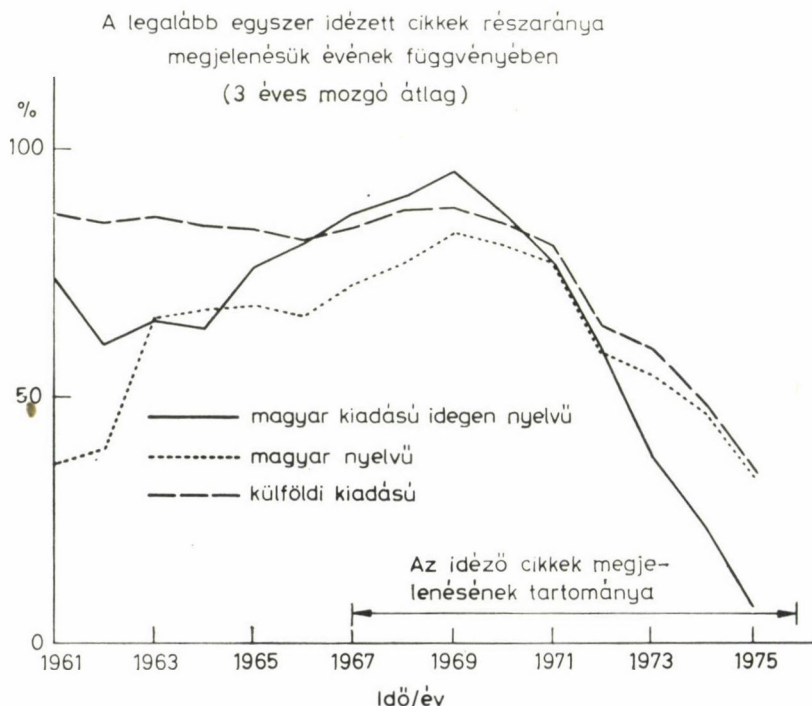
A koordinációs kémia „mérvadó” cikkeinek nyelv és kiadási hely szerinti eloszlását a 3. táblázat mutatja. Mindezek az adatok azt látszanak igazolni, hogy a koordinációs kémia nagyobb nemzetközi „nyitottsága” (l. 1. táblázat) nagyban elősegítette a nagyobb idézettségét.

3. táblázat

A „mérvadó” cikkek nyelv és kiadási hely szerinti megoszlása
($N = 102$)

	%
Magyar nyelvű, magyar kiadású	2
Idegen nyelvű, magyar kiadású	18
Külföldi kiadású	80

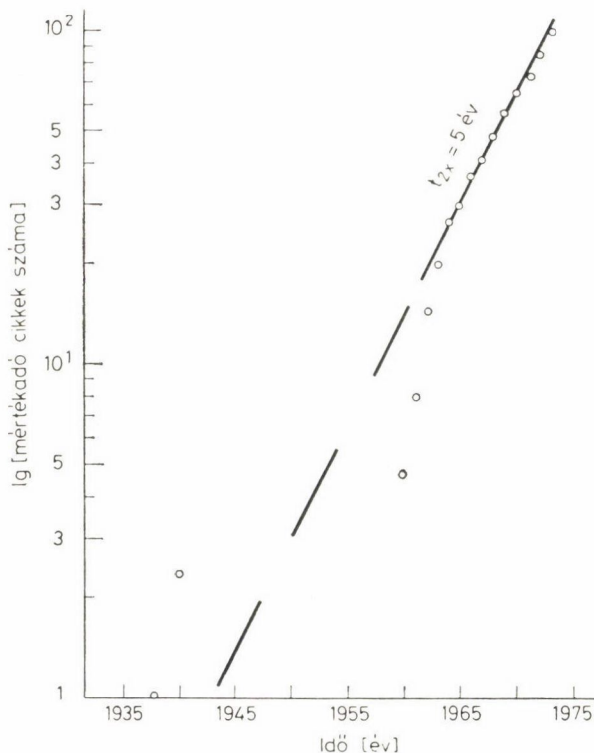
Ezzel kapcsolatban felvetődhet az a kérdés is, hogy vajon abban jelent-e előnyt a külföldi közlés, hogy a nagyobb publicitású folyóiratban megjelenő cikket könnyebben „veszik észre”, vagy abban, hogy az egyenlő eséllyel „észrevett” cikkeket különböző gyakorisággal és különböző hosszú ideig idézik. Az első változatot látszik kizárni az 5. ábra, amelyen a legalább egyszer idézett cikkeknek egy adott évben közölt összes cikkszámhoz viszonyított részarányát tüntettük fel az idő függvényében. Az 1967–70 között közölt cikkekre — tehát azokra vonatkozóan, amelyek megjelenése az idéző cikkek fel-



5. ábra. A legalább egyszer idézett cikkek részaránya az ugyanazon évben közölt és ugyanazon csoporthoz tartozó összes cikkhez viszonyítva

dolgozott megjelenési időintervallumának elején jelentek meg — megállapítható, hogy 80–90%-os valószínűséggel észreveszik őket, csaknem függetlenül a nyelvtől és a kiadás helyétől. Természetes dolog, hogy az észrevevődés valószínűsége csökken az idézési mintavétel vége felé, hiszen a referáló, vagy irodalomfigyelő kiadványokba való belekerülésük és magának a hivatkozó cikkek az átfutási ideje is szerepet játszik a folyamatban. Az a tény, hogy az 1967 előtti szakaszban a hazai kiadású folyóiratokban megjelent cikkekre vonatkozó görbék leszálló tendenciát mutatnak, nem az „észrevevődés” csökkenésére utal, inkább gyorsabb „elfelejtődésükre”. A sok „mérvadó” cikket magába foglaló külföldi kiadású cikkesoport tehát lassúbb „elévülést” mutat, minden bizonnyal lassúbbat, mint ami a nagy átlagban meghatározott 5–7 éves felezési időnek felelne meg. Ezen a ponton azonban hangsúlyoznunk kell, hogy az „észrevétel” itt megszabott küszöbértéke (csupán egyetlen idézet 10 év alatt) meglehetősen alacsony kívánalom. Megfontolandó lenne az a kérdés is, hogy a magyar nyelvű cikk ilyen mértékű „észrevételében” milyen szerepet játszik az illető szerzők idegen nyelvű publikációs tevékenysége.

A mérvadó cikkek számának időbeli növekedése (6. ábra) azt mutatja, hogy az elektrokémiához viszonyítva, ahol 13 éves kétszereződési időt észlel-

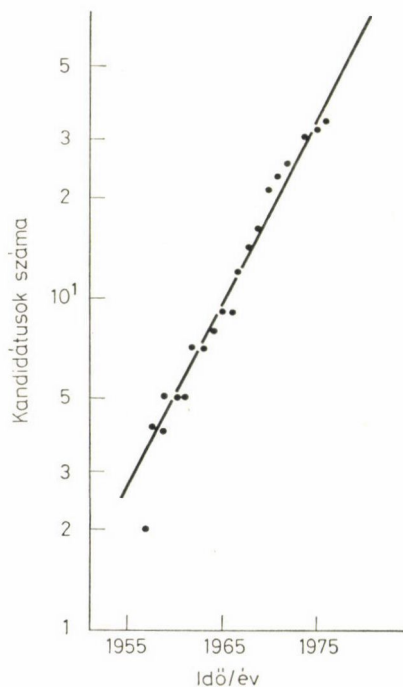


6. ábra. A „mérvadó” cikkek számának (kumulatív) növekedése az idő függvényében

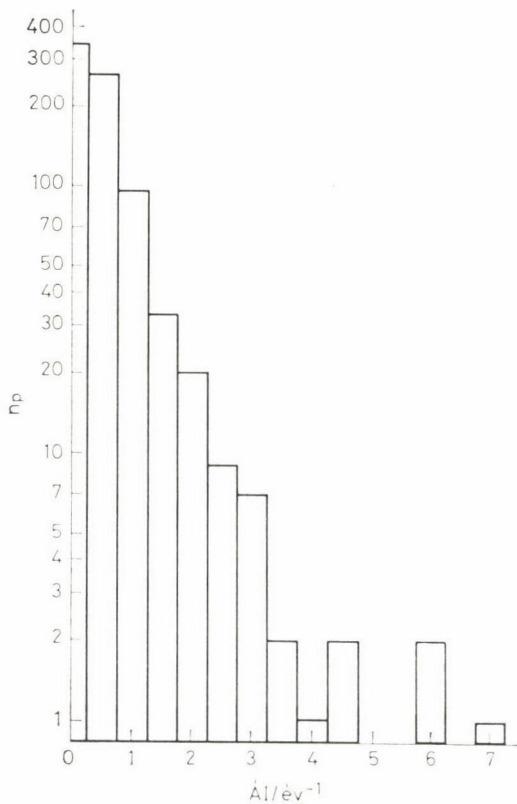
tünk [3], a koordinációs kémia irodalma nem „hígul” aránytalanul sok kevésbé jelentős munka közlése miatt. Az 5 éves kétszereződési idő — az ötvenes évek végétől kezdődően — jó összhangban van a teljes irodalom volumenének 4,5 éves kétszereződési idejével és a 7. ábrán bemutatott, koordinációs kémiában kandidátusi fokozatot szerzett kutatók számának alakulását tükröző dat-tal is.

A 8. ábra tanúsága szerint a cikkek idézettség-eloszlása meglehetősen jól leírható Poisson-eloszlással. Ezen eloszlás alapján egy cikk idézésének várható értéke 0,52/évnek adódik. A „mérvadó” cikkek kiválasztásakor minimumként az 1 idézet/év szintet választottuk, ami tehát kb. a várható érték kétszeresét jelenti.

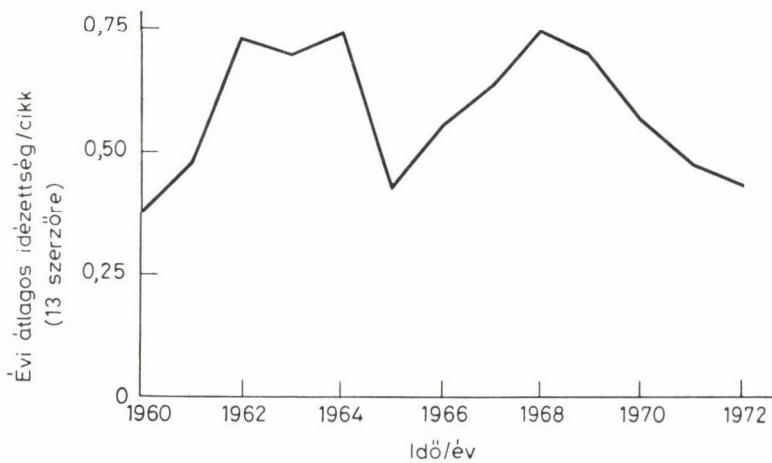
A legtermékenyebb 19 szerző közül 13-nak van legalább egy olyan cikke, amely a „mérvadók” közé tartozik, hatan közülük annak ellenére nem rendelkeznek ilyenrel, hogy eddigi munkásságuk során legalább 18–20 cikkben szerzőként szerepeltek. A legidézettebb szerzők egyben a „mérvadó” cikkel rendelkező legtermékenyebb 13-mal bizonyultak azonosnak. A 9. ábrán erre a 13 szerzőre vonatkozóan tüntettük fel az általuk (is) írt cikkek egy cikkre normált átlagos évi idézettségét, a cikkek megjelenési idejének függvényében. Látható, hogy az idézésekben kifejeződő „minőség” (impact factor)



7. ábra. A koordinációs kémia területén szerzett kandidátusi fokozatok (kumulatív) számának alakulása



8. ábra. A cikkek idézettség szerinti eloszlása (\bar{AI} = évenkénti átlagos idézettség, n_p = az ábrán feltüntetett idézettségi határok közé eső cikkek száma)



9. ábra. A legidézettebb 13 szerző által írt cikkek egy cikkre normált évi átlagos idézettsége a cikkek megjelenési évének függvényében

nagyjából egyenletesen alakult és nem csökken 0,4 idézet/cikk/év/szerző alá. Ezt a minimumot a 13 közül 7 szerző haladja meg a saját átlagát tekintve (2 akadémikus, 3 doktor, 1 kandidátus és 1 nem minősített; ez utóbbi kandidátus volt, de 1969 óta már nem magyar állampolgár), és 6 szerző marad e minimum alatt (1 akadémikus — de munkái javarészt a mintavételnél sokkal korábban jelentek meg, így az idézetelemzés rá vonatkozóan torzíthat —, 3 doktor és 2 kandidátus).

4. táblázat

A mérvadó közlemények megoszlása a kutatóhelyek szerint (frakcionált)

MÁFKI	(Főleg 1969. előtti cikkek)	21,78
ELTE	Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézet	16,39
VVE	Szerves Kémia Tanszék	13,24
KLTE	Fizikai Kémiai Intézet	10,16
KLTE	Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézet	6,0
JATE	Általános és Fizikai Kémiai Tanszék	6,0
MTA	Központi Kémiai Kutató Intézet	4,0
ELTE	Atomfizika Tanszék	2,23
	Élelmiszeripari Főiskola, Hódmezővásárhely	1,5
VVE	Analitikai Kémiai Tanszék	1,33
ELTE	Fizikai Kémia és Radiológia Tanszék	1,25
BME	Szervetlen Kémia Tanszék	1,08

A „mérvadó” cikkek kutatóhelyek szerinti eloszlását a 4. táblázat szemlélteti. (Törtszámok azért adódnak, mert a kooperációs tevékenység során egy cikk társszerzői más-más kutatóhelyhez is tartoznak.) A táblázatban közölt számok összege nem adja ki a „mérvadó” cikkek teljes számát (102), mert — főleg egyetemi tanszékek esetében — végzős hallgatók is szerepelnek társszerzőként, akiknek a munkahelye megállapíthatatlan volt, továbbá a külföldi társszerzők munkahelye — értelemszerűen — nem szerepel az összeállításban.

Meg kell még jegyeznünk, hogy — a MÁFKI kivételével — minden kutatóhelyen ma is folyik koordinációs kémiai kutatás.

Összefoglalva megállapítható, hogy a magyar koordinációs kémia eddigi fejlődése kielégítőnek, esetenként kiemelkedően jónak mondható. A nemzetközi irodalomban számontartják elért eredményeinket, különösen a fémorganikus kémiában, néhány egyensúlyi és kinetikai, valamint a modern szerkezetvizsgáló módszerekkel (Mössbauer spektroszkópia, NMR) kapcsolatos kutatások területén.

Összefoglalás

Az 1933 és 1976 között magyar szerzők által publikált koordinációs kémiai tárgyú közlemények statisztikai vizsgálata azt mutatja, hogy ez a terület hazánkban gyorsabban fejlődött, mint a korábban hasonló módszerekkel tanulmányozott elektrokémiai ágazat. A koordinációs kémikusok több cikket közöltek külföldi folyóiratokban és cikkeik idézettsége lényegesen nagyobb az elektrokémikusokénál.

Summary

The statistical study of coordination chemical papers published by Hungarian authors between 1933 and 1976 indicates that this field has developed more rapidly in Hungary than the field of electrochemistry studied previously by similar methods. Coordination chemists have published more papers in foreign journals and the citation frequency of their work is appreciably higher than that of electrochemists.

IRODALOM

1. J. D. DE SOLLA PRICE: *Little Science, Big Science*, Columbia University Press, 1963.
2. V. V. NALIMOV, Z. M. MULCSENKO: *Naukometrija*, Izd. Nauka, Moszkva, 1969.
3. RUFF, I., BRAUN, T.: *Magyar Tudomány*, 1977. 3. sz., 217—230. l.
4. SZÁVA-KOVÁCS L.: *Kandidátusi értekezés*, 1976.
5. I. RUFF: *Social Studies of Science*, megjelenés alatt.
6. J. VLACHY: *Teorie a Metoda* (Prága), II/2, 89 (1970), IV/2, 105 (1972), VI/1, 91 (1972).
7. D. J. DE SOLLA PRICE: *J. Am. Soc. Inf. Science*, 27, 292 (1976).
8. J. VLACHY: *Probleme de Inf. si Docum.* 10, 44 (1976).
9. B. C. BROOKES: *Nature*, 224, 953 (1969).

A POLIETILÉN AUTO- ÉS INICIÁLT OXIDÁCIÓJA TRIKLÓR-BENZOLOS OLDATBAN

IRING REZSŐNÉ

a kémiai tudományok kandidátusa

KELEN TIBOR

a kémiai tudományok doktora

TÜDŐS FERENC

az MTA levelező tagja

(Magyar Tudományos Akadémia Központi Kémiai Kutató Intézete, Budapest)

Érkezett 1978. július 10-én

I. Bevezetés

A poliolefinok oxidációját oldatban kevesen tanulmányozták. A témával foglalkozó jelentősebb munkák polietilén esetében DULOG és munkatársai [1], valamint GYENYISZOV és munkatársai [2—4], polipropilénnél BAWN és CHAUDRI [18] nevéhez fűződnek.

A kutatók többsége a folyamatot ömledékben tanulmányozza, mert az így nyert adatok többé-kevésbé közvetlenül alkalmazhatók a polimer szerkezeti stabilitásának jellemzésére a feldolgozási körülmények között. Ez vezetett minket is, amikor néhány évvel ezelőtt behatóan kezdtük tanulmányozni a poliolefinok oxidációját szilárd és ömledékfázisban. Az akkori munka keretében a kissűrűségű polietilén (PE) ömledékfázisú és az izotaktikus polipropilén (PP) szilárdfázisú termikus oxidációját tanulmányoztuk.

Vizsgáltuk a folyamat diffúzió szabályozottságát az adott kísérleti körülmények között. Megállapítottuk, hogy a polimer film kritikus rétegvastagsága mind PE, mind PP esetén konverzió ill. sebesség-függő [5].

Mindkét polimer oxigén abszorpciójának sebessége növekszik az oxigén-koncentráció (ill. a reakciótér oxigén-nyomása) növelésével. PE esetében a sebesség 250 Torr felett már csak kevésbé változik a nyomás további növelésével, PP esetén viszont az oxigén nyomásának kb. 0,8 hatványával arányosan változik az egész vizsgált nyomás tartományában, tehát még 760 Torr-nál is [6].

A folyamatban a polimer által felvett oxigénnek mintegy fele a kondenzált fázisban marad hidroperoxid, hidroxil és oxo csoportok formájában. A hidroperoxidok a folyamat aktív közti termékei, koncentráció-változásuk időfüggését mindkét polimer esetén maximum-görbe írja le. Az oxidáció végtermékei autokatalitikus konverzió-idő görbe szerint halmozódnak fel [7]. A PE oxidációja során nem épül be mérhető mennyiségben alkoholos hidroxil a polimerbe. A polimerben maradó oxigén nagy konverzió-tartományban

csaknem kvantitatíve karbonil csoportok formájában mutatható ki (ezek jelentős hányada karboxil csoport) [8].

A felvett oxigén másik fele illékony bomlástermékek alkotórészeként kilép a polimerből; ezeknek mintegy 90%-a víz. Az oxigén kis hányada kis-molekulasúlyú szerves töredékekben — főleg oxo-vegyületekben — jelenik meg. PE esetén ezek között az acetaldehid, PP esetében az aceton dominál [7, 9, 10]. A folyamatban mindkét polimer jelentősen tördelődik. Az egy makromolekulában végbemenő láncszakadások átlagos száma a felvett oxigén mennyiségének lineáris függvénye és alig függ az aktuális reakciókörülményektől (hőmérséklet, nyomás) [11]. A tördelődések és a keletkezett karboxil csoportok átlagos száma közel megegyező [12].

A PE és PP iniciált oxidációjával hidroperoxid (HP) csoportokat alakítottunk ki a polimer láncon; eközben mindkét polimer tördelődött. A bevitt HP csoportok mennyiségének és a tördelődés átlagos számának aránya a két polimernél közel egyforma. Jellegzetes eltérés azonban, hogy míg PE esetén a láncba egyidejűleg — a tördelődés mértékével arányos mennyiségben — karbonil csoportok is beépültek, addig PP esetén karbonil-képződést nem tapasztaltunk. Az iniciált oxidáció során beépített HP csoportok bomlását mindkét polimernél összetett folyamatnak találtuk. A bruttó koncentráció-változás több parallel folyamat eredménye, amelyek sebessége és rendősége valószínűleg a HP csoportok topokémiájával van összefüggésben. A polietilén-hidroperoxid bomlási sebessége például korrelációt mutat a minta karbonil tartalmával [13, 14].

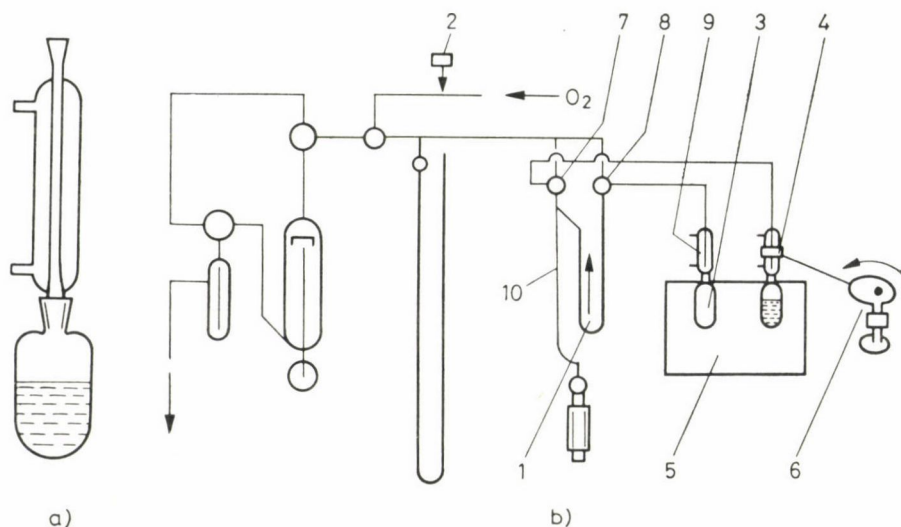
A poliolefinék szilárd fázisban végbemenő termikus oxidációjára vonatkozó többéves kutató munkánk során mindinkább meggyőződünk arról, hogy ilyen kísérleti körülmények mellett nehéz az oxidációs folyamatot kvantitatíve leíró kinetikai összefüggéseket nyerni. Ennek részben az az oka, hogy a szilárdfázisú degradációban a kiindulási polimer morfológiája változó, a kiindulási anyagmennyiség — ha a kinetikai tartományban dolgozunk — csekély, a reakció mégis esetenként diffúziószabályozottá válik stb. Ezek a körülmények erősen korlátozzák a mérések reprodukálhatóságát [15, 16]. Másrészt a folyamat tárgyalására általában olyan egyszerű — a kis-molekulájú szénhidrogének folyadék fázisú oxidációjának mechanizmusára jellemző — szkémát alkalmaznak, amely megközelítőleg sem képes leírni a makromolekulák szilárd fázisú oxidációját a maga teljes bonyolultságában [16].

E problémák kiküszöbölésének érdekében szükségesnek láttuk a poliolefinék oxidációjának oldatfázisban történő tanulmányozását, mert egyrészt a felsorolt kísérleti hibaforrások hatása a folyadék fázisú oxidációban kisebb, másrészt pedig remélhető, hogy az említett szkéma ilyen körülmények között jogosabban alkalmazható. A vázolt előnyök miatt ömledék és szilárd fázisú kísérleteinkkel párhuzamosan megkezdtük a poliolefinék oxidációjának kutatását triklórbenzolos oldatban.

2. Kísérleti rész

2.1. *Anyagok:* polietilén (PE) por, kissűrűségű, tisztított [7]. 1,2,4-triklórbenzol (TCB), kénsavas kirázással, majd desztillálással tisztított. Dikumilperoxid (DKP), etilalkohol-víz 72:28 súlyarányú elegyből átkristályosítva, Op.: 38 °C.

2.2. *Oxidáció:* oxidációs készülékünk vázlatát az 1. ábrán mutatjuk be.



1. ábra. Oxidációs berendezés; a) reakció edény; b) oxigén-abszorpciós készülék elvi vázlata

A berendezésben az oxidáció vizsgálata, ill. a bruttó oxigénfelvétel egyidejű mérése az alábbiak szerint történik: Az 1a ábrán látható egyszerű reakcióedénybe bemérjük a PE port. Autooxidáció vizsgálatakor hozzáöntjük a megfelelő mennyiségű oldószert, iniciált oxidáció esetén pedig az iniciátor TCB-os törzsoldatát. A reakcióedényt ezután csatlakoztatjuk az oxidációs berendezéshez (1b ábra). A 4 reakcióedényt és a 3 üres összehasonlító edényt szobahőmérsékleten evakuáljuk, majd feltöltjük — a 1 mérőbürettával együtt — a 2 tűszelep nyitásával a kívánt nyomású oxigénnel, a 7 és 8 csapon keresztül. Az edényeket ezután a megfelelő hőmérsékletre fűtött 5 termosztátba helyezük. A reakcióedényt a 6 excenter tárcsához kapcsolt keverőmotorral rázzuk. Az edényeket 10 perces előmelegítés után — amely alatt a PE feloldódik a TCB-ban — az 1 mérőbüretta két ágára kapcsoljuk. A mérés folyamán az oxigén-nyomás — az oxigénabszorpció mértékének megfelelően — csökken a reakcióedényben az összehasonlító edényben levő eredeti nyomáshoz képest és a mérőbüretta differenciáلمانométerének szintje az ábrán nyíllal jelzett irányban elmozdul. Az eredeti nyomás helyreállítása — a differenciáلمانo-

méter folyadékszintjé-nek kiindulási helyzetbe hozása — egy, a bürettához kapcsolódó, higanyal töltött edény térfogatának egy teflon membrán segítségével végzett csökkentésével történik.

A térfogatesökkenés a Hg-szint emelkedésével arányos, és a 10 0,1 ml-es beosztású bürettáról leolvasható. Ez közvetlenül megadja a reakcióban fogyott oxigén mennyiségét ml-ben. A folyamat alatt az oldószergőzök a 25 °C-ra termosztált 9 hűtőben kondenzálódnak. A gázbürettát ugyancsak 25 °C-ra termosztáljuk.

2.3. Kísérleti körülmények, jelölések:

A bruttó oxigénfelvételt (Z) az alábbi kísérleti körülmények között vizsgáltuk:

	Termikus oxidáció	Iniciált oxidáció
Hőmérséklet (T , °C)	150—170	100—130
Oxigén nyomás (p , Torr)	300—800	40—800
Polimer konc. ([RH], mól monomer egység/l)	0,07—2,80	0,07—2,30
Dikumilperoxid konc. (I, mól/l)	—	0,01—0,85

3. Kísérleti eredmények

3.1. Oxigénabszorpció

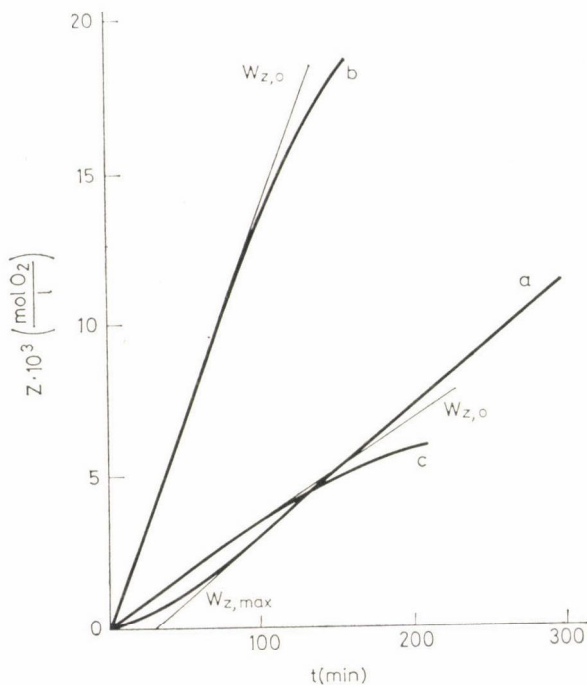
Autooxidáció

Az autooxidációban végbemenő oxigénfelvétel időfüggését egy 160 °C-on felvett görbével szemléltetjük (2. ábra *a* görbéje). A termikus oxidáció kinetikáját — mint ömledékfázisban — oldatban is S-görbe írja le (az itt bemutatott görbe az elért konverziónál még nem jutott túl a maximális sebességű szakaszon). A termikus oxidációban nyert kinetikai görbéket a továbbiakban a maximális sebességgel jellemezzük ($W_{Z, \text{Max}}$).

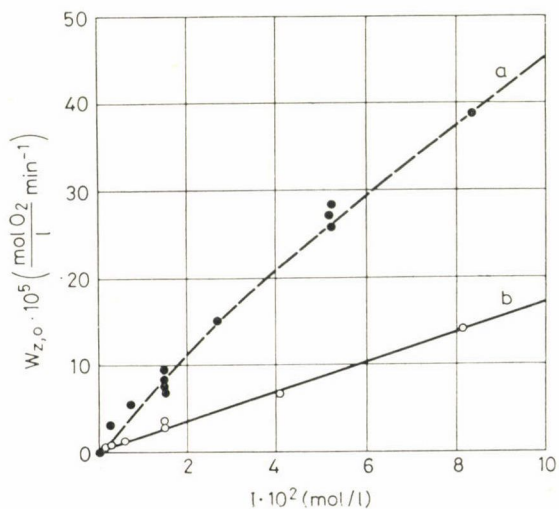
Iniciált oxidáció

Az iniciált oxidációban végbemenő oxigénabszorpciót egy 120 °C-on felvett Z vs. t görbével szemléltetjük (2. ábra *b* görbéje). A 2. ábra *c* görbéje magának a DKP-nak az oxigén-fogyasztását mutatja be abban az esetben, ha polimer nincs a rendszerben (a DKP koncentrációja, az oxigén nyomás és a hőmérséklet azonos volt a *b* kísérletben alkalmazottal).

Az iniciált oxidációt a folyamat kezdeti sebességével jellemezzük ($W_{Z,0}$); ennek a DKP koncentrációtól való függését lineáris léptékben a 3., logaritmikus pedig a 4. ábrán mutatjuk be (*a* görbe). Mindkét ábrán feltüntettük a DKP

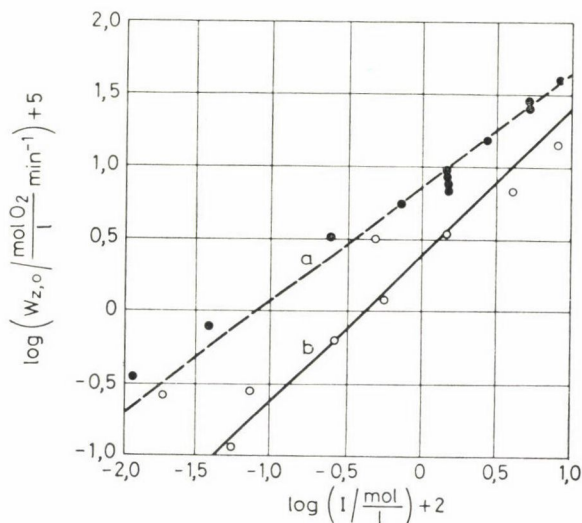


2. ábra. Az oxigénfelvétel változása az idő függvényében: a) PE autooxidációja, 160 °C 760 Torr, [RH] = 0,56 mol/l; b) PE iniciált oxidációja, 120 °C, 760 Torr [RH] = 0,56 mol/l [DKP]₀ = 1,48 · 10⁻² mol/l; c) DKP oxidációja, 120 °C, 760 Torr, [DKP]₀ = 1,48 · 10⁻² mol/l



3. ábra. Az oxigénfelvétel kezdeti sebességének függése az iniciátor koncentrációjától, 120 °C, 760 Torr; a) PE iniciált oxidációja; b) DKP oxidációja

saját oxidációjára vonatkozó összefüggéseket is (*b* görbe). A 4. ábra alapján a PE iniciált oxidációjának az iniciátorra vonatkozó látszólagos rendje $\sim 0,7$ -nek, a DKP oxidációjáé pedig $\sim 1,0$ -nek adódik.



4. ábra. Ua., mint a 3. ábra, logaritmusos ábrázolásban

3.2. *A sebesség hőmérséklet függése*

Megvizsgáltuk a PE oldatban végbemenő autooxidációjának (150–175 °C) és iniciált oxidációjának, valamint az iniciátor saját oxidációjának (100–130 °C) hőmérséklet függését. A kísérleti adatok alapján megállapítható Arrhenius összefüggésekkel a 4. pontban (Értékelés) foglalkozunk.

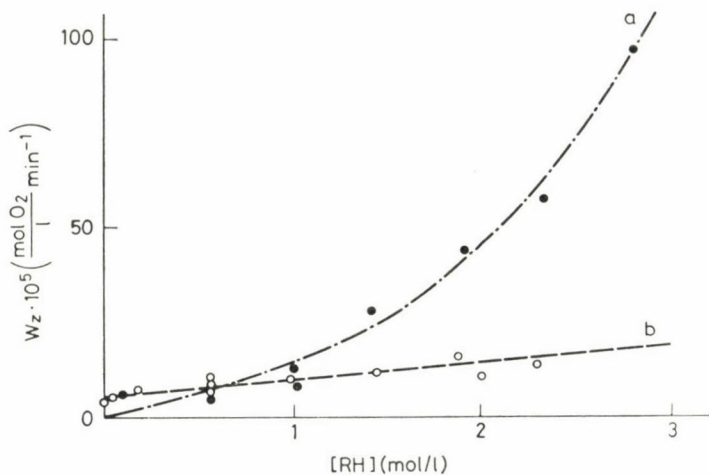
3.3. *A sebesség függése az oxigén-nyomástól*

Megvizsgáltuk az oldatban végbemenő oxidáció oxigénnyomás függését. Az iniciált oxidáció kezdeti sebessége (amelyet 40–800 Torr nyomás-tartományban vizsgáltunk) kb. 200 Torr fölött már független a nyomástól. Az autooxidáció nyomás-függését csak 200 Torr feletti nyomásoknál vizsgáltuk (150 °C felett a TCB forr kisebb nyomásoknál) és megállapítottuk, hogy e tartományban az autooxidáció sebessége sem függ az oxigén nyomásától.

3.4. *A sebesség függése a polimer koncentrációtól*

Az 5. ábra *a* görbájén a 160 °C-on végbemenő autooxidáció, *b* görbájén a 120 °C-on végbemenő iniciált oxidáció ($I_0 = 1,48 \cdot 10^{-2}$ mol/l) maximális, ill. kezdeti sebességének függését mutatjuk be a polimer koncentrációjától. A *b* görbén feltüntettük a DKP saját oxidációjának sebességét is (az $[RH] = 0$

értékhez tartozó pont). Látható, hogy míg az iniciált oxidáció sebességének koncentráció függése csekély, az autooxidáció koncentráció függését leíró görbe növekvő meredekségű.



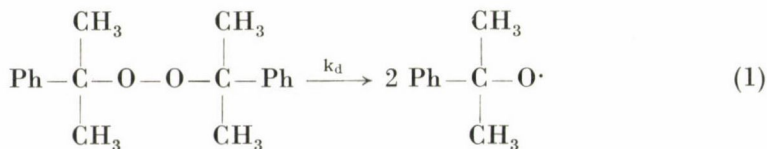
5. ábra. Az oxigénfelvétel sebességének függése a polimerkoncentrációtól; a) PE autooxidációjának maximális sebessége, 160 °C, 760 Torr; b) PE iniciált oxidációjának kezdeti sebessége, 120 °C, 760 Torr, $[DKP]_0 = 1,48 \cdot 10^{-2}$ mol/l

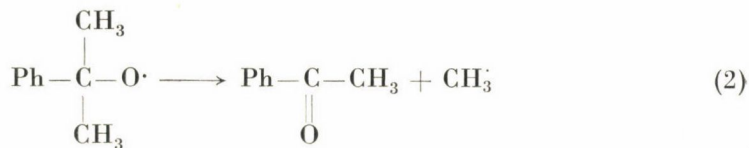
4. Értékelés

A PE iniciált oxidációja összetett folyamat, amelyben az iniciátor saját oxidációjának, a tulajdonképpeni iniciált oxidációnak és a polimer autooxidációjának különböző elemi reakciói kombinálódnak. E folyamatok külön-külön az alábbi összevont reakciólépésekkel írhatók le:

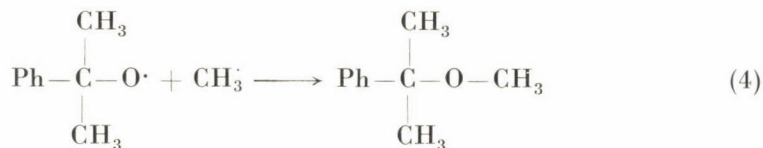
A dikumilperoxid oxidációja

A dikumilperoxid (I) kumiloxi gyökökre esik szét, amelyek gyorsan izomerizálódva elbomlanak és a belőlük képződő metil (R[•]) gyökök — ha elegendő mennyiségű oxigén van jelen — pillanatszerűen peroxi gyökké alakulnak:

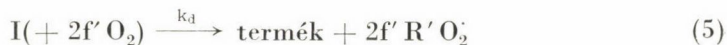




Ha a bomlás során számottevő kalitkaeffektussal kell számolni, akkor a kalitkán belül a képződött gyökök egyrésze közvetlenül iners végtermékké alakul:



Ha ennek a kalitka-rekombinációnak $1-f'$ a valószínűsége, akkor a képződött gyököknek csak f' hányada vesz részt az oxidációban. Miután a dikumilperoxid oxidációja szempontjából az iniciátor termikus bomlása a sebességmeghatározó folyamat, így a fenti lépések az alábbi „sztöchiometrikus” egyenletbe vonhatók össze:



Ha a rendszer csak dikumilperoxidot tartalmaz, feltehető, hogy az iners oldószerben a peroxi gyökök további oxigént már nem fogyasztanak, hanem bimolekulásan letörnek. A letörési reakcióban felszabaduló oxigén mennyiségét ebben az egyszerűsített tárgyalásban figyelmen kívül hagytuk.

A csak iniciátort tartalmazó rendszerben tehát az oxigén-abszorpció sebessége a következő:

$$W_Z = 2f' k_d I = 2f' k_d I_0 e^{-k_d t} \quad (6)$$

ahol I_0 a dikumilperoxid kezdeti koncentrációja. A DKP oxidáció kezdeti sebessége alapján kísérletileg megállapított Arrhenius összefüggés a következő:

$$f' k_d = 2,78 \cdot 10^{14} \exp(-31350/RT) \text{ min}^{-1}. \quad (7)$$

Ennek alapján kiszámítottuk $f' k_d$ 110 °C-os értékét; ez $6,1 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ -nek adódott. Figyelembe véve, hogy a DKP termikus bomlása sebességi állandójára különböző oldószerben meghatározott érték $(8-11) \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ [17], f' közelítő értéke 0,6–0,8, ami fizikailag elfogadhatónak látszik. A kísérletileg

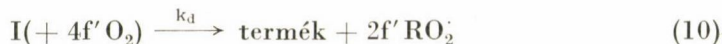
meghatározott és az irodalmi (~ 34 kcal/mol) aktiválási energia is elég jól egyezik. Ez azt mutatja, hogy az a feltevés, hogy a DKP oxidáció sebességmeghatározó lépése az iniciátor termikus bomlása, elég jó közelítést reprezentál. Ugyanerre mutat az oxigénabszorpció DKP-re vonatkozó látszólagos reakciórendjének 1 körüli kísérleti értéke is.

A PE iniciált oxidációja

A folyamatot a (3) reakcióban keletkezett $R'O_2\cdot$ gyökök iniciálják:



Feltesszük, hogy a PE oxidáció szempontjából a (8) reakcióban képződő hidroperoxidnak a reakció kezdeti szakaszán nincs jelentősége, és hogy elegendő mennyiségű szénhidrogén és oxigén jelenlétében mindkét reakció igen gyors. Így a PE oxidáció dikumilperoxiddal történő iniciálását — az (5), (8) és (9) egyenletek összevonásával — az alábbi sztöchiometrikus egyenlettel írhatjuk le:



Mivel elegendően nagy iniciálási sebesség mellett a polimer oxigén-abszorpciója szempontjából az autooxidációnál oly fontos degeneratív láncelágazásnak az iniciált oxidáció kezdeti szakaszán nincs jelentősége, elég csak a láncnövekedési lépéseket figyelembe venni:



vagynis megfelelő oxigénnyomásnál



A folyamat a láncvivő gyökök bimolekulás reakciójában törik le:



Általában fel kell tételezni, hogy a letörési reakcióban oxigén szabadul fel; ezt — jelenlegi erősen leegyszerűsített tárgyalásunkban — nem vesszük figyelembe.

A PE iniciált oxidációjában tehát a stacionárius gyökkoncentráció az alábbiak szerint számítható:

$$\frac{d[\text{RO}_2\dot{]} }{dt} = 2f'k_d I - k_4[\text{RO}_2\dot{}]^2 = 0 \quad (15)$$

amiből

$$[\text{RO}_2\dot{]} = \frac{2f'k_d I}{k_4} \quad (16)$$

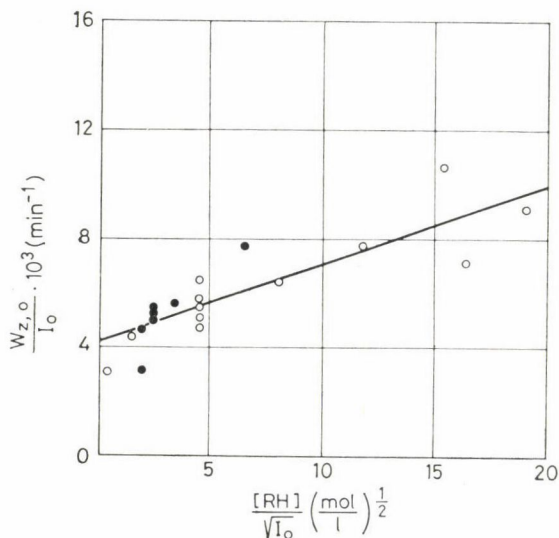
Az oxigén-abszorpció sebessége pedig a következőképpen írható fel:

$$W_Z = 4f'k_d I + \frac{k_2}{\sqrt{k_4}} \sqrt{2f'k_d I} [\text{RH}] \quad (17)$$

A (17) összefüggés alkalmas arra, hogy segítségével az iniciált oxidáció kezdeti sebességének iniciátor- és szénhidrogén-koncentráció függését megvizsgáljuk; az I_0 kezdeti iniciátor-koncentrációval történő végigosztás után az egyenlet alakja a következő:

$$\frac{W_{Z,0}}{I_0} = 4f'k_d + \frac{k_2}{\sqrt{k_4}} \sqrt{2f'k_d} \frac{[\text{RH}]_0}{\sqrt{I_0}} \quad (18)$$

A kísérleti adatok (18) szerinti ábrázolását a 6. ábrán mutatjuk be.



6. ábra. A PE iniciált oxidációja kezdeti sebességének (18) szerinti ábrázolása, 120 °C, 760 Torr; ●: $[\text{DKP}]_0 = 1,48 \cdot 10^{-2}$ mol/l, $[\text{RH}] =$ változó; ○: $[\text{RH}] = 0,56$ mol/l, $[\text{DKP}]_0 =$ változó

Látható, hogy a fenti egyszerűsített szkéma alapján adódó összefüggés — mind az iniciátor, mind a polimer vonatkozásában széles koncentráció-tartományban (l. a 2.3. pontban) — jól teljesül. A tengelymetszetből meghatározott $f'k_d$ érték ($1,04 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) igen jól egyezik a (7) összefüggésből számíthatóval.

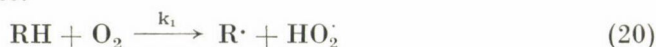
A meredekségből $k_2/\sqrt{k_4}$ értéke kiszámítható; ez $9,4 \cdot 10^{-3} (\text{mol}^{-1} \text{ l min}^{-1})^{1/2}$ -nek adódik. A $W_{Z,0}$ hőmérsékletfüggésére vonatkozó kísérleti adataink alapján (7) és (18) felhasználásával a $k_2/\sqrt{k_4}$ konstans-komplexumra az alábbi Arrhenius összefüggést nyerjük:

$$\frac{k_2}{\sqrt{k_4}} = 1,02 \cdot 10^5 \cdot \exp(-12600/RT) (\text{mol}^{-1} \text{ l min}^{-1})^{1/2} \quad (19)$$

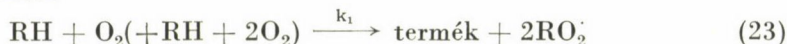
A kapott aktiválási energia — egyéb (irodalmi) adatokkal egybevetve — reálisnak mondható.

A PE autooxidációja

Iniciátor hiányában valószínűleg az oxigén és a szénhidrogén közvetlen reakciója az iniciáló lépés:



vagyis összevontan



ahol a képződött H_2O_2 -t inaktív terméknek tekintjük.

A láncnövekedési lépést a PE ömledék oxidációjának leírásánál [6] az alábbiak szerint adtuk meg:



vagyis összevontan:



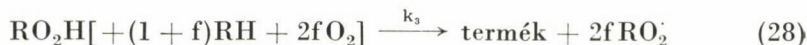
Oldatban végzett kísérleteink alapján azonban feltételezzük, hogy a (26) reakció mellett a polimerperoxi gyökök közvetlenül (hidroperoxid képződés nélkül) oxigén-tartalmú végtermékké (pl. savvá) is képesek izomerizálódni.

A folyamat egyidejű láncszakadással, szénhidrogén gyök képződéssel jár és összevont formában a (13)-mal analóg módon írható fel:



Különbség tehát csak a sebességi állandóban van ($k_2 = k_{21} + k_{22}$).

A láncelágazást a korábbi munkánkban [6] már alkalmazott összefüggéssel írjuk le:



ahol f a hidroperoxid-bomlás kalitkaeffektusát jellemző hatásossági tényező.

A letérés a (14)-gyel analóg módon bimolekulás reakcióban megy végbe; a keletkező oxigént itt sem vesszük figyelembe.

Az iniciátort nem tartalmazó rendszerben az oxigénabszorpciót fentiek szerint a következő egyenlet írja le:

$$W_Z = 3k_1[\text{O}_2][\text{RH}] + k_2[\text{RO}_2][\text{RH}] + 2fk_3[\text{RO}_2\text{H}] \quad (29)$$

a stacionárius gyökkoncentráció pedig az alábbiak szerint számítható:

$$\frac{d[\text{RO}_2]}{dt} = 2k_1[\text{O}_2][\text{RH}] + 2fk_3[\text{RO}_2\text{H}] - k_4[\text{RO}_2]^2 = 0 \quad (30)$$

A sebesség polimerkoncentrációtól való függésének becsléséhez a folyamatot célszerű két szakaszra bontani:

A) Az oxidáció kezdeti szakaszára, amelyben az iniciálás még döntő súllyal a (23) reakcióban történik és a láncelágazás gyökhozama jelentéktelen. Ekkor (30) alapján

$$[\text{RO}_2] \approx \sqrt{\frac{2k_1[\text{O}_2][\text{RH}]}{k_4}} \quad (31)$$

és

$$W_Z \approx 3k_1[\text{O}_2][\text{RH}] + k_2 \sqrt{\frac{2k_1[\text{O}_2]}{k_4}} [\text{RH}]^{3/2} \quad (32)$$

vagyis ebben a szakaszban az oxigén-abszorpció polimer koncentrációra vonatkozó látszólagos reakciórendje 1 és 1,5 közötti érték.

B) Az oxidáció maximális sebességű szakaszára, amelyben a gyöktermelés elsősorban a láncelágazásban történik és a (23) reakció gyökhozama elhanyagolható. E szakaszban a hidroperoxid koncentráció maximumot ér el:

$$\frac{d[\text{RO}_2\text{H}]}{dt} = k_{21}[\text{RH}][\text{RO}_2] - k_3[\text{RO}_2\text{H}] = 0 \quad (33)$$

és (23) elhanyagolása miatt (30)-ból

$$[\text{RO}_2] \approx \sqrt{\frac{2fk_3[\text{RO}_2\text{H}]}{k_4}} \quad (34)$$

adólik. A (33) és (34) összefüggések alapján

$$[\text{RO}_2\text{H}] \approx \frac{2fk_{21}}{k_3k_4} [\text{RH}]^2 \quad (35)$$

és

$$[\text{RO}_2] \approx \frac{2fk_{21}}{k_4} [\text{RH}]. \quad (36)$$

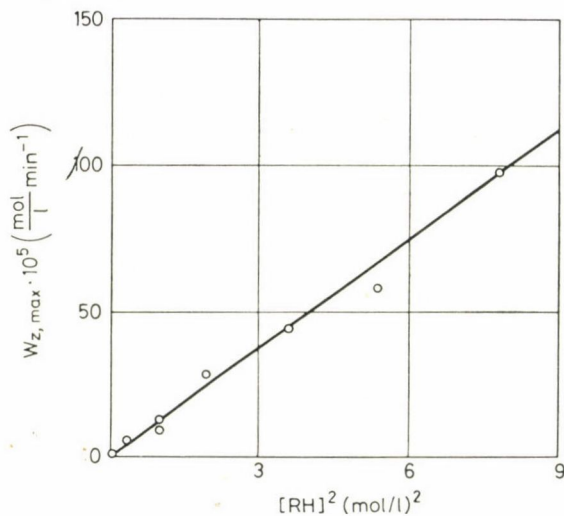
Az oxigénabszorpció sebessége pedig:

$$W_Z \approx (k_2 + 2fk_{21}) \frac{2fk_{21}}{k_4} [\text{RH}]^2 \quad (37)$$

vagyis ebben a szakaszban a folyamat polimerkoncentrációra vonatkozó lát-
szólagos reakciórendje 2.

A folyamat maximális sebességű szakaszában a (37) összefüggés valóban jól írja le a kísérleti adatokat, mint azt a 7. ábra mutatja.

Ebben az ábrában az 5. ábrán $[\text{RH}]$ függvényében bemutatott 160 °C-os adatokat $[\text{RH}]^2$ függvényében ábrázoltuk és lineáris összefüggést kaptunk.



7. ábra. A PE autooxidációja maximális sebességének (37) szerinti ábrázolása, 160 °C, 760 Torr

Ennek iránytangense $1,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ l min}^{-1}$; ha ezzel az ömledék fázisnak megfelelő 32,93 mol/l polimerkoncentrációra extrapolálunk, a kísérletileg mért 0,107 értékkel meglepően jó egyezésben $0,135 \text{ mol l}^{-1} \text{ min}^{-1}$ oxigénfelvételi sebességet kapunk. Ez arra mutat, hogy a PE autooxidációjának mechanizmusa a TCB-os oldatban és a 160 °C hőmérsékletű ömledékben nem különbözik nagyon jelentősen.

Az autooxidáció maximális oxigénfelvételi sebességének hőmérséklet-függésére vonatkozó kísérleti adataink alapján (37) felhasználásával az alábbi Arrhenius összefüggést nyerjük:

$$(k_2 + 2fk_{21}) \frac{2fk_{21}}{k_4} = 4,26 \cdot 10^{17} \cdot \exp(-42600/RT) \text{ mol}^{-1} \text{ l min}^{-1} \quad (38)$$

Az aktiválási energiában mutatkozó különbség (ömladék fázisú oxidációnál ~ 35 kcal/mol adódott) a mégis fennálló eltérésekre mutat.

Összefoglalás

A kissűrűségű polietilén termikus autooxidációját és dikumilperoxiddal iniciált oxidációját vizsgáltuk triklór-benzolos oldatban. Tanulmányoztuk e folyamatok sebességének függését az oxigén-nyomástól, a hőmérséklettől, valamint az iniciátor és a polimer koncentrációjától. Megvizsgáltuk magának az iniciátornak az oxidációját is. Nagymértékben egyszerűsített mechanizmusok segítségével váratlanul jól sikerült a kapott kísérleti eredményeket értelmezni. A viszonylag híg oldatban mért adatok alapján elvégzett extrapoláció 160 °C-on a kísérletivel meglepően jól egyező értéket szolgáltatott az ömladékban végbemenő oxidáció sebességére.

Summary

The thermal autooxidation and the oxidation initiated by dicumyl peroxide of low-density polyethylene were investigated in a trichlorobenzene solution. The dependence of the rate of these processes on the oxygen pressure, on the temperature and on the concentrations of the initiator and of the polymer were studied. Also the oxidation of the initiator itself was examined. On using mechanisms simplified to a great extent the interpretation of the obtained experimental results succeeded unexpectedly well. Extrapolation carried out on the basis of data measured in a relatively dilute solution gave for the rate of oxidation occurring in the melt a value which was in a surprising accordance with the experimental value observed at 160 °C.

IRODALOM

1. L. DULOG, E. RADLMANN, W. KERN: *Makr. Chem.*, **60**, 1 (1963).
2. N. V. ZOLOTOVA, E. T. GYENYISZOV: *Vüsz. Szoegey. B*, **12**, 866 (1970).
3. JU. B. SILOV, E. T. GYENYISZOV: *Vüsz. Szoegey. A*, **16**, 662 (1974).
4. P. A. IVANCSENKO, E. T. GYENYISZOV, V. V. HARITONOV: *Kinetika i Kataliz*, **12**, 492 (1971).
5. M. IRING, Zs. HEDVIG-LÁSZLÓ, T. KELEN, F. TÜDŐS: *Thermal Analysis, Proceedings 4th ICTA, Budapest, 1974*, 2. kötet, 127.
6. KELEN T., IRING R.-né, TÜDŐS F.: *Magy. Kém. F.*, **81**, 462 (1975).
7. IRING R.-né, KELEN T., TÜDŐS F.: *Magy. Kém. F.*, **80**, 97 (1974).
8. IRING R.-né, LÁSZLÓ-HEDVIG Zs., BARABÁS M.-né, KELEN T., TÜDŐS F.: *Magy. Kém. F.*, **84**, 347 (1978).
9. BARABÁS M.-né, IRING R.-né, KELEN T., TÜDŐS F.: *Magy. Kém. F.*, **82**, 249 (1976).
10. BARABÁS M.-né, IRING R.-né, LÁSZLÓ-HEDVIG Zs., KELEN T., TÜDŐS F.: *Magy. Kém. F.*, **84**, 344 (1978).
11. IRING R.-né, LÁSZLÓ-HEDVIG Zs., KELEN T., TÜDŐS F., FÜZES L., SAMAY G., BODOR G.: *Magy. Kém. F.*, **82**, 252 (1976).
12. IRING R.-né, FODOR Zs., KELEN T., TÜDŐS F.: *Magy. Kém. F. (Nyomdában)*.
13. IRING R.-né, KELEN T., TÜDŐS F., LÁSZLÓ-HEDVIG Zs.: *Magy. Kém. F.*, **82**, 244 (1976).
14. LÁSZLÓ-HEDVIG Zs., IRING R.-né, BÁLINT P.-né, KELEN T., TÜDŐS F.: *Magy. Kém. F.*, **83**, 258 (1977).
15. A. L. BUCSACSENKO: *Specificity of Oxidation of Polyolefins in the solid phase: Main lecture at the 15th Prague Microsymposium on Macromolecules, Prague, July 21–24, 1975*.
16. L. REICH, S. S. STIVALA: *Autooxidation of Hydrocarbons and Polyolefins*, 7. fejezet, Marcel Dekker Inc., New York (1969).
17. V. L. ANTONOVSKIJ: *Organiceszkije Perekisznüje Iniciatorü*, Izd. Himia, Moszkva, 1972.
18. C. E. H. BAWN, S. A. CHAUDRI: *Polymer*, **9**, 123 (1968).

AZ OSZTÁLY HÍREI

Osztályülés. Az Osztály 1978 november 14-én az Agrártudományok Osztályával együttes ülést tartott, melynek egyetlen tárgya a mezőgazdasági szakemberek kémiai képzésének problematikája volt. Az ülésen BIACS PÉTER (a MÉM Kutatási és Szakoktatási Főosztályának vezetőhelyettese) „A mezőgazdasági szakemberek kémiai képzése” és NAGY BÁLINT (a MÉM Növényvédelmi és Agrokémiai Főosztályának vezetője) „A mezőgazdaság igénye a kémiai szakemberek kémiai felkészültségét illetően” címmel tartott előadást. Az előadásokat élénk vita követte, melyben mindkét osztály számos tagja vett részt. Az együttes ülés az alábbi határozatot hozta és úgy döntött, hogy azt az Akadémia Elnökének, a Mezőgazdasági és Élelmiszerügyi Miniszternek és az Oktatási Miniszternek terjeszti elő.

1. Az MTA Agrártudományok Osztályának és Kémiai Tudományok Osztályának együttes ülése taglalta a mezőgazdaságban dolgozó szakemberek kémiai képzésével kapcsolatos kérdéseket. Megállapította, hogy a jelentős törekvések — első sorban a Keszthelyi Agrártudományi Egyetem és a Veszprémi Vegyipari Egyetem úttörő fontosságú kezdeményezése — ellenére is nagy feladatok hárulnak az agrár-felsőoktatásra a kémiai képzés színvonalának emelésében.

2. Ennek érdekében elsősorban a különböző főhatóságokhoz tartozó felsőoktatási intézmények koordinált, esetenként integrált tevékenységének kifejlesztésére van szükség.

3. A helyzet elemzése alapján különösen ésszerűnek és kívánatosnak tűnik az ELTE és a Gödöllői Agrártudományi Egyetem együttműködése a talajtan területén, valamint a debreceni Kossuth Lajos Tudományegyetem és az Agrártudományi Egyetem együttműködése az agrokémia területén.

4. A képzés színvonala emelésének egyik eszközeként kívánatos, hogy a jelenleginél jóval nagyobb mértékben vegyenek részt a mezőgazdasági szakemberek képzésében magasan kvalifikált kémikusok; hasonlóképpen a

kiváló agrárregyemti oktatók kapcsolódjanak be a vegyészek és vegyész mérnökök oktatásába.

5. A vegyész- és vegyész mérnökképzésnek az eddiginél rugalmasabban kellene követnie a mezőgazdaság fokozódó kemizálásából fakadó igényeket.

6. A felsőfokú oktatás hatékonysága növelésének előfeltétele, hogy a középiskolai természettudományos oktatás színvonala lényeges mértékben emelkedjék. Az együttes osztályülés résztvevői aggodalmukat fejezik ki amiatt, hogy a középiskolákban a kémiai oktatás már a 2. osztályban befejeződik, ami károsan érezteti hatását az agrárregyemteken továbbtanulók kémiai felkészültségére.

7. Az együttes osztályülés felkéri a Mezőgazdasági és Élelmiszerügyi Minisztériumot és az Oktatási Minisztériumot, hogy a mezőgazdaságban dolgozó szakemberek kémiai képzésének fejlesztése céljából az erre vonatkozó ajánlásokat tanulmányozzák és intézkedéseiket tegyék meg.

8. A két osztály a jövőben együttes ülésen foglalkozzék a mezőgazdasági kémiai kutatások helyzetével és feladataival.

Az előadások és a vita anyaga a Beszámoló rovatban található (391. old.).

Az 1978. december 12-i ülésen az Osztály megvitatta az új levelező és rendes tagok megválasztására beérkezett ajánlásokat s úgy határozott, hogy a titkos szavazással kialakított osztályállásfoglalást az Akadémia elnökéhez terjeszti.

Az Osztály 1979. február 5-én tartott ülésén tárgyalta és megvitatta az Akadémiai Aranyérem adományozására vonatkozó két rendbeli javaslatot és mindkettővel egyetértett. Foglalkozott ezután öt rendbeli doktori kérelemmel és alapos vita után mind az öt kérelmet támogatta. Végül meghallgatta az Osztály 1979. évi munkatervére vonatkozó elnöki előterjesztést, ezen belül a közgyűlés osztályprogramjával kapcsolatos elképzelést és a munkatervet néhány apróbb módosítással elfogadta.

*

A *Radiokémiai Bizottság* 1978. november 8-i ülésén a koordinált munkabizottságok (Izotópalkalmazási, Izotóptechnikai, Sugárhatáskémiai) működési beszámolóját vitatta meg.

*

A *Műanyagfizikai Munkabizottság* november 8–9-i ülésének napirendje:

BODOR GÉZA, KALLÓ DÉNESNÉ, FÜZES LÁSZLÓ: Adalékolt poliolefinok morfológiai vizsgálata,

KARGER KOCSIS JÓZSEF: Ütésálló poli-propilén rendszerek molekulán felüli szerkezete és mechanikai tulajdonságai közötti összefüggések.

KOVÁCS GÁBORNÉ, KELEMEN ANDORNÉ: Ütésálló polietilén rendszerek molekulán belüli szerkezete és stabilitási tulajdonságai között összefüggések.

HORKAI FERENC, NAGY MIKLÓS, ZRINYI MIKLÓS: Termodinamikai és mechanikai vizsgálatok kopolimer térhálókön.

ZRINYI MIKLÓS: Polimerek mint mekhanokémiai rendszerek.

HEMELA JÓZSEF: A gélpermeációs kromatográfia elméleti alapjainak néhány kérdéséről.

*

A *Kolloidkémiai Munkabizottság* 1978 november 10–11-i ülészakának előadásai:

JUHÁSZ ZOLTÁN: Mechanikai energia hatására bekövetkező reakcióképesség-változások,

GILÁNYI TIBOR: Polimer-felületaktív komplexképződés vizsgálata,

SZEKRÉNYESY TAMÁS, FÓTI GYÖRGY: Beszámoló a IUPAC nomenklatura ajánlás magyar kiadásának előkészületeiről.

A munkabizottság emellett megvitatta a működési beszámolóját.

*

A Vegyipari Gépészeti Munkabizottság 1978. november 10-i ülését a Kőbányai Porcelángyárban tartotta és ennek során meglátogatták az üzemet és az alábbi beszámolók hangzottak el:

SÁRKÓZI JÓZSEF: a Finomkerámiai gyártás néhány korszerű berendezése.

ORMOS ZOLTÁN: A granulálás és bevonás berendezéseinek fejlesztési irányai.

*

A *Szilikátkémiai Munkabizottság* 1978. november 13–14-i ülészakának előadásai:

FELIX TROJER (Leoben Ausztria): Die Mikrokristallisierte $2 \text{Ca}_2\text{SrO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ —

— $2\text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{CaCrO}$ und deren Existenzbedingungen.

WOJNÁROVITS LÁSZLÓNÉ (SZIKKTI): Szálas anyagok előállítására alkalmas adalékolt bazalt üvegek, valamint iparilag előállított szilikátszálak szerkezeti jellemzőinek és kristályosodásának tanulmányozása (Kand. diss. megvitatása).

PAUKA IMRE (Pollack Mihály Főiskola, Pécs): Szilikátipari technológiai folyamatok identifikációjának egyes kérdései.

*

A *Koordinációs Kémiai Munkabizottság* 1978. november 14-i ülésének elhangzott előadások:

SZTANYIK B. LÁSZLÓ, VARGA LÁSZLÓ, MÁTHÉ LÁSZLÓ: Radionukleidek eltávolítása a szervezethől komplexképző vegyületekkel, SIMÁNDI LÁSZLÓ: A hazai koordinációs kémiai kutatások a prágai ICCO tükrében.

*

A *Kémiai Technológiai és Vegyi Környezetvédelmi Munkabizottság* 1978. november 16-i ülésének programja:

BÖLCS GYULA (Műszérintermelő Vállalat): A hazai aktívszéngyártás eddigi fejlődése és problémái,

BOZZAI JÓZSEFNÉ (Fővárosi Vízművek): Az aktívszén szerepe Budapest jövőbeni víztisztításában.

NAGY LAJOS GYÖRGY (BME): Víztisztító aktívszének minősítő módszerei és a minősítéssel kapcsolatos problémák,

FÓTI GYÖRGY (BME): Pórusos aktívszének dinamikus viselkedésének minősítési lehetőségei.

*

A *Spektrokémiai Munkabizottság* 1978. november 20-i ülésén ZÁRAY GYULA: Az üregkatódos színeképelemzési sugárforrás néhány paraméterének vizsgálata c. kandidátusi értekezésének előzetes vitájára került sor, majd a munkabizottság megvitatta az 1979. évi program tervezetét.

*

A *Szerves és Gyógyszeranalitikai Munkabizottság* 1978. nov. 21-i ülésén TAKÁCSI NAGY GÉZA (Kőbányai Gyógyszerárugyár): Komplexképzésen alapuló, nyújtott hatású gyógyszerkészítmény formulázása folyadékrendszerben c. kandidátusi értekezésének előzetes vitájára került sor.

*

A *Szerves Kémiai Bizottság* 1978. nov. 21-i ülését a Gyógyszerkutató Intézetben tartotta az alábbi programmal:

LÁNG TIBOR: Az Intézet bemutatása,

TOLDY LAJOS: Áttekintés a Gyógyszerkutató Intézet szerveskémi munkáiról, GYIMESI JÓZSEF: Egy új antibiotikum, az olefinin szerkezetvizsgálata,

SZILÁGYI GÉZA: Vérnyomáscsökkentő hatású piridazin-származékok,

KÖRÖSI JENŐ: Kémiai érdekességek a 2,3-benzodiazepin- és izokinolin-N-imin-származékok előállítására és reakció területén,

BAJUSZ SÁNDOR: Peptisek biológiai hatásának fokozása D-aminosav szubsztitúcióval, HORVÁTH TIBOR: Új daganatellenes hatású cukorszármazékok,

KUSZMANN JÁNOS: Szorbit acetonoizása cink-klorid jelenlétében,

SOHÁR PÁL: Néhány sztereokémiai probléma spektroszkópiai vizsgálata.

*

A Kromatográfiai és Automatikus Elemzés Munkabizottság 1978. nov. 27-i ülésének programja:

SZEPESY LÁSZLÓ: Számítástechnikai igények a kromatográfiában,

INCZÉDY JÁNOS: Jel elemzés Fourier transzformációval,

SIMON FERENCNÉ: Számítógépek alkalmazása a kromatográfiai minőségi és mennyiségi elemzésben,

LEISZTNER LÁSZLÓ: A HP-3354 adatfeldolgozó rendszer kromatográfiai alkalmazása,

INCZÉDY JÁNOS: A retenciós térfogat számítása az ionsere kromatográfiában,

BÖRÖCZ SZILÁRD: Mikroprocesszorok,

SOBOR ZOLTÁN: Mikroprocesszorok alkalmazása a kromatográfiai adatfeldolgozásban,

VERESS GÁBOR: Matematikai és számítástechnikai kérdések a kromatográfiai adatfeldolgozásban,

BEZECH ANDRÁS: Alapvonal korrekció,

FRITSCH SÁNDOR: Átlapoló görbék felbontása.

*

Az Anyag- és Molekulaszerkezeti Munkabizottság 1978. nov. 27-i ülésén RAINER KRAHL (Karl Marx Egyetem, Leipzig): Intermolekuláris interakciók a fosfolipid c. előadása hangzott el.

*

A Szerves Kémiai Bizottság és az MKE Szerves és Gyógyszerkémiai Szakosztálya 1978. nov. 28-i, közös rendezésben tartott előadó ülése programja:

J STREITH (École National Supérieure de Chimie de Mulhouse): Photochemistry as a Powerful Tool in Organic Chemistry,

ZSUGA MIKLÓS és SZABÓ VINCE (KLTE Alkalmazott Kémiai Tanszék): Kromonoid alapvegyületek (kromon, flavon, izoflavon) gyűrűfelnyitása és lebontása.

*

A Spektrokémiai Munkabizottság 1978. dec. 1-i ülésén az analitikai kémiában koncentráció-mérésre használt összes spektrokémiai eljárás hazai oktatásának helyzetét vitatta meg.

*

A Műszaki Kémiai Bizottság 1978. dec. 6-i ülésének programja:

VÉGH JÓZSEF: A cementgyártás korszerű berendezései,

SZABÓ ISTVÁN: A Hejőcsabai Cementgyár helyzete és fejlődése,

DÉRI MÁRTA: Tájékoztató a Veszprémi Vegyipari Egyetem Szilikátkémiai Tanszékének kutatásairól,

DÉRI MÁRTA, MOSER MIKLÓS: Beszámoló a Szilikátkémiai Munkabizottság tevékenységéről,

SZEBÉNYI IMRE: Tájékoztató a tudományági helyzetelemzésekről,

HOLLÓ JÁNOS r. tag, SZEBÉNYI IMRE: Javaslat a Műszaki Kémiai Bizottság 1979. évi munkatervére.

*

Az Elektrokémiai Munkabizottság 1978. dec. 4-5-én tartott ülésén elhangzott előadások:

LOHONYAI NÁNDOR: Beszámoló a BME Szeretlen Kémia Tanszékén folyó korróziós és elektrokémiai munkáról,

HENCSEI PÁL, AMBRUS LÁSZLÓ, BIHATSI LÁSZLÓ, NAGY JÓZSEF: Szilikon-gyanta alapú bevonatok a korrózióvédelemben,

JUHÁSZ TÓTH FRIGYESNÉ: Ólom-ötvözetek salétromsavas korróziója,

BOKOR LÁSZLÓNÉ: Aromás szénhidrogénekből és alumíniumhalogenidekből álló rendszer vizsgálata alumínium galvánikus leválasztása céljából,

FÜLÖP MIHÁLY: Elektrokémiai kutatások a Fizikai Kémia tanszéken,

SOÓS JÁNOS: Elektrokémiai mérőműszerek konstrukciós kérdései,

VERHÁS JÓZSEF, BUKTA JÁNOS: Nyersolaj elektromos vezetésének vizsgálata,

NOSZTICZIUS ZOLTÁN, SCHUBERT ANDRÁS: Membránpolarizációs jelenségek vizsgálata,

TÓTH ENDRE: Nyomatott huzalozású lemezek kémiai és elektrokémiai technológiái,

SZEBÉNYI IMRÉNÉ, KOVÁCS GÁBORNÉ: Szerves kémiai szintézisek elektrokémiai úton,

KORÁNYI GYÖRGY, GAGYI PÁLFFY EDIT: Szerves vegyületek folyamatos üzemű elektrolyzise,

KOVÁCS LÁSZLÓ: Nyugvó- és fluidizált ágyas elektrokémiai reaktorok vizsgálata,

KISS LÁSZLÓ GY., CSORBA LŐRINC: Leclanche típusú depolarizátor masszák minősítő vizsgálata,

KERTI JÓZSEF: Prototrop ioncsere láncolat
ZÖLD ERNŐ, KISS LÁSZLÓ Gy.: Áram-
generátorok hűtővízrendszerében fellépő kor-
róziós jelenségek,

BERECZ ENDRE: Beszámoló az ISE Buda-
pesten tartott kongresszusáról.

*

*Az Anyag- és Molekulaszerkezeti Munka-
bizottság* 1978. dec. 12-i ülésén **L. A. GRIBOV**
(Vernadskij Analitikai Kémiai és Geokémiai
Intézet, Moszkva): *Modern Possibilities in the
Calculation of Vibrational and Vibronic
Spectra of Polyatomic Molecules* c. előadása
hangzott el.

*

A Szilárdtestkémiai Munkabizottság 1978.
dec. 18-i ülésén elhangzott előadások:

MOSER MIKLÓS: Szilárd anyagok ideális és
reális mikrostruktúrája,

NAGY LAJOS GYÖRGY: Pórusok, nagy
fajlagos felületű rendszerek struktúrájának
vizsgálata adszorpciós és radiokémiai mód-
szerekkel.

*

*A Kémiai Technológiai és Vegyi Környezet-
védelmi Munkabizottság* 1979. jan. 19-i ülésé-
nek programja:

GÖRÖG JENŐ: A biológiai víztisztítással
kapcsolatos legfontosabb elméleti kérdések,

PÉCZELI BÉLA: A biológiai víztisztítás
jelentősége az OKGT vállalatának környezet-
védelmében,

BÉRES BÉLA: A biológiai szennyvíztisztí-
tás szerepe és problémái a Fővárosi Csator-
názási Műveknél.

*

A Spektrokémiai Munkabizottság 1979. jan.
19-i ülésének napirendje:

KISSNÉ ERŐSS KLÁRA: „Elválasztás nél-
küli mennyiségi elemzés infravörös spektro-
fotometriás módszerrel” c. kandidátusi érte-
kezés előzetes vitája,

TRÄGER TAMÁS: „A mátrixhatás csökken-
tése és a pontosság növelése szilikátok
röntgenfluoreszcens szinképelemzése során” c.
kandidátusi értekezés előzetes vitája,

ZIMMER KÁROLY: Beszámoló a Spektro-
kémiai Munkabizottság 1978. évi tevékeny-
ségéről,

TÖRÖK TIBOR: Üregkátód-atlasz kiadására
vonatközo javaslat.

*

Az Elektroanalitikai Munkabizottság 1979.
február 22-i ülésén áttekintette az elektro-
analitikai módszerek timföldipari alkalmazá-

sában elért kutatási eredményeket az alábbi
előadások alapján:

VÁRHEGYI GYÖZÖ: (Aluterv-FKI) meg-
nyitó,

TOMCSÁNYI LÁSZLÓ: (FKI) Alumínátlugok
szervesanyagtartalmának mérése a polaro-
gráfias maximum-elyomás alapján,

BERTÉNYI ISTVÁN: (FKI) Gallium vizs-
gálata voltammetriás módszerekkel nátrium-
aluminát oldatokban,

**KLUG OTTÓ, FARKAS FERENC, KOVÁCS
FERENC, GOMBOS MÁRTON:** (Aluterv, FKI)
A kontaktusnélküli elektromos vezetésmérés
új módszerei és az ezekkel végzett kutatások
a timföldgyári oldatok elemzésére,

WÉBER JÓZSEF (Miskolci Nehézipari Mű-
szaki Egyetem): Timföldgyári nátrium-alu-
minát oldatok elektrokémiai vizsgálata az
üzemi elemzés előkészítésére,

**FARKAS FERENC, KOVÁCS FERENC, GOM-
BOS MÁRTON, KLUG OTTÓ** (Aluterv, FKI):
Timföldgyári nátrium-aluminát oldatok on-
line elemzésében elért eredmények,

B. NAGY SÁNDOR: (Szerves Vegyipari
Kutató Intézet) Dielektromos nedvességtar-
talom vizsgálatok a timföldgyártásban,

BERTÉNYI ISTVÁN, TOMCSÁNYI LÁSZLÓ:
(FKI) A nátriumion szelektív elektród fel-
használása az aluminát lúg oldat Na-ion tar-
talmának folyamatos mérésére,

TOMCSÁNYI LÁSZLÓ: a „Fluchek” gáz-
analizátor.

*

*A Reakciókinetika és Katalízis Munkabi-
zottság* február 22–23-i ülésének programja:

BENEDIK PÁL: Homogén gázreakciók szim-
ulációja (tapasztalatok és gondok),

MARKÓ LÁSZLÓ: Újabb eredmények a
fémklaszterek területén (Beszámoló a 3. euró-
pai Szervetlenkémiai Konferenciáról),

BICZÓ GÉZA: Kvantumkémiai módszerek
alkalmazhatóságának lehetőségei a katalízis
elméletében.

RÁCZ GYÖRGY: A reakciókinetika labora-
tóriumi oktatása a vegyészmérnöképzés má-
sodik lépcsőjében.

*

A Termoanalitikai Munkabizottság 1979.
február 26-i ülésének előadásai:

VANCSÓ GYULÁNÉ: Iontartalmú polimerek
termikus vizsgálata,

**VARGA JÓZSEF, MENCZEL JÓZSEF, SOLTÍ
ÁGNES:** A poliolefinok kristályosodásának és
olvadásának kalorimetriás (DSC) vizsgálata,

TAKÁCS ERZSEBET, DOBÓ JÁNOS: Mikro-
kalorimetria alkalmazása a nagy konverziójú
polimerizáció tanulmányozására,

**SZÉKELY TAMÁS, VÁRHEGYI GÁBOR, TILL
FERENC, BLAZSÓ MARIANNE:** Újabb ered-
mények a polipropilén és a polikidonok hő-
bomlásának termoanalitikai vizsgálatáról,

PÁLL ANDRÁSNÉ, NAGY JÓZSEF, FAZEKAS GÁBORNÉ, LIPTAY GYÖRGY, PETRIK OLIVÉRNÉ: Szilikon alapú fröccs sajtoló anyagok termikus polikondenzációs kinetikájának vizsgálatára,

PÁL KÁROLYNÉ, GRÖBLER ANDRÁS: Az égési feltételek kialakulásának vizsgálata polimer rendszerekben.

*

Az *Izotópalkalmazási Munkabizottság* és a *Radioanalitikai Munkabizottság* valamint a BME Tanreaktora együttes tudományos ülésén BEREZNAI TAMÁS: A komparátor technika neutronaktivációs analitikai alkalmazásával kapcsolatos módszertani vizsgálatok c. kandidátusi értekezésének előzetes vitájára került sor.

*

Az *Élelmiszertudományi Komplex Bizottság* 1979. március 9-i ülésén megvitatta a

Bizottsághoz koordinált munkabizottságok 1978. évi tevékenységéről szóló jelentést, valamint az 1979. évi munkaprogramokat. A Bizottság javaslatot tett mikrotápanyagokkal foglalkozó munkabizottság létesítésére. Az ülésen meghatározták az 1980. évi Élelmiszertudományi Konferencia témaköreit.

*

A *Vegyipari Rendszertechnikai Munkabizottság* 1979. március 29–30-i ülészakán a Vegyipari rendszertechnikával foglalkozó kutatóhelyek beszámolóját vitatta meg. Az ülés keretében e mellett az alábbi előadásokra került sor:

VIRÁG TIBOR: Áramlástanilag lineáris vegyipari folyamatok matematikai modelljeinek egységes kezelése (kandidátusi disszertáció előzetes vitája),

ALMÁSI GEDEON: Mérlegegyenletek és mérési hibák (doktori disszertáció előzetes vitája).

BESZÁMOLÓK

A magyar-norvég közös elektrodiffrakciós molekulaszervezet-kutatások áttekintése*

HARGITTAI ISTVÁN

a kémiai tudományok doktora

(MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, 1525 Budapest, Pf. 17)

Mintegy 10 éve folynak magyar—norvég közös elektrodiffrakciós molekulaszervezet-kutatások. Az együttműködés néhány jellemző eredményét most Otto Bastiansen professzor 60. születésnapja alkalmából foglaljuk össze. Bastiansen professzor, jól ismert kimagasló tudományos tevékenységén túlmenően, jelentősen hozzájárult a nemzetközi tudományos együttműködéshez is. A Magyar Tudományos Akadémia meghívása nyomán létrejött első magyarországi látogatása 1967-ben ösztönzőleg hatott a hazai elektrodiffrakciós molekulaszervezet-kutatások kibontakozásához. Ez a látogatás volt lényegében a kezdete az azóta fokozatosan erősödő együttműködésnek és a tudományos kutatók kölcsönös látogatásainak. Ezek az egyébként hivatalos egyezményben nem rögzített közös munkák élvezik a Magyar Tudományos Akadémia, a Kulturális Kapcsolatok Intézete, a Norvég Tudományos Kutatási Tanács és a Norvég Külügyminisztérium Kulturális Osztálya támogatását. A közös kutatásokban résztvevő intézmények a MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, az Oslói Egyetem és a Trondheimi Egyetem (Norvég Műszaki Egyetem). Bár a jelen összefoglaló konkrét eredményekről szól, szeretnénk hangsúlyozni a közvetett eredmények jelentőségét is. Ez többek között a tudományos gondolatok, ötletek, a tapasztalat cseréjét, az alkotó atmoszférához való hozzájárulást, a tudományos vitákat, a kísérleti technika fejlesztését jelenti. Azt is reméljük, hogy a tudományos együttműködés elősegíti a tágabb értelemben vett kölcsönös megismerést és megértést is.

Az együttműködés eddig főleg a konformációs analízis, az intramolekuláris mozgás tanulmányozása és a kén kötés-konfigurációk meghatározásában folyt. Az alábbiakban néhány jellemző eredményt mutatunk be.

Konformációs analízis

A 3-klór-1-propanol, $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ elektrodiffrakciós vizsgálatában [4, 5]** ötféle forgási forma jelenlétének lehetősége is felmerült. Ezeket az 1. ábra mutatja be. Az öt közül a következő három jelenlétét állapítottuk meg a feltüntetett relatív mennyiségben:

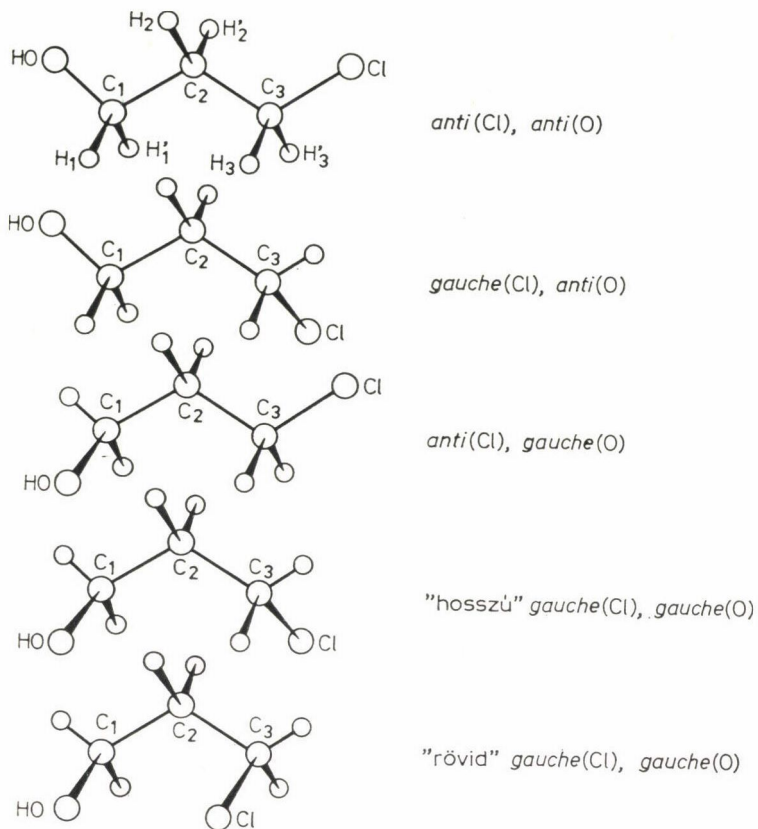
„anti(Cl), *gauche*(O), 17%
 „hosszú” *gauche*(Cl), *gauche*(O), 64%
 „rövid” *gauche*(Cl), *gauche*(O), 19%

Igy a *gauche* formák az uralkodóak és a legnagyobb mennyiségben a feszülésmentes *gauche*, *gauche* konformer fordul elő.

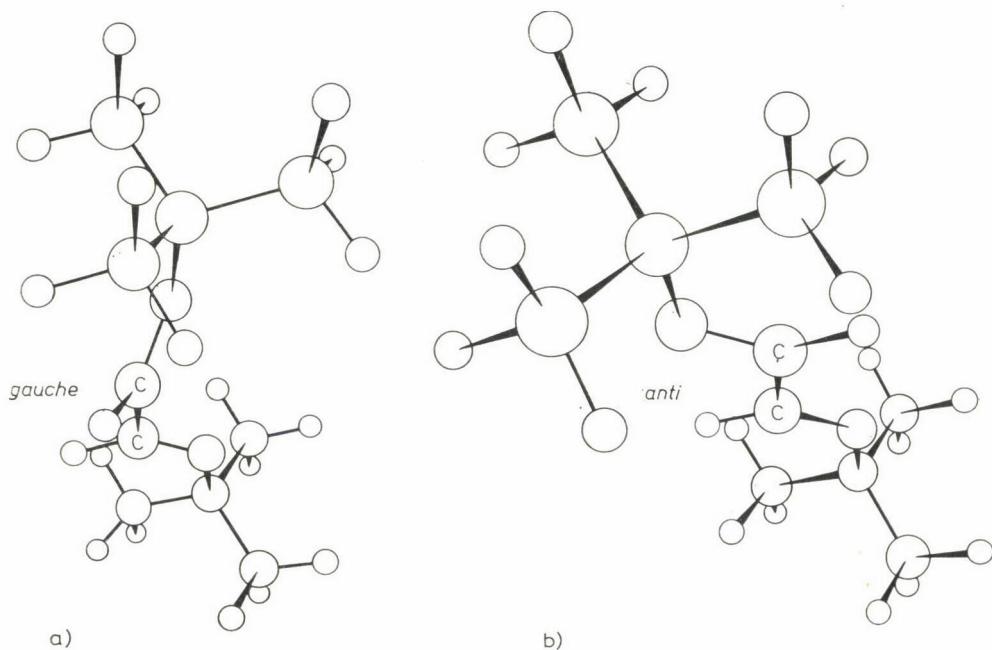
Az N,N'-di-terc-butil-1,2-etándiimin molekulák túlnyomó többsége *gauche* konformációjú a gázfázisban, a központi C—C kötés körüli elrendeződést tekintve [18, 20]. Ezt a *gauche* formát a *syn* konformerből a központi kötés körül 65°-os elforgatással kapjuk. A kísérleti adatok kis mennyiségű *anti* forma jelenlétét is jelezték. A két konformer modelljét a 2. ábra mutatja be. A kettős kötés körül az elrendeződés egyértelműen *transz*. A C—N egyes kötés körül olyan a forgási forma, hogy a C=N kettős kötés és a csatlakozó terc-butil csoport egyik C—C kötése egy síkban van.

* A norvég „Kjemi” című folyóiratban 1978 októberében megjelent dolgozat nyomán, némi rövidítéssel készült.

** A magyar—norvég közös közleményeket hozzávetőlegesen megjelenésük időrendjében soroltuk fel a hivatkozásokban.

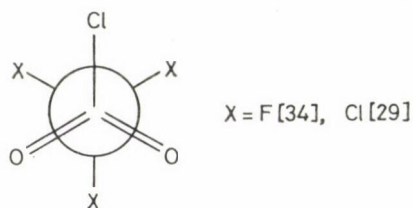


1. ábra. A 3-klór-1-propanol ötféle forgási formája

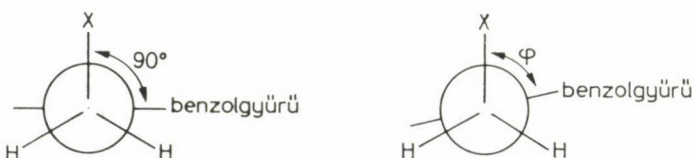


2. ábra. Az N,N' -di-terc-butyl-1,2-etándiimin-molekula *gauche* (a) és *anti* (b) konformációjú modellje (a központi C—C kötés körüli forgást tekintve)

A közösen tanulmányozott szulfonmolekulák $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{F}$ [22], $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$ [13], OCNSO_2Cl [27], $\text{CH}_3\text{CHSO}_2\text{Cl}$ [24], $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{Cl}$ [19], $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ [34], $\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ [29] egy részének konformációs viszonyairól a közelmúltban beszámoltunk e folyóirat hasábjain [36]. A trifluormentil-szulfonil-klorid és a triklórmetil-szulfonil-klorid egyértelműen nyitott állású.



A benzil-klorid és benzil-bromid molekulaszervezetét a Moszkvai Állami Egyetem Elektrodiffrakciós Laboratriumának kezdeményezésére hármass együttműködésben határoztuk meg. A benzolszulfonil-klorid szerkezetvizsgálatának eredményeihez [13] hasonlóan a kísérleti adatokat itt is kétféle modellel lehetett reprodukálni. Ezek Newman-féle vetületi képe a következő: az aszimmetrikus modell φ szöge a klórszármazékban $68(4)^\circ$, a brómszármazékban



pedig $74(1)^\circ$. A két modell lényegesen különbözik a $> \text{C}-\text{C}$ kötés körüli forgástól függő kölcsönhatások tartozó rezgési amplitúdóiban.

Bonyolultabb, $\text{Si}-\text{O}$ kötéssel tartalmazó molekulák elektrodiffrakciós vizsgálatához kapcsolódva tanulmányoztuk *ab initio* kvantumkémiail számításokkal a szilándiol és szilántriol konformációs stabilitását [16, 21]. Megállapítottuk, hogy a szilándiol nyitott forgási formáinak számított relatív energiája a metándiol megfelelő adataihoz hasonlóan változik, de maguk a relatív energiák kisebbek. Az eltérés feltehetően nem a szilíciumatom d-pályáinak felhasználásával kapcsolatos. A szilántriolra kapott eredmények nem utalnak az anomer effektus jelenlétére. A fedő állású forma valamivel stabilisabb, mint a nyitott állású a számítások szerint.

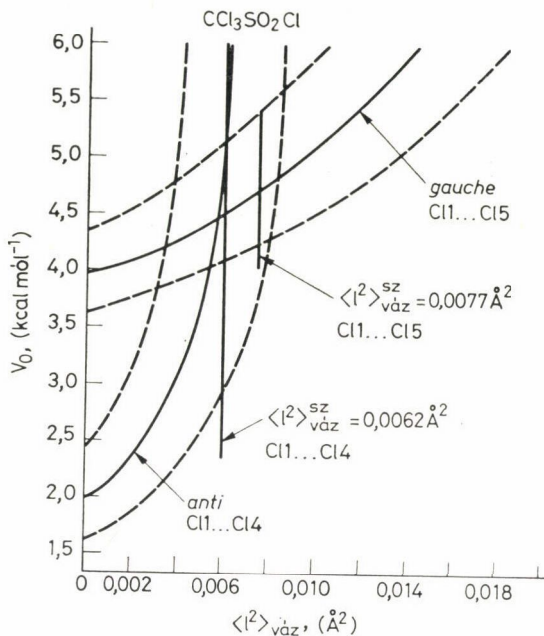
Az intramolekuláris mozgás vizsgálata

Az elektrodiffrakciós szerkezetanalízis fontos kiegészítéseként a következő molekulákra végeztünk közösen spektroszkópiail számításokat

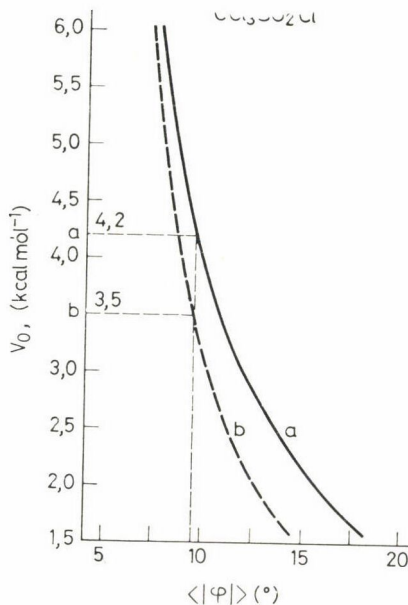
- SOCl_2 , SO_2Cl_2 [1]
- SO_2F_2 [2]
- $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{F}$, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ [6]
- volfrám-oxidok [10, 11]
- 1,4-tioxán [12]
- $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3$ [9]
- $\text{AlBr}_3 \cdot \text{NH}_3$, $\text{GaCl}_3 \cdot \text{NH}_3$, $\text{GaBr}_3 \cdot \text{NH}_3$ [15]
- GeCl_2 [17]
- $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BF}_3$, $(\text{CH}_3)_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3$ [33]

Egyes esetekben részletesen tanulmányoztunk olyan kérdéseket, mint a közepes rezgési amplitúdók érzékenysége a molekuláris erőter változásaira, a gyűrűvetődés eredete [11], az intramolekuláris mozgás változásai a komplexképződés folyamán [8, 9].

A BASTIANSEN és munkatársai által felfedezett [37–39] *rövidülési* (*shrinkage*) effektus tanulmányozására két közös munkában különösen nagy figyelmet fordítottunk. Így az összes fontosabb nem-kötés jellegű kölcsönhatáshoz tartozó *rövidülési* effektust meghatároztuk a monobróm-diacetilén-molekulában, $\text{Br}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ [3]. A kobalt(II)-klorid magashőmérsékletű elektrodiffrakciós vizsgálatában [7] pedig a spektroszkópiail módszerekkel nehezen meghatározható ν_2 hajlítási frekvenciát a *rövidülési* effektus alapján határoztuk meg. Az ebben a munkában kidolgozott módszert később más átmenetifém-dihalogenidek vizsgálatában is sikeresen alkalmaztuk [40].

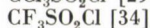
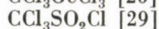
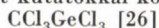


3. ábra. A forgási gátat ($\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl}$) meghatározó egyenletek grafikus megoldása [41] feltételezve, hogy a *gauche* és *anti* kölcsönhatás vázrezgése azonos. A folytonos vonalak a kísérletileg meghatározott közepes rezgési amplitúdóknak felelnek meg, a szaggatott vonalak pedig a hibahatároknak. A függőleges vonalak a számított vázrezgéseket jelzik [29]



4. ábra. A forgási gát ($\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl}$) becslése az átlagos torziós szög, $\langle |\varphi| \rangle$, alapján [28], a) numerikus integrálással, b) közelítő kifejezés alkalmazásával [29]

Forgási gátakat becsültünk meg az elektrondiffrakciós adatokból meghatározott közepes rezgési amplitúdók [41] valamint az átlagos torziós szögek [28] alapján. Az utóbbi módszert szovjet kutatókkal közösen dolgoztuk ki. A tanulmányozott molekulák a következők voltak:



A kétféle megközelítés alkalmazását a triklórmetil-szulfonilklorid példájával illusztráljuk a 3. és 4. ábrán.

Kén kötéskonfigurációk meghatározása

Már említettük, hogy az együttműködés keretében egész sor szulfonmolekula szerkezetét határoztuk meg [13, 19, 22, 24, 27, 29, 34]. Ezek egy részéről [42, 43a] és a szulfonok szerkezeti változásaira vonatkozó megfigyeléseinkről [42, 43b] összefoglalóan is beszámoltunk. A szulfonok sorában megfigyelt szerkezeti jellegzetességeket a vegyérték-héj elektronpár taszításokkal és a nem-kötés jellegű atom-atom kölcsönhatásokkal értelmeztük. A szerkezetmeghatározásokat a geometriai és rezgési paraméterek közötti korreláció vizsgálata egészítette ki [25, 31, 32]. Éppen a szulfonok sorában megfigyelt szerkezeti változások és a geometriai és rezgési paraméterek korrelációjára vonatkozó eredmények nyomán jutottunk arra a következtetésre, hogy a triklórmetilszulfonil-klorid korábban közölt szerkezete [44], elsősorban az $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ kötésszög és az $\text{S}=\text{O}$ kötéshossz, hibás. A triklórmetilszulfonil-klorid újrvizsgálatát [29] kiegészítettük a trifluormetilszulfonil-klorid szerkezetmeghatározásával [34]. A két vegyületre meghatározott geometriai paramétereket az 1. táblázatban közöljük. A triklórmetilszulfonil-klorid

1. táblázat

A trifluórmetilszulfonil-klorid és triklórmetilszulfonil-klorid geometriai paraméterei (X=F,Cl)

	$\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Cl}$	$\text{CCl}_3\text{SO}_2\text{Cl}$
Kötéshosszak (Å)		
C — X	1,324 (4)	1,757 (10)
S = O	1,415 (7)	1,420 (3)
S — Cl	2,015 (5)	2,020 (5)
S — C	1,856 (6)	1,865 (30)
Kötésszögek (°)		
C — S = O	108,3 (7)	108,3 (7)
S — C — X	109,1 (4)	108,8 (12)
Cl — S — C	98,7 (4)	97,9 (8)
O = S = O	122,4 (10)	121,5 (9)
Cl — S = O	108,3 (3)	109,2 (6)

általunk meghatározott szerkezete összhangban van a szulfonokban megfigyelt geometriai változásokkal és a geometriai és a rezgési paraméterek korrelációjára megállapított összefüggésekkel. A trifluormetilszulfonil-klorid legérdekesebb szerkezeti jellegzetessége, hogy S—C kötése majdnem 0,1 Å-mel hosszabb a metánszulfonil-klorid S—C kötésénél [45].

A toluol vizsgálata

SZABÓ ZOLTÁN akadémikus kezdeményezésére meghatároztuk a toluol molekulaszerkezetét [23] elsősorban a metilcsoport és a fenilcsoport C—H kötéshosszbeli különbségének megállapítása céljából. Mivel viszonylag kis hatás tanulmányozásáról volt szó, a kísérleti adatok elemzését mindkét laboratóriumban elvégeztük. A kapott eredmények összhangban voltak. Megállapítottuk, hogy a metilcsoport C—H kötése egyértelműen hosszabb a fenilcsoport C—H kötésénél. Ezt a megfigyelést további számítások is alátámasztották [46].

További tervek

Az elmúlt tíz év során a magyar és norvég elektrondiffrakciós csoport jól megismerte egymást és kialakultak a hatékony együttműködés feltételei. A korszerű kísérleti és számítási módszerek olyan bonyolultak, hogy az ötletek, tapasztalat és konkrét munka cseréje mindkét fél számára feltétlenül előnyös. A jelenlegi fejlődés szerint mindkét csoport érdeklődésében fontos helyet foglalnak el az intramolekuláris mozgás, közte a konformációs egyensúlyok, a szervetlen vegyületek szerkezete, valamint az elektrondiffrakciós módszer lehetőségének kiterjesztése más fizikai módszerek és elméleti számítások felhasználásával.

IRODALOM

I. Magyar—norvég közös közlemények

1. I. HARGITAI, S. J. CYVIN: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 61 (1969) 51.
2. S. J. CYVIN, I. HARGITAI: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 61 (1969) 159.
3. A. ALMENNINGEN, I. HARGITAI, E. KLOSTER-JENSEN, R. STØLEVIK: Acta Chem. Scand., 24 (1970) 3463.
4. O. BASTIANSEN, J. BRUNVOLL, I. HARGITAI: Molecular Structures and Vibrations. Szerk.: S. J. Cyvin. Elsevier, Amsterdam, London, New York, 1972.
5. O. BASTIANSEN, J. BRUNVOLL, HARGITAI I.: Kém. Közlem., 37 (1972) 379.
6. S. J. CYVIN, S. DOBOS, I. HARGITAI, M. HARGITAI, E. AUGDAHL: J. Mol. Struct., 18, (1973) 203.
7. J. TREMMEL, A. A. IVANOV, GY. SCHULTZ, I. HARGITAI, S. J. CYVIN, A. ERIKSSON: Chem. Phys. Lett., 23 (1973) 533.
8. M. HARGITAI, I. HARGITAI, B. N. CYVIN, S. J. CYVIN: Proceedings of All India Symposia on Physics Education and Research. Vol. II, Kerala, 1974.
9. S. J. CYVIN, B. N. CYVIN, I. HARGITAI: J. Mol. Struct., 23 (1974) 385.
10. S. J. CYVIN, I. HARGITAI: Acta Chim. (Budapest), 83 (1974) 321.
11. B. N. CYVIN, M. HARGITAI, S. J. CYVIN, I. HARGITAI: Acta Chim. (Budapest), 84 (1975) 55.
12. G. HAGEN, I. HARGITAI, GY. SCHULTZ: Acta Chim. (Budapest), 86 (1975) 219.
13. J. BRUNVOLL, I. HARGITAI: J. Mol. Struct., 30 (1976) 361.
14. N. I. SADOVA, L. V. VILKOV, I. HARGITAI, J. BRUNVOLL: J. Mol. Struct., 31 (1976) 131.
15. S. J. CYVIN, I. HARGITAI: Spectrosc. Lett., 9 (1976) 131.
16. I. HARGITAI, H. M. SEIP: Acta Chem. Scand. A30 (1976) 153.
17. J. BRUNVOLL, I. HARGITAI: Acta Chem. Scand., A30 (1976) 230.
18. R. SEIP, HARGITAI I.: Magy. Kém. Foly., 82 (1976) 507.
19. I. HARGITAI, J. BRUNVOLL: Acta Chem. Scand., A30 (1976) 634.
20. I. HARGITAI, R. SEIP: Acta Chem. Scand., A30 (1976) 540.
21. HARGITAI I., H. M. SEIP: Magy. Kém. Foly., 83 (1977) 169.
22. I. HARGITAI, R. SEIP, K. P. R. NAIR, C. O. BRITT, J. E. BOGGS, B. N. CYVIN: J. Mol. Struct., 39 (1977) 1.
23. R. SEIP, GY. SCHULTZ, I. HARGITAI, Z. G. SZABÓ: Z. Naturforsch., 32a (1977) 1178.
24. J. BRUNVOLL, I. HARGITAI: Acta Chim. (Budapest), 94 (1977) 333.
25. J. BRUNVOLL, I. HARGITAI: Spectrosc. Lett., 10 (1977) 815.
26. I. HARGITAI, J. BRUNVOLL: J. Mol. Struct., 44 (1978) 107.
27. J. BRUNVOLL, I. HARGITAI, R. SEIP: J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1978) 299.
28. L. V. VILKOV, N. P. PENIONZHKEVICH, J. BRUNVOLL, I. HARGITAI: J. Mol. Struct., 43 (1978) 109.
29. J. BRUNVOLL, I. HARGITAI, R. SEIP: Z. Naturforsch., 33a (1978) 222.
30. I. HARGITAI, J. BRUNVOLL, R. SEIP: Seventh Austin Symposium on Gas Phase Molecular Structure. Austin, 1978.
31. J. BRUNVOLL, I. HARGITAI: Acta Chim. (Budapest), 96 (1978) 337.
32. HARGITAI I., J. BRUNVOLL: Kém. Közlem., sajtó alatt
33. B. N. CYVIN, S. J. CYVIN, M. HARGITAI, I. HARGITAI: Z. anorg. allg. Chem., 440 (1978) 111.
34. J. BRUNVOLL, I. HARGITAI, M. KOLONITS: Z. Naturforsch., 33a (1979) 1236.
35. M. HARGITAI, J. BRUNVOLL: Inorg. Chim. Acta Lett., 31 (1978) L 379.

II. További hivatkozások

36. I. HARGITTAI, GY., SCHULTZ, M. KOLONITS: J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1977) 1299.
 37. A. ALMENNINGEN, O. BASTIANSEN, T. MUNTHE-KAAS: Acta Chem. Scand., 10 (1956) 261.
 38. A. ALMENNINGEN, O. BASTIANSEN, M. TRÆTTEBERG: Acta Chem. Scand., 13 (1959) 169.
 39. A. ALMENNINGEN, O. BASTIANSEN, M. TRÆTTEBERG: Acta Chem. Scand., 15 (1961) 1557.
 40. I. HARGITTAI, J. TREMMEL: Coord. Chem. Rev., 18 (1976) 257.
 41. J. KARLE: J. Chem. Phys., 45 (1966) 4149.
 42. I. HARGITTAI: Sulphone Molecular Structures. Lectures Notes in Chemistry, Vol. 6, Springer-Verlag, Berlin—Heidelberg—New York, 1978.
 43(a). HARGITTAI I.: Kém. Közlem., 50 (1978) 339.
 (b). HARGITTAI I.: Kém. Közlem., 50 (1978) 457.
 44. N. V. ALEKSEEV: Zh. Strukt. Khim., 8 (1967) 532.
 45. M. HARGITTAI, I. HARGITTAI: J. Chem. Phys., 59 (1973) 2513.
 46. A. DOMENICANO, GY. SCHULTZ, I. HARGITTAI: J. Mol. Struct., sajtó alatt

A Koordinációs Kémiai Munkabizottság 1976—78. évi tevékenységéről*

BURGER KÁLMÁN

a kémiai tudományok doktora, a munkabizottság elnöke

A Munkabizottság programját éves bontásban tükröző számokat az I. táblázatban foglaltuk össze. Látható, hogy bizottságunk a beszámolási időszakban 13 ülést tartott, ebből kettőt más munkabizottsággal (az Elektrokémiai, illetve az Izotópalkalmazási MB-al) közösen. Üléseinken 18 hazai és 6 külföldi (3 angol, 1 Egyesült Államok-beli, 1 csehszlovák, 1 japán) kutató előadása hangzott el, 6 kandidátusi és 3 doktori értekezés házi vitáját rendeztük meg. A programban ugyan csak 5 tudományos szervezési előadás szerepelt, de üléseinken rendszeresen, az „egyebek” napirendi pont keretében foglalkoztunk a terület tudomány szervezési kérdéseivel.

I. táblázat

Adatok a Koordinációs Kémiai Munkabizottság
1976—1978 évi tevékenységéről

Év	Ülés ^f	Disszertáció ^d		Tudományos előadás (beszámoló, hazai)	Tud. szervezési előadás	Külf. előadó
		Kand.	Dokt.			
1976 ^e	5	1	3 (2 védett)	3	2 ^a	2
1977	5	4	—	6	1 ^b	3
1978	3	1	—	9	2 ^c	1
1976—78	13	6	(2) 2 (2)	18	5	6

Megjegyzések:

^a Ajánlások a „Biológiailag aktív vegyületek kutatása” c. főirányba felveendő koord. kém. témákra;

A MB hatáskörébe tartozó középtávú tud. tervek megvitatása

^b A hazai koordinációs kémiai kutatások szcientometriája (Papp S.)

^c Az 1982-ben Magyarországon rendezendő ICCS előkészítése

^d A Munkabizottság az általa megvitatott disszertációk közül 2 kandidátusi és 1 doktori értekezés esetében kiegészítést, illetve átdolgozást javasolt.

^e Együttes ülés az Izotópalkalmazási MB-gal, ill. az Elektrokémiai MB-gal

^f Az évente tartott Komplexkémiai Kollokviumokon a MB aktív részvétele mellett alkalmanként 20—30 tudományos előadás hangzik el.

* A Fizikai Kémiai és Szervetlen Kémiai Bizottság 1978. október 23-án tartott ülésén elhangzott előadás.

Munkabizottságunknak 22 tagja van, ezek közül 1 akadémikus, 9 a tudományok doktora, 11 kandidátus. A bizottságban minden olyan munkahely képviselve van, ahol koordinációs kémiai tárgyú kutatások folynak. A tagok közül 18-an egyetemi tanszéken, 3-an akadémiai kutatóintézetben és 1 tagunk ipari kutatóintézetben dolgozik. Ez az összetétel is tükrözi, hogy a hazai koordinációs kémiai kutatások jelentős része alap kutatás jellegű, bár éppen a beszámolási időszakban bizonyos egészséges eltolódás volt észlelhető az alkalmazott koordinációs kémia irányába. Ennek a tematika bővülésnek az eredményei először csak ipari kutatási jelentésekben szerepeltek, újabban mindinkább megjelennek a hazai komplexkémiai irodalomban is.

Munkabizottságunk egyik legfontosabb feladata, hogy kritikusan vitaforumot biztosítson az új kutatási eredmények bemutatására. Üléseinkre valóban az élénk, segítőkész vita a jellemző. Nem készült ugyan pontos statisztika, de óvatos becslés alapján úgy tűnik, hogy az előadásokat követő vita időtartama kb. egyharmada az előadásénak. Ezek eredményét érzékelteti például, hogy a bemutatott 6 kandidátusi disszertáció közül kettőnél, a 3 tudományok doktori értekezés közül egyenlő a bizottság az anyag kiegyesítségét, illetve átdolgozását. A többi disszertáció végleges formájának kialakításához is jelentősen hozzájárult a munkabizottságban lefolytatott vita.

A munkabizottság szorosan együttműködik a Magyar Kémikusok Egyesülete Komplex Kémiai Szakcsoportjával. Az együttműködés legkifejezettebben az évente megrendezett Koordinációs Kémiai Kollokviumokon nyilvánul meg. E rendezvény keretében általában 20–30 tudományos előadás hangzik el. Az előadók zöme a fiatalabb kutatók közül kerül ki. A munkabizottság tagjai a kollokviumokon is éppen a jó vitaszellem megteremtésével segítik az eredményes munkát.

Munkabizottságunk másik fontos feladata, hogy a hazai kutatások mellett figyelemmel kísérje a tudományterület nemzetközi fejlődését és értékelje — lehetőség szerint befolyásolja — a hazai kutatások helyzetét a nemzetközi mezőnyben. A beszámolási időszakban e feladat teljesítését megkönnyítette, hogy a rendszeresen kétvétenként megrendezett nagy nemzetközi koordinációs kémiai konferenciára, az ICCS-re 1976-ban Hamburgban, 1978-ban Prágában került sor. Így ezeken a munkabizottság számos tagja vehetett részt és közösen végezhetjük az értékelést.

Megállapítható, hogy a hazai koordinációs kémiai kutatások közül a fémorganikus komplexek előállításával és reakcióival foglalkozó munkák, több munkahelyen is folyó komplex kinetikai és egyensúlyi vizsgálatok valóban a tudományterület nemzetközi fejlődésének irányvonalába esnek és színvonaluk is eléri a nemzetközi színvonalat. E kutatások nemzetközi elismerését mutatja a hazai komplexkémikusok plenáris és meghívott szekció előadói szerepelteése nemzetközi konferenciákon, szerkesztőbizottsági tagságuk nemzetközi folyóiratokban és nem utolsósorban dolgozataik irodalmi hivatkozásokban tükröződő nemzetközi visszhangja.

E kutatások megfelelő szintjének biztosításához hozzájárult, hogy a komplex egyensúlyi vizsgálatok eredményeinek értékelésében a korábban használt grafikus módszereket mindenütt felváltották a nagy teljesítőképességű számítógépi eljárások, a kinetikai vizsgálatokban mindinkább szerepel a gyorsreakciók vizsgálata, egyes szerkezetvizsgáló területeken helyet kaptak a nagyműszeres spektroszkópiai módszerek (NMR, Mössbauer) is.

A korábbi preparatív, egyensúlyi, kinetikai és szerkezeti vizsgálatok mellett az utóbbi években néhány újabb kutatási irány is kialakult. Ezek közül említést érdemelnek a prebiotikus folyamatok koordinációs kémiai modellezésére irányuló kutatások, a bioligandumok komplexképződésének tanulmányozásával foglalkozó munkák és a kalorimetria szélesebb körű felhasználását segítő kutatások.

A fentiek megállapítása mellett be kell látnunk, hogy a koordinációs kémia nemzetközi fejlődésében mindinkább és mind nagyobb mértékben szerepet kapnak a drágább, számunkra nehezen hozzáférhető, vagy akár hozzáférhetetlen módszerek (pl. ESCA). A koordinációs kémia, amely korábban és hosszú ideig a kis anyagi igényű, „olesón” művelhető tudományok közé tartozott, mindinkább pénzigényessé válik. Sajnos, ezen a területen anyagi okok miatt nem vagyunk versenyképesek. Összetettebb komplexek röntgen szerkezetvizsgálatára pl. itthon nem is igen gondolhatunk, de még a nagyobb teljesítőképességű spektroszkópiai módszerek (Fourier-analízis) alkalmazása is nehézségekbe ütközik. A komplex kinetikában külföldön mindinkább előtérbe kerülő relaxációs eljárások hazai bevezetése is még várat magára.

A változó fejlődési tendencia mellett a hazai kutatások a jelenlegi szinten tartása is nagyobb anyagi támogatást igényelne. Ez annál is inkább indokolt volna, mert ma még, úgy tűnik, kutatásaink nemzetközi összehasonlításban is jó színvonalat képviselnek.

A hazai koordinációs kémiai irodalom bemutatására munkabizottságunk a beszámolási időszakban elkészítette a hazai koordinációs kémiai kutatások teljes publikációs listáját (1934–1976-ig) és összegyűjtötte a Science Citation Index alapján az egyes dolgozatokra az 1967-től 1976-ig terjedő tíz éves időszakban közzétett idézeteket. Bár kétségtelen, hogy az egy dolgozatról közzétett idézetek száma semmiképp sem lehet a dolgozat értékének egyedüli (vagy akár

csak legfontosabb) mérőszáma, kétségtelen az is, hogy a nemzetközi ismertség az elismertségnek alapvető feltétele és ebből az analízisből ez kiténik.

A feldolgozott irodalom összesen 780 közleményt tartalmaz (a kettős közléseket, ahol csak kimutatható volt, egyetlen közleménynek véve). Ezek több mint 60%-ára (475 dolgozatra) a vizsgált tíz év alatt legalább egyszer hivatkoztak, 13%-ára (102 dolgozatra) évente átlagosan egynél több hivatkozás esik. Ez utóbbi mutató nemzetközi viszonylatban is jónak mondható. A teljes anyagra a vizsgált tíz év alatt 2400 hivatkozás jut, tehát minden, legalább egyszer idézett cikkre 5.05.

Ez az összeállítás akkor volna igazán tanulságos, ha a koordinációs kémia nemzetközi fejlődésére jellemző hasonló adatokkal tudnánk összevetni. Ilyenek azonban sajnos nem állnak rendelkezésre. Összevethetők azonban az adatok a magyar természettudomány 1973-ban publikált dolgozataival és az azokra 4 év alatt történt idézetekkel. A Philadelphiai Institute for Scientific Information adatbázisa szerint a magyar természettudomány 1973. évben megjelent 2343 cikkének 40%-ára hivatkoztak (szemben a mi 60%-os indexünkkel) és az idézett dolgozatokra átlagosan jutó hivatkozások száma 3.4. (Ez utóbbi szám, mivel csak 4 éves időszakra vonatkozik, a mi 10 évet tükröző adatunkkal nem vethető össze.) Összevethető viszont az említett 40%, illetve 60%, mivel a tapasztalat szerint, amelyek dolgozatra a megjelenést követő 4 éven belül egyetlen hivatkozás sem jut, az általában a következő 6 évben sem sokra számíthat. Ezek az adatok arra utalnak, hogy a koordinációs kémia a hazai természettudományi kutatások között eléggé jó helyet foglal el, legalábbis, ami a nemzetközi ismertségét illeti.

A felmérés jól tükrözte azt is, hogy a komplexkémiai kutatások hazánkban néhány szervezett centrumban folynak eredményesen. A szerzők alig 5%-a (a 340 szerző közül 17) szerzőként, illetve társszerzőként szerepel a dolgozatok több mint 80%-ában. A legtöbbet publikáló szerzők között vannak a legjobban hivatkozott dolgozatok szerzői is, ami azt mutatja, hogy a mennyiségi és minőségi munka ezen a területen nincs ellentmondásban. A hivatkozásokat a dolgozatok megjelenési éve szerint csoportosítva és elsősorban a legtöbb termelő és a legjobban hivatkozott szerzők anyagát nézve viszonylag egyenletes fejlődést látunk, ami a kutatások egyenletes színvonalát látszik tükrözni. Ennyiben felmérésünk megnyugtató eredménnyel zárult. A további eredményes munka feltétele azonban — éppen az előzőekben vázolt nemzetközi tendencia miatt — e kutatások nagyobb anyagi támogatása, elsősorban néhány nagyműszer beszerzése lenne.

V. nemzetközi nagyfelbontású infravörös spektroszkópai szeminárium

(Liblice, 1978. szeptember 18—23)

MINK JÁNOS

a kémiai tudományok kandidátusa

KEMÉNY GÁBOR

(Magyar Tudományos Akadémia Izotóp Intézete, Budapest)

A nagyfelbontású infravörös, a mikrohullámú és a lézerspektroszkópai kutatásokkal foglalkozó három kiemelkedő európai rendezvény a két-két évenként Toursban (Franciaország), Novoszibirszkben (Szovjetunió), ill. Prágában vagy Liblicében (Csehszlovákia) megtartott konferenciák. Páratlan években Tours, páros években pedig Novoszibirszk ill. Liblice a konferenciák színhelye. A Prága melletti festői szék Liblicéi kastélyban az idén 90 fő vett részt a szemináriumon. Körülbelül 15 fővel képviseltette magát a rendező Csehszlovákia, Franciaország és NSZK, Szovjetunióból 10, Magyarországról, Angliából és az USA-ból 4—5 fő résztvevője volt a szemináriumnak. Az öt nap alatt 70 előadás hangzott el; ezek közül tíz plenáris előadáson a felkért neves előadók foglalták össze a szakterület legújabb eredményeit és a fejlődés legfőbb irányait. A viszonylag kis létszám és a párhuzamos szekciók elkerülése a „monstre” rendezvényekhez képest több lehetőséget adott a konferencia áttekintésére, a szakmai megbeszélésekre és ennek is köszönhető, hogy kellemes, szinte családias légkör alakult ki.

Az előadásokat a következő szakterületek szerint csoportosították:

Fourier transzformációs spektroszkópia (FTS)

Nagyfelbontású infravörös szinképek elméleti és analízise

Ultra-felvontású spektroszkópia

Nagy-szimmetriájú molekulák nagyfelbontású spektroszkópiája, perturbáció által megengedett átmenetek, multifonon folyamatok

Lézer-spektroszkópia

Erőálló számítás

Szubmiliméter és mikrohullámú spektroszkópia

Melyek tehát azok a legfontosabb irányzatok, amelyek meghatározzák a nagyfelbontású infravörös spektroszkópia fejlődésének irányvonalait?

Az 1970-es években a bonyolult és költséges rácsos készülékeket fokozatosan kiszorították a Fourier transzformáción alapuló interferométerek. A számítástechnika fejlődése, valamint a „fast Fourier transzformáció” felismerés lehetővé tette, hogy közel egymillió pontból álló interferogram Fourier transzformációjához szükséges idő mindössze néhány perc legyen, ez a számolás tíz évvel ezelőtt 10–12 órát tett ki. Ezt hangsúlyozta G. GUELACHVILI (Laboratoire d'Infrarouge, Orsay, Franciaország) plenáris előadásában. A Fourier transzformációs spektrométerekre (FTS) 1977-ben közel 8 millió dollárt költöttek a világon, a megjelenő cikkek 30%-ának kísérleti anyagát FTS berendezéseken készítették, az Egyesült Államokban pedig kb. 50 készülék üzemel. Egyre nagyobb pontosságú és egyre nagyobb felbontású (10^{-3} – 10^{-6} cm $^{-1}$) berendezéseket építenek világszerte, ami számos új kísérleti és elméleti problémát vet fel. Ezek közül sorolunk fel néhányat:

– A felbontás növekedésével egyre újabb azonos felbontású kalibrációs színeképre van szükség;

– A készülékek felbontása kisebb a molekulák természetes hőmozgásából származó Doppler kiszélesedésénél, így a felbontás további növelése már – az adott kísérleti körülmények között – nem eredményez újabb információkat.

Az FTS mérés technika látható és ultraibolya spektroszkópia területén is hatékony eszköznnek bizonyult. Erről számolt be P. LUC (Laboratoire Aimé Cotton, CNRS, Orsay, Franciaország), aki a jód elektrongerjesztési színekép hiperfinom szerkezetét regisztrálta 14 800–20 000 cm $^{-1}$ tartományban. A színeképen közel 100 000 spektrális sáv figyelhető meg, melyek közül 22 000-nek a helyét és intenzitását adják meg a CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique) gondozásában megjelent 560 oldalas színekép-atlaszban.

R. ANTILLA és J. KAUPPINEN (Department of Physics, University of Oulu, Finnország) számoltak be a jelenleg legnagyobb felbontású (0,01 cm $^{-1}$) távoli infravörös Fourier spektrométréről. A 10–1200 cm $^{-1}$ tartományban üzemeltethető interferométer teljesítőképességét a CD $_3$ Br Br-izotóp molekuláinak legkisebb alaprezgési sávjai, valamint a CO $_2$ deformációs sávjának rotációs finomszerkezetével illusztrálták. Színeképei nagyszerűen használhatók kalibrációs célokra is.

A mikrohullámú spektrométerek egyre inkább a Fourier-transzformáció elven működő távoli infravörös spektrométerek mérési tartományához közelítenek. A. F. KRUPNOV, A. V. BURENIN (SZUTA Alkalmazott Fizikai Intézete, Gorkij, Szovjetunió) és munkatársaik többszáz gigahertz frekvencián már egyszerűbb molekulák több rotációs átmenetét is mérni tudják, így a forgási állandókat az optikai spektroszkópiánál sokkal pontosabban lehetett meghatározni.

A világűr hatalmas mennyiségű egyszerű izotóp molekulát, molekulaiont tartalmaz és az utóbbi évek spektroszkópiái fejlődése az asztrofizikusok figyelmét a spektroszkópia felé irányította.

G. WINNEWISSER a Max Planck Institut für Radioastronomie (Bonn, NSZK) munkatársa vezette be a hallgatóságot a mikrohullámú spektroszkópia egyik alkalmazási területe, a csillagászat, pontosabban a radioasztronómia műhelyébe. A Bonn mellett működő, 100 m átmérőjű rádióteleszkóp-paraboloid fókuszpontjába erősített érzékelővel 300 Hz spektrális felbontás érhető el. A rádióteleszkóp térfelbontása 0,001 arc sec.

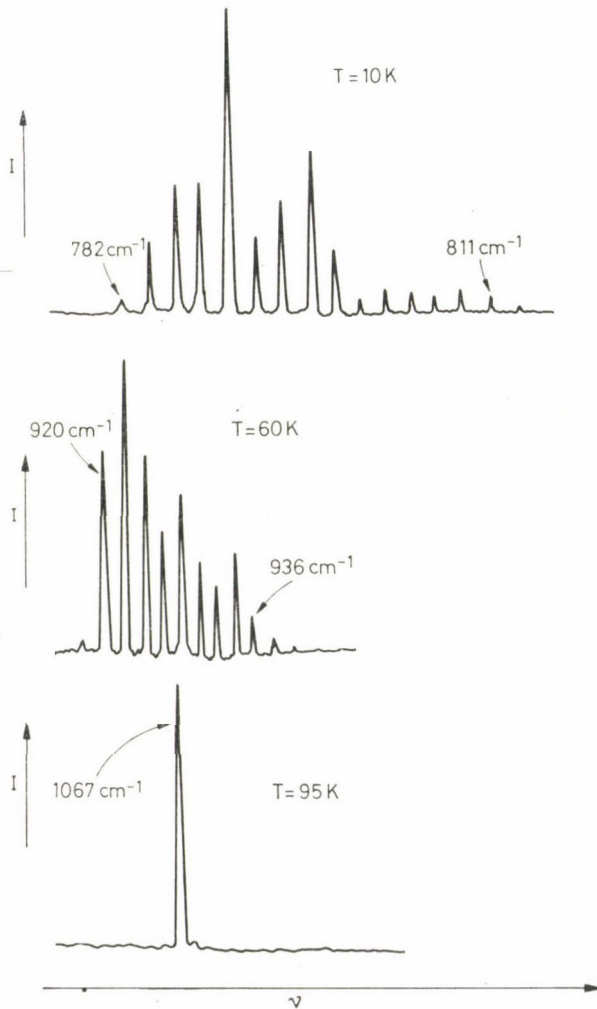
A 21 millió fényévre levő Taurus Complex 253 galaxisban például OH, CO, H $_2$ CO, H $_2$ O, CH $_4$, 13 CO molekulák ill. szabad gyökök sávjait észlelték. A csillagközi térben ezeknél bonyolultabb atomcsoportok is létrejöhetnek, és a rendkívül kis anyagsűrűség, azaz a kis ütközési valószínűség miatt hosszú ideig tanulmányozhatók. Ezek a földi körülmények között csak nagyon nehezen előállítható médiumok, pl. a HC $_n$ N molekulák, amelyek n függvényeként jellemzőek az illető anyagi rendszer hőmérsékletére. A csillagközi térben HC $_9$ N molekulát is sikerült megfigyelniük, sőt a 14 CO radioaktív molekula jelenléte is bizonyítottnak tekinthető. Az egyes anyagokon jellemző sávok intenzitásából sűrűség-térképek készíthetők, amelyek sokkal több információt tartalmaznak az alakuló galaktikákról, mint azok vizuális képei. A kettős galaxisok iker részei például eltérő kémiai összetételűek.

Az anyagi összetétel meghatározásával az ott folyó kémiai folyamatok megértéséhez juthatunk közelebb, az észlelt sávok azonban más információt is hordoznak. A sávkiszélesedésből a molekulák sűrűsége és hőmérséklete is számítható, a sávok vörös és kék Doppler eltolásából, ill. kettőződéséből pedig arra lehet következtetni, hogy gömbszerűen táguló anyagi rendszert figyelünk.

A nagyfelbontású infravörös spektroszkópia egyik legfiatalabb és legígéretesebb ága a hangolható infravörös lézerek fényforrásként való alkalmazása. Néhány évvel ezelőtt az USA-ban a Massachusetts Institute of Technology (MIT) Lincoln Laboratóriumában fejlesztették ki a széles frekvenciatartományban hangolható infravörös dióda lézereket. Egy dióda $100 - 300 \text{ cm}^{-1}$ tartományon belül kb. 10^{-4} cm^{-1} sávszélességgel hangolható. Leggyakrabban — a szabályozott alacsony hőmérsékleten — az áramerősséggel való hangolást választják, de kombinálható az áramerősség és hőmérséklet változtatása is szélesebb frekvenciatartomány elérésére.

Az ugyancsak $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{-Se}$ diódalézerek hangolását a hőmérséklettel és a hidrosztatikus nyomás változtatásával kísérletezték ki a Moszkvai Lebegyev Fizikai Intézetének munkatársai. Lézereik egyaránt működtethetők folyamatos és impulzus üzemmódban.

Jelenleg a kereskedelmi forgalomban levő szinte egyetlen, sorozatban gyártott, nagyfelbontású spektrométer a Laser Analytics LS-3 spektrométere szintén infravörös dióda lézer fényforrást tartalmaz, amelynek hűtését nagy pontossággal zárt ciklusú He-kriosztát biztosítja. A dióda-egység cseréjével $300 - 3800 \text{ cm}^{-1}$ tartományt képesek átfogni, a hangolást az áramerősség változtatásával érik el. Maga a dióda lézer az intenzív hűtést biztosító, hőelnyelő-fémházban helyezkedik el, fénykibocsájtó felülete $10 \times 15 \mu\text{m}$. A fényerő a diódától,



azaz tartománytól függ; általában néhány mW, koherens infravörös fényt kapunk. A kibocsátott sugárzás spektrális eloszlását az *I. ábrán* mutatjuk be. Látjuk, hogy változó hőmérséklettel nemcsak hangolódás történik, hanem az alacsonyabb hőmérsékleten még jól elkülönülő emissziós sávok komprimálódnak, majd egy hőmérséklet határ felett egybeolvadnak. Az egyes sávok sávszélessége kb. 10^{-4} cm^{-1} . Különböző technikai okok miatt alacsony hőmérsékleten kedvezőbbek a dióda lézer tulajdonságai, így az egyes kibocsátott módusokat el kell egymástól választani. Az LS-3 készülékben ezt egyszerű rácsos monokromátorral érik el.

K. N. RAO (Ohio State University, Columbus, USA) laboratóriumában erre a célra külön egy önmagában is komoly felbontóképességű 2 m-es Czerny—Turner monoromátort használnak. A műszer alkalmazástechnikájának három kulcskérdése van. A hullámhossz-kalibráció, a pontos intenzitás megállapítás, és a szinkép sávjainak alakja és kiszélesedése. A hullámhossz pontos kalibrációját a Laser Analytics által szállított levegő etalonokkal lehet nagyon pontosan elvégezni. Ezek 30 cm optikai fényúttal rendelkező lezárt gázküveték, amelyekben pontosan meghatározott mennyiségű és összetételű, az infravörös tartományban elnyelő gáz van.

A pontos intenzitás mérése és a sávalakra ható paraméterek elemzése azért került előtérbe, mert a mérési módszer érzékenysége számos ipari feladat megoldását teszi lehetővé. Olyan izotópos gázkeverékek roncsolásmentes elemzése válik lehetővé, amelyeket eddig csak tömegspektrometriás úton tudtak vizsgálni. Cseppfolyós N_2 hőmérsékleten működő HgCdTe, ill. cseppfolyós He hőmérsékletén üzemeltethető germániummal szennyezett Cu-félvezető detektorok D^* értékei mellett elértek más 10 000 molekula $^{14}\text{CO}_2/\text{cm}^3$ kimutatathatósági határt, amely meghaladja a tömegspektrométerek érzékenységét. Egyes ipari feladatok kizárólag az új technika kifejlesztésével oldhatók meg. Sikerült például a lezárt kvarc-lámpák gázösszetételét mérni, azok felnyitása nélkül. Az infravörös diódalézernek nemcsak az elérhető kis sávszélessége, hanem fényessége is nagyságrendekkel felülmúlja a hagyományos infravörös fényforrásokat. A hűtött detektor-diódalézer kombinációval lehetővé válik 8 abszorbanancia egység elérése, ami azt jelenti, hogy megnyílik az út az eddig „átlátszatlan” anyagok (textilek, fóliák, katalizátorok, infravörös-elnyelő oldószerek oldatainak) vizsgálatára is.

Mivel a jelenlegi legjobb spektrométerek már túlhaladták a közönséges hőmérsékletű és nyomású gázok sávszélességét, a műszerfüggvény nem korlátozza a pontos sávalak megismerését. Ezzel természetszerűleg előkerült az a kérdés, hogyan befolyásolja a sávalakot a hőmérsékleten kívül a saját molekulákkal és idegen molekulákkal (pl. nemes gázok, N_2 stb.) történő ütközés, azaz hogyan függ a sávalak a nyomástól.

A. MANTZ (Laser Analytics Inc., Lexington, USA) a CO_2 aszimmetrikus vegyértékrezgésének a forgási sávjait tanulmányozta és kimutatta, hogy ezek kitűnően illeszthetők a Lorentz-függvénnyel. Az azonos nyomású N_2 a rotációs kvantumszám $J'' = 8 + 50$ tartományában kisebb kiszélesedést okoz, mint a saját molekulák (kb. $0,07 - 0,1 \text{ cm}^{-1}/\text{atom}$).

Hazánkat négy előadás képviselte, amelyek közül egy elméleti, három pedig kísérleti infravörös spektroszkópiai témájú volt. NEMES LÁSZLÓ a szimmetrikus és aszimmetrikus pörgettyűk rezgési szögmomentumai analógiájának néhány kérdéséről beszélt. SZTRAKA LAJOS a metil-amin molekula igen bonyolult rezgési-forgási-inverzios távoli infravörös színeképe alapján kísérlete meg japán szerzőknek az inverzióra vonatkozó elméletét alátámasztani. MINK JÁNOS ismertette a D_2Se molekula nagyfelbontású távoli infravörös színeképét, és annak az aszimmetrikus merev rotátor elmélete alapján elvégzett hozzárendelését. A. AYÖUB (Bashra-i Egyetem, Irak) az MTA Izotóp Intézete aspiránsa elsőtízben regisztrálta a radioaktív izotóppal jelzett csaknem hordozómentes ^{14}CO infravörös 1—0 átmenetének forgási finomszerkezetét. DIGILAB FTS-14 Fourier transzformációs spektrofotométerrel. A távoli infravörös tartományban $J = 5 - 18$ kvantumszámokhoz tartozó rotációs átmeneteket is sikerült meghatározni.

Színvonalas előadásoktól hallottunk a házigazda D. PAPUSEK vezette csoport munkatársaitól, a világhírű francia nagyfelbontású infravörös spektroszkópiai iskola számos képviselőjétől (pl.: C. AMIOT, Laboratoire d'Infrarouge, Orsay; P. LUC, Laboratoire Aimé Cotton, CNRS, Orsay), I. M. MILLS, (University of Reading, Anglia) és D. H. WHIFFEN, (University of Newcastle upon Tyne, Anglia) professzoroktól az angol rezgési spektroszkópiai iskola jeles képviselőitől. Említést érdemelnek W. G. PLANET (National Oceanic and Atmospheric Administration, Washington, USA), E. A. COHEN (Earth and Space Sciences Division, Jet Propulsion Laboratory California Institute of Technology), I. OZIER (University of British Columbia, Canada) előadásai, amelyek a dióda lézerek és a nagyfelbontású kísérleti technika által lehetővé tett mérések elméleti kérdései mellett kalibrációs és közvetlen alkalmazási lehetőségeket is vizsgáltak.

Fentiekén kívül számos más kitűnő előadást és előadót említhetnénk, ezek ismertetésére a közlemény keretein belül nem térhetünk ki.

A konferencia igen színvonalas, előremutató volt, és áttekintést adott a világ különböző kutatócsoportjainak jelenlegi tevékenységéről, az új irányzatokról és eredményekről.

AZ MTA KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYA
ÉS AZ AGRÁRTUDOMÁNYOK OSZTÁLYA
1978. NOVEMBER 14-i EGYÜTTES ÜLÉSÉNEK ELŐADÁSAI*

A mezőgazdasági szakemberek kémiai képzése

BIACS PÉTER

a kémiai tudományok kandidátusa

(Mezőgazdasági és Élelmezésügyi Minisztérium
Kutatási és Szakoktatási Főosztály)

A korunkban kibontakozó tudományos-technikai forradalom egyik jellegzetessége az élet minden területén egyre szerteágazóbb kemizálás, a kémia térhódítása. Műtrágyák, takarmányadalékok, növényvédőszeresek, állatgyógyszerek, takarmánykiegészítők és a növények fiziológiai működését befolyásoló vegyi anyagok a mérőföldkövei annak az útnak, melyet a mezőgazdaság kemizálása napjainkig befutott. A vegyipari anyagok termelésfejlesztő hatása a mezőgazdaságban ma már mélyreható változásokat okoz, munkaerőt pótol, gépeket helyettesít, átformálja a technológiát, új igényeket fogalmaz meg a nemesítéssel szemben, s nem utolsósorban a mezőgazdaságban dolgozókkal szemben.

Vegyipari termékek növekvő felhasználása a mezőgazdasági és élelmezésügyi ágazatban

A vegyipari anyagok közül a szántóföldi és kertészeti növénytermesztésben jelenleg a műtrágyák és a növényvédő-, gyomirtó szerek jelentősége a legnagyobb. A felhasznált műtrágya hatóanyag mennyisége éves szinten összességében már 1975-ben meghaladta az 1 millió 500 ezer tonnát, ami hektáronként 280 kg-os felhasználást jelent. Terveink szerint pedig nincs már messze a korszerű táplálóanyag vizsgálatokra alapozott 4–500 kg/ha hatóanyag felhasználása sem.

A növényvédő és gyomirtó szerek felhasznált mennyisége szintén egyre növekvő. A magyar mezőgazdaság magas színvonalú kémiai növényvédelmet folytat, amely nélkülözhetetlen része a termelésnek. A peszticidek jelenlegi és távlati felhasználása a mezőgazdaságban elkerülhetetlen, mert egyrészt a ráfordítások összegének átlagosan háromszorosát eredményezik többlettermékként, másrészt tekintettel a fokozódó munkaerőhiányra is, alkalmazásuk nélkül elképzelhetetlen a modern mezőgazdaság. Az éves szinten felhasználásra kerülő mintegy 35–36 ezer tonna hatóanyag mögött több száz hatóanyag-féleség van.

A felhasznált növényvédőszeresek jelentős része még ma is tőkés importból származik, de reális terveink között szerepel a hazai gyártás olyan mérvű fejlesztése, amely a tőkés import volumenét 60%-kal csökkenti. Amint az említett számokból megállapítható, rendkívül nagy mennyiségű hatóanyag, illetve ennek többszöröse tényleges növényvédőszerben — termelői áron mintegy 7–7,5 milliárd Ft — kerül a földekre, közvetlenül a kultúrnövényre, és a talajra. Ilymódon a kereken 20 milliárd Ft értékű vegyipari termék — nem számítva a mezőgazdaság, illetve az állattenyésztés és élelmiszeripar kemizálásának egyéb területeit és azok költségtervezőit, — okszerű és gazdaságos felhasználása nagy népgazdasági érdek.

A növénytermesztés kemizálásának szerves része a kémiai talajjavítás is. A mezőgazdasági művelés alatt álló területeink mintegy 45%-a szorul javításra.

Az állattenyésztésben felhasználásra kerülő kémiai anyagok sorát a különböző gyógyszerkészítmények nyitották meg, amelyekkel a betegségek megelőzését, illetve gyógyítását lehet elérni. A különböző vitamin-féleségeket követték a különböző antibiotikumok. Napjainkban egyre jelentősebb szerep jut a mesterséges aminosavak és fehérjepótló anyagok (pl. kérdőző állatok esetében a karbamid) üzemi szintű előállítására és hasznosítására.

A növekvő élelmiszeripari feldolgozás, tartósítás, és a megtermelt termékek megóvása soha nem látott igényeket támaszt az élelmiszeripari vegyészet és szakemberei iránt. Messze van már az az időszak, amikor csak a cukor- és a szeszipar kereste a vegyész-mérnök munkáját.

* Az együttes ülés határozatát az *Osztály hírei* rovatban közöljük (373. oldalon.)

Ma a növényolajipar, húsipar, dohányipar, a megújuló boripar és sütőipar, a fejlődő tejipar, a konzerv- és hűtőipar, vagy az új iparágak számítógépes takarmánykeverék-gyártás, mind számoltalan és egyre jelentősebb szinten ki nem elégíthető igényt támaszt az alkalmazott vegyészet, a vegyipari kutatás és a jól felkészült szakember iránt.

Összegezve a mezőgazdaság és élelmiszeripar kemizálásának általános kérdéseit megállapíthatjuk, hogy az elmúlt 15 év folyamán a világ, és ezen belül hazánk mezőgazdaságában és élelmiszeriparában is jelentősen előtérbe kerültek a kémiai anyagok és feldolgozási technológiák. Nálunk e folyamat kezdete egybeesett a szocialista átszervezéssel. A nagyüzemekben felmerülő igények és lehetőségek nagymértékben meggyorsították a fejlődést. Az eddigi tapasztalatok is azt bizonyítják, hogy a kemizálás nem egyszerűen divat, hanem a mezőgazdaság-élelmiszergazdaság fejlődésének és fejlesztésének törvényszerű következménye. Ennek üteme, mennyiségi és minőségi mutatói szükségszerűen tovább nőnek.

Nem hallgathatom el, hogy az eredmények ellenére is a kemizálás következményei gyakran széles körű vitára adnak alkalmat. A pozitív hatások elismerése mellett mind élesebben vetődnek fel a műtrágyák, növényvédőszeres, tartósító anyagok szakszerűtlen alkalmazásából eredő esetleges negatív hatások, vagy a környezetszennyeződés lehetséges következményei.

Eddigi tapasztalataink egyre inkább arról győznek meg, hogy sem műtrágyázást, sem talajjavítást, vagy vegyszeres gyomirtást, növényvédelmet, sem takarmányozás-kemizálást, sem élelmiszergyártást, vagy feldolgozást nem lehet kellő körültekintés és a várható következmények ismerete nélkül végezni.

Felismertük és tudjuk, hogy minél bonyolultabb és drágább vegyi anyagok kerülnek a termelésbe és az ember kezébe, annál mélyebb és szélesebb kémiai-biológiai ismeretekre van szükség ahhoz, hogy ezeket az eszközöket, anyagokat és eljárásokat minimális veszéllyel, de maximális hatékonysággal tudjuk felhasználni.

Ez a felismerés vezette a Mezőgazdasági és Élelmezéstudományi Minisztériumot is abban, hogy minden szinten megteremtse az ágazat szakemberbázisát. A vegyipari anyagokat felhasználó agrármérnökök, állatorvosok, növényvédelmi szakmérnökök, élelmiszeripari technológusok egyre szélesebb körű alapokat és felkészítést kapnak. A minisztérium felügyeleti körébe tartozó továbbképzések során kiemelt szerepet szánunk a korszerű vegyipari termékek szakszerű alkalmazásának elsajátítására.

Ennek ellenére, vagy éppen ezért érezzük egyes területeken a jól felkészült, agrárismertekkel is rendelkező vegyészek és vegyész-mérnökök hiányát.

A jól felszerelt növényvédelmi állomások és laboratóriumok, agrokémiai centrumok, állategészségügyi állomások, a rekonstrukció során korszerűsített élelmiszeripari vállalatok, az új faipari technológiák már most további mintegy 300 alkotni vágyó vegyész és vegyipari mérnök számára nyújtanak szakmailag magas szintű munkaalkalmat.

A vegyipar és a vegyészek-vegyész-mérnökök helye a magyar mezőgazdaság és élelmiszeripar fejlesztésében

Ma a magyar mezőgazdaságban, élelmiszeriparban, erdő- és fagazdaságban mintegy 2800 fő vegyipari képzettségű szakember dolgozik. E nemzetközi méretekben is jelentős szám mögött közel 650 fő felsőfokú képzettséggel (480 fő az élelmiszeriparban, 170 fő a mezőgazdaságban) rendelkező mérnöki szintű, mintegy 600 fő üzem-mérnöki képesítéssel, és több mint 1000 fő középfokú felkészültséggel rendelkezik.

Magasfokú, tudományosan megalapozott szakmai munkájuk és emberségük többszörsően kiállta a gyakorlat kemény próbáját. Tevékenységük, munkájuk eredménye egyre inkább megjelenik a mezőgazdaság, élelmiszeripari és a fagazdaság fejlődésében.

Ma már a mezőgazdaság kemizálása, a különféle kémiai szerekeknek, így a műtrágyának, a növényvédőszereknek, a talajjavító anyagoknak, az ipar által gyártott fehérjéknek és fehérjé-pótló anyagoknak, aminosavaknak, vitaminoknak, antibiotikumoknak, ásványi sóknak, gyógyszerkészítményeknek, műanyagoknak növekvő felhasználása, valamint az élelmiszeripari tartósítók arányának fokozódása egyre inkább parancsolóan előírja a vegyipari szakemberek nagyobb mérvű alkalmazását, az agrárszakemberek fokozott kémiai felkészítését.

Melyek azok a tendenciák, amelyek magukon viselik a vegyipar és a vegyész szakemberek munkája iránti igényt, és a végzett munka eredményeit?

1960 és 1977 között a korszerű vegyipari termékek hasznosítása is közrejátszott abban, hogy 780 ezer fővel csökkent a mezőgazdaságban foglalkoztatottak száma:

— ma évente 2,8–3% (15–20 ezer fő) válik ki a mezőgazdasági termelésből,

— a mezőgazdaságban dolgozók aránya lényegesen nem haladja meg a 18%-ot, ugyanakkor ebben növekszik az általános és szakmai műveltség színvonala,

— 1990-ig 680—700 ezer főre csökken a mezőgazdasági keresők száma,
 — egy magyar mezőgazdasági dolgozó 12 ember élelmiszerszükségletét termeli meg (USA 18, Bulgária 9, SZU 6, Lengyelország 6).

A mezőgazdaságban dolgozók létszámának csökkenésével függ össze, hogy a felhasznált ipari anyagok (és vegyipari termékek) értéke 1960-tól 1976-ig 150%-os bruttó termelési érték növekedése mellett 450%-os növekedéssel járt együtt:

— az V. ötéves terven belül a mezőgazdasági anyagfelhasználáson belül 49,4% az ipari eredetű anyagok aránya, ugyanakkor a vegyipari anyagfelhasználás 15 év alatt 12-szeresére emelkedett;

— ilyen értelemben az ipari termelés színvonala (beleértve a vegyipart is) egyértelműen meghatározó az ágazat fejlesztésében (színvonal, választék; pl. ma 820 féle (típusú) munkagép dolgozik a mezőgazdaságban) az alkalmazott vegyszerek száma meghaladja a 320-at;

— az ipari eredetű anyagok nagyarányú felhasználása szakértelmet igényel, és ugyanakkor termelési költségnövelő tényező is.

A vegyszerfelhasználás veszélyei egyre súlyosbodnak, napról-napra egyre több vegyi anyagot használ az ember. Hazánkban jókor felismerték az eltúlzott, vagy nem szakszerűen alkalmazott kémiai növényvédelem káros hatásait, és ma már nemcsak az agrotechnikai, biológiai és kémiai eljárásokban összehangolt védelmet, hanem a kártétel megelőzését tartják szem előtt.

A kémia oktatásának helyzetelemzése az agrárfelsőoktatási intézményekben

A megelőzés, a felkészítés alapvető előfeltétele az oktatás, a mezőgazdasággal foglalkozó szakemberek kémiai képzése, melyben a vegyszerek megismerésével felkészülnek annak veszélymentes felhasználására, természetesen úgy, hogy nemcsak ma, hanem 20—25 év múlva is megállják a helyüket.

Vajon jelenlegi kémiai képzésünk mennyiben szolgálja ezt a célkitűzést, az oktatott tananyag biztosíték-e arra, hogy az intézményt elhagyó szakemberek akár az 5—10 év múlva jelentkező feladatok megoldására is készséggel, képzettséggel rendelkezzenek?

Az általános agrármérnöképzésben a mezőgazdasági kémia oktatására fordítható órák száma a három agrártudományi egyetemen (gödöllői, debreceni, keszthelyi) nagyjából megegyezik (220 óra körül van), a Keszthelyi Agrártudományi Egyetem Mosonmagyaróvári Mezőgazdaságtudományi Karán jobb a helyzet (247 óra). A kémia óraszám az agrárregyetemeken az elmúlt 20 év alatt közel a felére csökkent. — Ezt nem a kémiát oktatók okozták, ők már korán felismerték a kémiai anyagok szerepét a terméseredmények fokozásában, és erőfeszítéseik következményeként tágul a szakemberek látóköre, és képesek az új módszerek befogadására.

Az óraszámcsökkenés más tantárgyakat is érintett (csökkent az oktatási hetek száma, csökkent a heti óraszám, új tantárgyak kerültek a tantervbe stb.), de általában jóval kisebb mértékben. Némi javulást az oktatási hetek számának tervezett növelése jelent majd, de mindenképpen indokolt a kémiai képzés szerkezetének és időtartamának megvizsgálása.

A külföldi egyetemekkel — a más tantervi struktúra miatt — kissé nehéz összehasonlítást tenni.

A jelenlegi programok szerint a mezőgazdasági kémia elméleti ismeretanyagának tematikája az általános, a szervetlen és a szerves kémiát illetően mind a négy mezőgazdaságtudományi karon (Gödöllő, Debrecen, és a keszthelyi egyetem két kara) megegyezik lényegileg. A biokémia oktatására viszonylag kevés idő jut, elhelyezése sem célszerű minden intézményben, ezért többnyire nem alapoz az élettani tárgyakra és a mikrobiológiára. Az agrokémia és növényvédőszer-kémia oktatására is kevés idő jut, a gyakorlatok itt hiányoznak. Kivételes helyzetben van a keszthelyi Agrártudományi Egyetem agrárkémiai-agrármérnöki szak, ahol — a Veszprémi Vegyipari Egyetemen együttműködés révén — a kémiai oktatás összes óraszámja 1000 fölött van. Nem tisztázott azonban, hogy a korszerű agrokémiai ismeretek milyen mértékig és formában kapnak helyet a kémiára ráépülő tárgyak programjában.

A keszthelyi Agrártudományi Egyetem és a Veszprémi Vegyipari Egyetem közösen képezi 1972 óta az agrárkémiaszakos agrármérnököket.

Az Oktatási Minisztériummal kialakított tantervi igények szerint a képzés a mezőgazdaság számára biztosít szakembereket, akik

a korszerű mezőgazdasági termelésben felhasználásra kerülő kémiai anyagok (műtrágyák, növényvédőszeresek, speciális takarmánykeverékek, regulátor anyagok, sterilizáló anyagok stb.) szakszerű felhasználására, a környezetet esetleg veszélyeztető hatások elhárítására a legkorszerűbb elméleti és gyakorlati ismeretek birtokában képesek.

Az Állatorvostudományi Egyetemen a kémia oktatására 182, a biokémia oktatására 117, összesen 299 óra áll rendelkezésre, mely mintegy 80 órával nagyobb az agráregyetemek kémiára fordítható órakereténél. Ez a többlet az egyetem jellegéből fakad.

Az erdészeti és faipari képzés, valamint a kertészeti természeti szak képzésének kémiai óraszámai csökkentek, mely ellentmond a kemizálás fokozódásának. Ez utóbbinál a szerves kémia és biokémia összevonása — a kémiai tanszék tiltakozása ellenére — a színvonalas, elmélyült képzést gátolja.

A műszaki képzés területén oktatott kémia kiegészül alkalmazott kémiai fejezetekkel (gödöllői Agrártudományi Egyetem Mezőgazdasági Gépészmérnöki Kar) illetve szaktárgyakkal (Kertészeti Egyetem Tartósítóiipari Kar). Ezek a karok jellegének megfelelő tananyagot foglalnak magukba, mely alapul szolgál a többi szakmai tárgy oktatásához.

Az agráregyetemek főiskolai karain és az önálló főiskolákon a kémia órászáma kb. 150 óra, ismeretanyaga sem tér el lényegesen egyik intézményben sem az egyetemek mezőgazdaságtudományi karaitól. A főiskolai üzememérnökképzésben több intézményünk folytat kísérletet ún. blokkban történő kémiaoktatásra. A keszthelyi Agrártudományi Egyetem növényvédelmi üzememérnök képzésében a kémia oktatására 165 óra, a növényvédelmi kémiára 104 óra jut, mely a speciális képzési célt jól szolgálja.

A műszaki főiskolák gépészeti ágazatain nagyobb súlyt kellene helyezni a korrózió, szerkezeti ismeretanyag, hőolajtermékek oktatására, a kémiai alapismeretek megalapozására a gépjavítás, karbantartás, munkavédelem stb. tárgyakhoz. Alaposabban kellene foglalkozni a vegyszerek kezelésének részleteivel, környezetvédelmi szempontokkal azokon a főiskolákon, ahol a kémia oktatása megszűnt, vagy beépült szaktárgyakba: pl. a nyíregyházi Mezőgazdasági Főiskolán „Mezőgazdasági kemizálás és növényvédelem”.

A kémia oktatásának új feladatai

Az agrárfelsőoktatás kémiai tananyaga nem lehet független a középiskolában oktatott kémiától, de ugyanakkor nem is vállalkozhat arra, hogy annak pusztán magasabb szintű megisméltését nyújtsa! Számolnunk kell viszont azzal, hogy az agrárfelsőoktatási intézményekbe jelentkezők kémiai előképzettsége eléggé heterogén: 25–30%-uk szakközépiskolákból érkezik (a főiskolákon 35–40%, az egyetemeken 15–20% az arány). Az egyetemekre jelentkező diákok között ugyan egyre csökken a szakközépiskolások aránya, de a képzés szétválása (középfokú, illetve szakmunkásképzési célú képzésre) még jobban bonyolítja ezt a jövőben. Néhány éven belül olyan lesz az első éves hallgatók mezőnye, hogy néhányuk számára az általános, szerves és szerves kémia mai tananyaga már nem ösztönöz erőfelfejtésre, ezeknek újat, többet kell nyújtani. Ha az új középiskolai kémiai tananyag a gyakorlatban is beválik, úgy az első éves egyetemi-főiskolai hallgatók tananyagát is változtatni kell. Az első évfázatok megjelenéséig, 1980/81-ig el lehet végezni ezt a korszerűsítést. A 14–17 évesek kémiai tudásszintjének leemésére már a felvételi vizsgák során kell lépéseket tenni, a kötelező, mindenki számára egységes központi felvételi vizsgaanyag összeállításával. Ehhez az is szükséges, hogy agrárfelsőoktatási intézményeinkben a biológia mellett a kémia is azonos súllyal szerepeljen, szelektáljon.

Mi maradjon meg, mit kell megváltoztatni az agrárfelsőoktatás kémiai képzésében?

A felmerülő jogos kritikák, a gyakorlat szakembereinek véleménye: a kis óraszám miatt olyan fontos stúdiumokat nem oktatunk, melyek ma már lényegesek: kolloidkémia, vízkémia, vagy amiből több kell: biokémia, molekuláris biológia. A képzés célját és tartamát tekintve valóban kevés a jelenlegi óraszám. Az aránytalanságok kiküszöbölésének egyik lehetősége a hagyományos tananyag szelekciója, a másik a fakultatív tárgyak rendszerének bevezetése. Ez utóbbi egyben választ ad arra is, hogyan menjünk elébe a 8–10 év múlva várható igényeknek, mi az, amit még ez idő alatt be kell vezetni oktatásunkba. Ugyanakkor tudomásul kell venni, hogy a kémia elemeit és főbb törvényszerűségeit változatlanul oktatni kell!

Hogyan lehet elősegíteni azt, hogy a kémiai szemléletmód és gondolkodás utat találjon a jövő mezőgazdasági szakembereihez? Milyen oktatási eszközök és módszerek állnak rendelkezésünkre figyelmük felhívására?

Példák sokaságát találhatjuk arra, hogy bőségesen akad tennivalójuk a vegyészeknek, vegyészmérnököknek a mezőgazdaságban, de ezt kizárólag a hozzáértő társ, az agrárszakember segítségével képesek maradéktalanul elvégezni. A mezőgazdaság kemizálását nem elsősorban a kémikusok oldják meg! A mezőgazdasági és élelmezésügyi ágazat ma a Nehézipari Minisztérium legnagyobb vásárlója, vegyi anyagok sokasága kerül felhasználásra névvel, vagy név nélkül, pusztán fantázia-nevekkel. Mi az, ami maradandó a mezőgazdasági szakemberek kémiai képzése során, mire építhetnek és kell építeniük a soronkövetkező tárgyakban?

A molekuláris biológia és a biokémia megerősödése szinte teljesen átformálta az élettani tárgyak (növényélettan, állatélettan, mikrobiológia) tananyagát. A kémiai szerek hatásmechanizmusának tárgyalása új megvilágításba helyezi az életfolyamatok vizsgálatát, a vegyszeres beavatkozás (pl. gyomirtószerek) új helyzetet teremtett a növénytermesztésben. A biológiailag aktív vegyületek, a szelektív és totális hatású szerek koncentráció-függése, antidotumok alkalmazása a gyógyászatban, az anyagcserefolyamatok és azok enzimes/biokatalitikus tárgyalásmódja megköveteli a térbeli látásmódot, a sztereokémia alapjainak ismeretét.

A technológiai tárgyak is egy sor új problémát vetnek fel a kémia oldaláról: a növényi anyag 90%-át kitevő cellulóz hasznosítása, a takarmánykeverékek előállítása, karbamiddal takarmányozás, az intenzív, nagyhőmérsékletű szárítási eljárások okozta biológiai, kémiai károsodások, a trágya értékes anyagainak visszanyerése ma már nem nélkülözheti a kémiai megoldásokat, a vegyipari eljárás módszereinek alkalmazását sem. E tárgyak oktatóinak saját tudományterületi ismeretanyaga egyre bővül, gazdagodik kémiai-biokémiai fejezetekkel, tanszéki felszereltségük kémiai eszközökkel, mérőműszerekkel. Úgy véljük, hogy idősebb ma már olyan fakultatív-speciális tárgyak rendszerét kiépíteni az agrárfelsőoktatásban, mely ennek az egyre bővülő igénynek tesz eleget, sőt a magasabb évfolyamokon az intézménytípusnak megfelelő speciális szintézisét is nyújtja.

Mivel a területünkön folyó képzés rendkívül differenciált (technológia, állategészségügy, mezőgazdasági műszaki, faipari) így annak kémia oktatási vonzata is különböző kell, hogy legyen. (Mezőgazdaság kemizálása, Gyógyszertervezés, vagy Biológiailag aktív anyagok, stb.). Ezek idővel az oktatók szervezett továbbképzésének, a posztgraduális szakmérnök-képzésnek is hatékony tárgyává válhatnak!

A szakmérnök-képzésben, tanfolyamos képzésben már eddig is értékes és rendszeres-, kötelezővé tett továbbképzési törekvésekkel találkozhattunk a növényvédelmi vonalon, az agrokémia-talajtan területén, talajérgazdálkodásban, növénynevelésgenetikában (biokémiai oldalról), valamint környezetvédelemben, melyben a tárca úttörő szerepet vállalt még korábban.

A mezőgazdaság kemizálásával kapcsolatos további feladatok:

— a felvételi vizsgák során erősítjük a kémia szerepét;

— az oktatás (a kémiai és a ráépülő tárgyak) programjait átdolgozzuk;

— az adott óraszámok kereteiben bővítés nem várható, ezért a tananyag folyamatos szelektálása, átcsoportosítása és a laboratóriumi gyakorlatok arányának növelése a fejlesztés járható útja;

— a szakirányulások szerint fakultatív tárgyak kiépítésével kívánjuk elmélyíteni a ráépülő tárgyak kémiai alapjait;

— a szakmérnöki tantervek áttekintésekor az adott szak igényeinek megfelelően erősítjük a kémiával összefüggő ismeretek oktatását.

A kémia oktatásával kapcsolatos együttműködések és további lehetőségek

A vegyész-képzésben és az agrármérnök-képzésben együttműködő szakemberek, illetve intézmények már eddig is több területen hangolták össze munkájukat. Különösen a posztgraduális képzés területén sikeres ez az együttműködés, de a nappali képzésben is előnyös kapcsolatot alakított ki a keszthelyi Agrártudományi Egyetem a Veszprémi Vegyipari Egyetemmel. Az agrárkémikus-agrármérnök-képzés lehetőséget nyújt a mezőgazdasági mérnököknek mélyebb, elsősorban alapozó kémiai ismeretek szerzésére azért, hogy a II. évet teljesen Veszprémben töltsék. Még további kooperáció is elképzelhető a két felsőoktatási intézmény között a ráépülő tárgyak, így a Növényvédőszer kémia, Műtrágyatechnológia, Talajérgazdálkodás tárgyak vonatkozásában.

A keszthelyi- és a veszprémi egyetem oktatási együttműködésének kedvező tapasztalatai a szakmérnök-képzésben is jelentkeznek. Ez is mutatja, hogy a problémák között egyre nagyobb számmal vannak olyanok, melyeket a kémikus vagy az agrárszakember egyedül már nem tud megoldani. A termelés fejlesztésének sürgető igényei már nem teszik lehetővé a határterületi kérdéseken munkálkodó szakemberek iskolarendszeren kívüli, önképzésen alapuló specializálódását. Még az intézményi oktatási idő során szükség van ésszerű mértékű együttműködésekben alapuló közös képzési formákra. Az intézmények közötti válaszfalak feloldását szolgálják a diplomatervek, szakmérnöki és doktori diplomák, vagy akár korábban a tudományos diákköri dolgozatok közös vezetése, irányítása is, — és még számtalan forma, melyeket itt nem soroltam fel. A tudományos minősítés is több utat kínál az együttműködésre, az akadémiai bizottságokban mindkét terület szakembereit megtaláljuk, alapképzettségüktől függetlenül.

Az agrárfelsőoktatási intézmények és a tudományegyetemek együttműködésére ezek területi elhelyezkedése következtében eltérőek a lehetőségek. A kémia oktatása az agrárfelsőoktatási intézményekben a vegyész-képzés mellett sok mezőgazdasági ismeretet is megkíván, melyet az oktatók többnyire csak sokéves önképzéssel tudnak megszerezni. A tudományegyetemi vegyész-képzés során ma mezőgazdasági kémiát nem oktatnak, pedig ennek kötelékében mód nyílna a talaj, takarmány és egyéb, a mezőgazdaság szempontjából fontos anyagvizsgálati módszerek elsajátítására. Az agrokémiai laboratóriumok analitikai szakemberei a jövőben is vegyész-képzétségűek lesznek, így a mezőgazdasági kémiai szakágazati vegyész-képzés létrehozására reális — bár lépcsőzetesen jelentkező — szükséglet mutatkozik. A vegyészjelöltek mezőgazdasági — elsősorban mezőgazdasági kémiai — ismereteinek kialakítását, illetve bővítését a debreceni agráregyetemi oktatók hatékonyan segíthetik a Kossuth Lajos Tudományegyetem Természettudományi Karának oktatásába bevonva.

A tudományegyetemen végzett vegyészek egyéb munkakörök ellátására is alkalmassá válhatnak, így pl. a fagazdaság területén is jól tudják hasznosítani felkészültségüket az erdészet (növényvédelem, környezetvédelem) és az elsődleges faipari témakörében. A faipari szektorban jelenleg a műanyagok alkalmazása jelenti a fő kémiai profilt, a vegyészek iránti igény a fahidrolízis-ipar megteremtődésével növekedne jelentősen.

A műszaki egyetemek már több évtizedes tapasztalattal rendelkeznek e területen, hiszen közvetlenül is részt vesznek mezőgazdasági és élelmiszeripari irányultságú vegyész-mérnökök képzésében. A Budapesti Műszaki Egyetem Vegyész-mérnöki Karán (Mezőgazdasági Kémiai Technológiai Tanszék, Biokémia és Élelmiszerteknológiai Tanszék) már több mint 25 éve, a Veszprémi Vegyipari Egyetemen 8 éve folyik ilyen képzés.

A vegyész-képzéshez hasonlóan a biológusképzésben is több együttműködési lehetőség kínálkozik mélyebb mezőgazdasági ismeret szerzésére. A Budapesti Műszaki Egyetem és az Eötvös Loránd Tudományegyetem együttműködésében már megindult mérnök-biológus képzés szakágazataiba idővel a gödöllői Agrártudományi Egyetem oktatói is bekapcsolódnak. Konkrét együttműködés van a Budapesti Műszaki Egyetem és a Kertészeti Egyetem Tartósítóiipari Kara között a gyakorlati oktatás területén, a hiányzó félüzemi laboratórium terén segítségnyújtásban. A Budapesti Műszaki Egyetem oktatóit a szakmérnök-képzésbe is bevonják.

A szakmérnök-képzésben az egyes tudományágak mélyebb és többoldalú feltárására van szükség, mely nemcsak lehetővé, hanem szükségessé is teszi az együttműködést a tudományegyetemekkel. Az együttműködést esetenként a műszerezettség hiánya is indokolja.

Az agrárfelsőoktatási intézmények hosszútávú képzési feladataik ismeretében mindkét félre előnyös kapcsolatokat teremthetnek, tervet készíthetnek a hozzájuk térben is közelálló vegyész-képző intézményekkel. Az egyetemek közül a soproni Erdészeti és Faipari Egyetem és néhány főiskola viszonylagos elszigeteltsége jelent csak akadályt a kapcsolatok szoros kiépítésében. Ezek szakképzett oktatókkal ellátásában különösen fontos szerepet kaphat a vegyész-képzés mezőgazdasági szakágazati formájának bevezetése.

Összefoglalás

Az agrártudományok és az élelmiszertudomány az alkalmazott természettudományoknak olyan jellegzetes határterülete, amely a matematika, a fizika, a kémia, a biológia, továbbá a műszaki és földtudományok, valamint a társadalomtudományok komplex ismeretanyagát igényli (Akadémiai Közöny, 1978. július 18. Az MTA 1978. évi közgyűlésének határozatai). Az ágazat a közös feladatok végrehajtására igényli az interdiszciplináris kutatási együttműködés, a termelési feladatok megoldására a műszaki képzétségű, vegyész- és gépészmérnökök stb. bevonását.

A mezőgazdaság fokozódó kemizálása igényli a vegyészek, vegyész-mérnökök tevékenységét: 1960–1972 között 12-szeresére növekedett a növényvédőszer forgalma (1960-ban 500 millió, 1975-ben 5,8 milliárd Ft). Ma már a műtrágyafelhasználás közel az alkalmazható optimumhoz (276 kg hektáronként), és növekedett az állatok takarmányozására felhasznált, különféle vegyi termékek száma is. Az üzemek szakembereinek kezében milliós értékek vannak, veszélyes, koncentrált vegyszerek, mérgek, környezetpusztító anyagok, — ha nem bánunk velük szakszerűen.

A képzett, megfelelő tudással rendelkező vegyészek, vegyész-mérnökök munkáját gényli a mezőgazdaság agrokémiai területe, analitikai és technológiai feladatok megoldásában egyaránt.

A szerek felhasználói azonban a mezőgazdaság irányító szakemberei, ezért intézményenként fokozott erőfeszítéseket kell tenni a kémiai oktatás személyi és tárgyi feltételeinek fejlesztésére.

Az agrokémiai oktatás szakmai igényei

NAGY BÁLINT

(Mezőgazdasági és Élelmezésügyi Minisztérium,
Növényvédelmi és Agrokémiai Főosztály)

Közismert, hogy az oktatásban ma részt vevő hallgatók 7–8 év múlva kerülnek a gyakorlatba, ezért az ágazati oktatás szakmai igényeinek meghatározásánál sok más tényező mellett különösen a következőket kell figyelembe venni.

1. Az ágazat (terület) elmúlt, kb. 8 éves műszaki, technikai, szakmai fejlődését vizsgálva megállapíthatjuk, hogy a növényvédelem és agrokémia, a növénytermesztési technológiai ágazatok közül leggyorsabban fejlődő terület volt. 1970-ben a terület eszközlístáján nem szerepeltek még pl.: antidótumok, attraktánsok, ismeretlen volt a levéltrágyázás és a vele kombinált növényvédelem, a növényvédőszer-struktúrában mintegy 120-130 hatóanyag, a növényvédelmi önkontrollban vízelőlény-toxicológia, a szervezetben az egységes növényvédelmi és agrokémiai hálózatnak még csak a terve sem létezett, az egységes mérőhálózat még gondolatban sem volt stb.

2. A szakterületen jelenleg megoldást követelő szakmai vagy technológiai problémák közül a legégetőbb gondunk, hogy a növénytermesztéssel és állattenyésztéssel foglalkozó szakember ismerete éppen e termelési terület termelési folyamata, tehát a növény (állat) anyagcseréjének, mint termelési folyamatnak az ismerete a leghiányosabb. Éppen ezért legfeljebb adaptálni tudunk olyan eredményeket, mint az egyes növényfajok tápanyagigény-struktúrája, a fenológiai fázis szerinti tápanyagfelvételi dinamikája, az ökológiai tényezők és a tápanyag-felvétel összefüggései stb. Ugyancsak megoldásra váró feladat a mezőgazdasági melléktermékeknek hasznosítása, ennek kapcsán elsősorban a hígtrágyákban és más szerves trágyákban felhalmozódott óriási cellulóz-tömeg felbontása, a hígtrágyák hasznosításának ökonómiailag elviselhető megoldása stb.

3. Az ágazat adott helyzetében a szakmai oktatás gyakorlatában észlelt hiányosságok:

Sajnos a középiskolai kémiai tanárok gyakran a gyengébb képességű hallgatókból kerülnek ki, mivel aki teheti eleve a vegyész, illetve vegyészmérnöki karokra megy, vagy aki a tanár szakon kiváló eredményt ért el, gyakran átkéri magát a vegyész szakra.

A középiskolai kémiai oktatás színvonala meg sem közelíti például a biológiáét vagy a matematikáét. Ennek az előzőn kívül még számos oka van:

— A középiskola negyedik osztályában már nem oktatnak kémiát.

— Sok egyetemen nem felvételi tantárgy a kémia (még a vegyészmérnöki karon sem).

Ennek oka: a középiskolai oktatás olyan elmaradott, hogy a felvételi bizottságot félrevezetné, ha a kémiai ismeretek alapján kívánnák megítélni a felvételizőt, másrészt a középiskolai kémia anyag nem alapozza meg az egyetemi kémia oktatást, mert egészen más jellegű. Az egyetemen előlről kezdik a kémiai alapismeretek oktatását.

— A mezőgazdasági szakközépiskolákban mindössze egy évig oktatnak kémiát és az nem is érettségi tantárgy. A mezőgazdasági felsőfokú képzésben — a vegyészképzéssel ellentétben — már nincs elegendő óraszám, hogy újra kezdjék az alapok oktatását. A mezőgazdasági főiskolákra és egyetemekre gyakran azért nem kerülnek be hallgatók a mezőgazdasági szakközépiskolákról, mivel a kémia felvételi tantárgy és a felvételizők kémiából teljes tudatlanságot árulnak el.

A mezőgazdasági felsőfokú oktatásban nem szabadna oktatni:

— Az ipari technológiai jellegű témaköröket még akkor sem, ha a mezőgazdaságban használatos kémiai anyagok gyártásáról van szó (pl. szuperfoszfát-gyártás, ólomkamrás és kontakt kénsavgyártás, ammóniagyártás, növényvédőszer- és műtrágyagyártás stb.).

— A kvalitatív és kvantitatív analízis mezőgazdasági szakemberek által nem használatos részét.

— A szerkezeti szeretlen és szerves kémiát.

Feltétlenül alaposan kellene oktatni:

— Azokat a témaköröket, amelyek nélkül nem érthetők meg a növényi és állati szervezetekben lejátszódó kémiai, biokémiai, fiziológiai folyamatok.

— A kémiai szerek okszerű felhasználása ezen folyamatok ismerete nélkül nem lehetséges.

— A mezőgazdasági szakembereknek a növényvédőszeres, műtrágyák, növény- és állattenyésztésben használatos kemikáliák, bioaktív anyagok fizikai és kémiai jellemzőit kell ismerniük. Ez lehetővé teszi a szerek biztonságos és hatékony alkalmazását az üzemben.

— A mezőgazdasági szakemberek legyenek tisztában a kémiai szerek alkalmazásakor a talajban, a növényi és állati szervezetben lejátszódó kémiai, biokémiai és fiziológiai folyamatokkal.

Fentiek megalapozásához szükséges témakörök a kémiából:

— Vizes oldatok kémiája (híg oldatok törvényei, koncentráció-aktivitás, protolitikus elmélet stb.).

— Kolloidkémia.

— Szervetlen és szerves kémia ide tartozó fejezetei.

4. A tudományos-technikai forradalomnak várhatóan a következő 7–8 évben gyakorlatba kerülő vívmányai, azaz a 7–8 év múlva gyakorlatba kerülő szakember tudományos és technikai eredményekkel kapcsolatos adaptáció-készségének biztosítása. Ennek vizsgálata kapcsán leszögezhetjük, hogy az agrárkemizálás a finom kémia, illetve a biokémia irányába tolódik el. A világ növénytáplálással kapcsolatos kutatásai — figyelembe véve, hogy a jelenleg alkalmazott óriási tömegű növénytápanyag 30%-ban sem hasonul át növényi terméké — lázasan keresnek új, a talaj tápanyagfentartó képességével szemben ellenálló, de a növények által sokkal nagyobb mértékben áthasonítható tápanyag típusokat. A nagy monopóliumok és a nagy országok kutatásai hihetetlen ráfordításokkal és minden rendelkezésre álló eszközzel vizsgálják a növényi és állati metabolizmus biokémiai folyamatait és ennek kapcsán e lényegében termelési folyamat optimalizálásának lehetőségeit. A genetika, a gén, a plazma és a kromoszóma manipuláció irányába haladva maga is biokémiai irányú fejlődést mutat. A növényvédelem részben a genetikai területre, részben a biokémiai területre tevődik át. Már van a világ növényvédelmi gyakorlatában hektáronként pl. rizsben 1 mg mennyiségben védelmet nyújtó attraktáns, és küszöbön van a hormon- és enzimalogok bevezetése a gyakorlatba.

A rovarok elleni növényvédelem jelenlegi felső szintjét a szintetikus piretroidok és más biokémiai jellegű természetes rovarirtók tömeges bevezetése jelenti. A fertőző gombák elleni védekezésben az úgynevezett szisztémikus, tehát totális hatást adó fungicidek rohamos elterjedése figyelhető meg.

Az 1980-as évek közepére a mezőgazdasági energia és fehérje alapanyag tartalékává előreláthatólag a cellulóz válik, amely a szénhidrogén energiahordozókkal szemben az úgynevezett pótolható, minden évben megújuló és legnagyobb tömegben megjelenő energiahordozóhoz tartozik. Ennek kapcsán a mezőgazdasági termelésben úgy a cellulózbontásnál, mint a takarmánytartósnál és feldolgozásnál alapvető technológiai eljárásá válnak a fermentációs és szintetikus, úgynevezett enzimmémi eljárások.

A mezőgazdasági felsőfokú kémiai oktatás speciális jellege abból adódik, hogy viszonylag kevés alapozó kémiát lehet adni, de mégis okvetlenül el kell jutni a legmagasabb szintig, a biokémiáig. Ez a kettősség már a középiskolai oktatásban is felemás dolgokat eredményez, mivel alapos a biológiai oktatás. (Például: biológiából bemagolják 20 aminosav nevét, kémiából ugyanakkor csak az aminosavsról hallottak.)

Az alaptudás hiánya további torzulásokat szül a felsőfokú mezőgazdasági iskolák kémiai oktatásában. (Ismert elrettentő példa: már biokémiát oktatnak, de a hallgatók még bizonytalanok abban, hogy az N vagy az Ni a nitrogén vegyjele.)

A mezőgazdasági felsőoktatásban a mezőgazdasági szaktárgyakat oktatók körében gyakori az a nézet, hogy a kémiai oktatásnak ezeken az egyetemeken nincs sok értelme.

Gyakorlati megnyilvánulása ennek a hosszú évek óta csökkenő óraszám, bizonyos helyeken időszakosan a vizsgakötelezettséget is eltörölték kémiából. Ez alapvető hiba, mert nem a kémia oktatását, hanem az olyan jellegű kémia oktatását kell visszafejleszteni, amely nem a későbbi biokémiai, növény- és állatleltani, növénytermesztési és állattenyésztési ismereteket alapozza meg. Megfelelő kémiai alapok nélkül ezen ismeretek a legveszélyesebbek. Jól képzett mezőgazdasági szakemberek gyakran elemi kémiai tudatlanságot árulnak el.

A kettősség feloldható:

— Ha a középiskolai kémiai oktatáson sikerül javítani,

— ha az alapozó kémiai tantárgy oktatásával a felsőfokú képzésben tényleg azokat a témaköröket oktatják, amelyek a későbbi tantárgyakat megalapozzák.

A mezőgazdasági nagyüzemek növényvédelmi és talajerő-gazdálkodási szakember igényét a

- növényvédelmi üzemmérnöki
 - egyetemi növényvédelmi szakirányulás
 - növényvédelmi szakmérnök és
 - talajerő-gazdálkodási szakmérnöki
- szakonként képzett hallgatókkal elégítjük ki.

A képzés eredményeként az ország növényvédelmét irányító szakember-ellátottság jelenleg az alábbiak szerint alakult:

Oktatási intézmény	Növényvédelmi			Összesen
	szakmérnök	szakirány	üzemmérnök	
Gödöllő	909	95	—	1005
Keszthely	439	96	1032	1567
Debrecen	288	47	—	335
Kertészeti Egyetem	38	20	—	58
	1674	258	1032	2964

A növényvédelmi és agrokémiai munkák közvetlen irányítását, illetve a megfelelő munkabrigádok vezetését 640 szaktechnikus és 537 növényvédelmi technikus látja el.

A növényvédelmi és talajerő-gazdálkodási munkák elvégzésében több mint 30 000 növényvédelmi szak- és betanított növényvédő munkás működik közre.

A termelőüzemek számához (131 állami gazdaság és 1370 termelőszövetkezet) viszonyítva olyan következtetés vonható le, hogy elegendő növényvédelmi szakember áll az üzemek rendelkezésére. A növényvédelmi szakemberek fluktuációja miatt azonban a képzést továbbra is rendszeresen végezzük, évenként 100 növényvédelmi és 120 talajerő-gazdálkodási szakmérnök, valamint 50 üzemmérnök kerül kiképzésre az üzemi igényeknek megfelelően.

Problémát elsősorban a középkáderhiány (technikus) okozott. 1979 őszétől indul az új képzési forma szakközépiskolai rendszerben, 6 szakközépiskolában, 8 osztállyal, mintegy évi 240–260 fő tanuló beiskolázásával.

Összegezve a mezőgazdasági kémiai oktatásban nem analitikusokat, kémiai technológusokat vagy kutató vegyészeket kell képezni. Ilyen jellegű szakembereket ugyan igényel az irányító és szolgáltató apparátus, de ezek képzését eddig sem a mezőgazdasági felsőoktatás, hanem a vegyészképzés végezte.

A mezőgazdasági kemikáliákat a növénytermesztésben és állattenyésztésben egyaránt szakszerűen alkalmazni tudó, a növényi és állati szervezetek fiziológiáját ismerő szakemberekre van szüksége a mezőgazdasági termelésnek.

VITA

WOLFRAM ERVIN, a kémiai tudományok doktora:

Örvendetes, hogy az előterjesztések utaltak a kolloidkémia szerepére és jelentőségére a kémiai oktatásban. Az ELTE Kolloidkémiai Tanszéke készséggel áll rendelkezésre, hogy a kolloidkémia oktatásának a mezőgazdasági kémiai oktatásban való bevezetésében segítséget nyújtson.

STEFANOVITS PÁL akadémikus:

Felhívom a figyelmet arra, hogy a kémia ma már nem kizárólagosan a vegyipar és a jövőben még kevésbé lesz az. A mezőgazdaságnak olyan új igényeket is ki kell elégítenie, melyekhez az eddigieknél sokkal nagyobb mértékben kell támaszkodnia a kémia segítségére. Meg kell oldani az összes megtermelt anyag ésszerű felhasználását. A mezőgazdaságnak a jövőben egyre több ipari nyersanyagot és energiahordozót kell termelnie. Természetes, hogy ezeknek a feladatoknak csak akkor felelhetünk meg, ha a különböző egyetemeken megfelelő képzést biztosítunk. Sajnálatos, hogy a tudományegyetemeken és a műszaki egyetemeken folyó vegyész-képzés jellege szinte kizárólag ipari előképzést ad és a mezőgazdasági kémiai szemlélet teljesen háttérbe szorult. A mezőgazdasági felsőfokú képzésben is meg kell találni a kémiai oktatás helyes arányait.

Az oktatás és a kutatás szerves egészet alkot, jelen osztályülés a kémiai oktatás problémáival foglalkozik. Helyesnek találok, ha egy újabb együttes osztályülésen mezőgazdasági kutatások kémiai vonatkozásait is megvitátnánk.

HOLLÓ JÁNOS akadémikus:

Az előterjesztésekből kiderült, hogy a kémia oktatására az áraszámnak mindössze 5%-a jut. Ez nyilvánvalóan kevés. Az Állatorvosi Egyetemre vonatkozó adatok nem szerepelnek az ismertetésben, célszerű lenne ezeket is közölni.

Legfontosabb annak meghatározása, hogy milyen tartalom húzódik meg a címszavak mögött. A legfontosabb a kémiai gondolkodás kialakítása és az, hogy az ismereteket a hallgatók gyakorlatukban tudják alkalmazni.

BIACS PÉTER előadásában a lehetőségek felsorolása nem teljes. A mezőgazdaság adta termékek kémiai feldolgozásának még számos további, nagy jelentőségű lehetősége van.

CSELŐTEI LÁSZLÓ akadémikus:

Egyetérték STEFANOVITS akadémikus megállapításával, hogy a kémia ma már nem kizárólagosan a vegyiparé, de hozzá kell tennem, hogy a mezőgazdaság sem kizárólagosan a mezőgazdaságé. A kémia oktatásának a mezőgazdasági egyetemeken az a célja, hogy a hallgatókat felkészítse a gyakorlati munka során felmerülő feladatok ellátására. Ezért — figyelembe véve a feladatok sokrétűségét — az agrár felsőoktatásban a kémiai képzés erősen differenciálódott. Különböző képzést kap az általános mezőgazdasági mérnök, a növényvédelmi az agrokémikus szakmérnök stb. Meg kell határozni, hogy a következő 10—15 év előreláthatóan milyen igényeket támaszt a szakemberek irányában és ahhoz ma milyen kémiai alapokat kell nyújtani. Igaz, hogy nem nagy a kémiai oktatás óraszám a mezőgazdasági felsőfokú képzésben, de fel kell hívnom a figyelmet arra, hogy a mezőgazdasági szakosító tárgyakra is csak legfeljebb ennyi jut.

SZABÓ ZOLTÁN akadémikus:

NAGY BÁLINT előadásából világosan kiderül, hogy mit nem szabad oktatni (ti. technológiát) és az, hogy amit oktatni kell, az egy sajátos kémia. Meg kell tanítani a kémia alapvető elveit és a kémiai gondolkodás logikáját kell szinte becsempészni az anyagba. Talán a legfontosabb oktató tevékenység az anyag ésszerű szelektálása. Nyilvánvalóan oktatni kell azokat az alapvető ismereteket is, melyek nélkülözhetetlenek a műszeres analízis eszközeinek és módszereinek alkalmazásához.

KIRÁLY ZOLTÁN akadémikus:

Az elmúlt 20 év során a mezőgazdasági felsőfokú intézményekben felére csökkent a kémia oktatására rendelkezésre álló óraszám. Ez ellentétben van azzal, hogy a növénynevelés, a mikrobiológia, a növényvédelem és más tudományterületek egyre inkább támaszkodnak a kémiai és biokémiai eredményekre és hogy ezek ismerete nélkül nem is művelhetők korszerű színvonalon. Az agrárszakemberek kémiai tudása, de különösen a gyakorlati kémiai ismereteik színvonala jelenleg alacsonynak mondhatók. Pedig az egyre specifikusabb hatású peszticidek alkalmazása, az ezzel kapcsolatos környezetvédelmi problémák megkövetelik, hogy igen jól képzett szakemberek irányítsák a gyakorlati növényvédelmet, akik alaposan járatosak a szerves kémiában és a biokémiában egyaránt. Az elmélyültebb tudás és így az alaposabb, bővebb kémiai oktatás a növényvédelmi mérnökök esetében elengedhetetlennek látszik a jövőben.

SZABOLCS ISTVÁN, a mezőgazdasági tudományok doktora:

A hazánkban a mezőgazdasági felsőfokú intézményekben folyó kémiai oktatás sem mennyiségileg, sem minőségileg nem kielégítő. Tapasztalható, hogy a modern kémiai módszerek alig ismertek, gyakorlati felhasználásukról szó sem kerülhet. A nagyműszerek felhasználásával végzett kémiai elemzéseket 30 év előtti módszerekkel és szemlélettel nem lehet megoldottnak tekinteni. Nagyon sajnálatos, hogy Magyarországon egyes mezőgazdasági és természet-tudományi tudományterületek polarizációja olyan mértékűvé vált, mely sem a Szovjetunióban, sem pedig a fejlett tőkés országokban nem tapasztalható.

MEZEY BARNA vezérigazgató:

A kémia oktatásának minden szintjén rendkívül fontos a kémiai gondolkodásmód kialakítása. Nyilvánvaló, hogy a mezőgazdasági szakemberek képzésében a kémia oktatásának meghatározott célt kell szolgálni. Sajnálatos, hogy az oktatásban az alapozó tárgyak, és így a kémia felhasználása sem történik meg megfelelő mértékben a továbbiak során. Az oktatás hatékonysága azon mérhető le, hogy milyen mértékben teszik képessé a szakembereket az ismereteik felhasználására, illetve újabb ismeretek szerzésére.

TÉTÉNYI PÁL akadémikus:

Úgy vélem, túlságosan kevés a mezőgazdaságban foglalkoztatott vegyészek száma. Ilyen kevés kémikussal nem oldhatók meg a mezőgazdaság előtt álló feladatok.

A vegyész-mérnök-képzés során nem törődnek eléggé a mezőgazdasági problémák iránti fogékonyság kialakításával. Aligha lehet számítanunk arra, hogy a kémia középiskolai oktatásának hatékonysága a jövőben növekedni fog, hiszen most már csak a gimnáziumok első két osztályában fognak kémiát oktatni. Mi marad meg ebből az egyetemig?

Sajnos, a biológia középiskolai oktatását éppenséggel nem tekinthetjük annyira vonzóknak, hogy „affinitást” ébresszen a többi természettudomány iránt érdeklődőkben a mezőgazdaság problémái iránt is.

Nagyon fontosnak tartom, hogy az agráregyetemi képzés során megfelelő mértékben kerüljön sor a korszerű módszerek, műszeres analitikai eljárások megfelelő szintű oktatására.

SCHAY GÉZA akadémikus:

Aggodalmaim vannak a műszeres analitika kizárólagos oktatásával kapcsolatban. A klasszikus módszerek alkalmazásakor természetszerűen sokkal közvetlenebb volt a kapcsolat a kémikus és a vizsgált rendszer között. Félt, hogy amikor csak műszerek mutatóit vagy adat-rögzítő szalagokat lát a kémikus, nem figyel a kémiai folyamatokra és kevésbé veszi észre a hibákat.

SZEBÉNYI IMRE, a kémiai tudományok doktora:

Az előterjesztés és a vita alapján nyilvánvaló, hogy a jövőben fokozni kell az együttműködést az agrár felsőoktatási intézmények és a többi egyetem között. A vegyész-mérnök-képzésben arra kell törekedni, hogy a növényvédőszereket gyártók is rendelkezzenek bizonyos mezőgazdasági ismeretekkel, agrárszemlélettel. A tudományegyetemi vegyész-képzés választható tárgyai között kívánatos lenne a mezőgazdasági kémia szakterületeiről is tantárgyak meghirdetése.

GOMBKÖTŐ GÉZA, a mezőgazdasági tudományok kandidátusa:

A vita során az agrár felsőoktatási intézményekben oktatott kémiai tananyag tartalmi kérdéseiben eltérő nézetek alakultak ki. Véleményem szerint a biokémiának súlyponti szerepet kell betöltenie a hallgatók kémiai szemléletének kialakításában. A biokémiában — az anyagcsere-folyamatok megismerésével — világossá válik, hogy miként lehetséges a beavatkozás, irányítás. Ezt a fotoszintézis példáján szeretném bemutatni. Ismert, hogy a fényszakaszban adenozintrifoszfát képződik. Kémiai kötésében raktározódik a napfényenergia. Ez csak akkor valósul meg, ha a növénynek szervesen foszfátot biztosítunk, amelyet műtrágyaként adagolunk. Ennek hiányában nincs energiamegkötés, nincs fotoszintézis.

A biokémiai oktatás világos, a tantárgy megértéséhez szükséges kémiai alapismereteket igényel. Sajnos, a középiskolai kémiai oktatásra e téren nem lehet támaszkodni. Nehézségeket okoz az is, hogy a szaktárgyi oktatók nem mindenütt építenek a biokémiai alapokra. Ez részben másirányú előképzettségükkel függ össze.

SZENDREY ISTVÁN egyetemi tanár:

Felhívom a figyelmet arra, hogy rendkívül heterogén területünkön a kémia iránti igény. A biokémiától a technológiai problémákig kell különböző kérdésekkel foglalkoznunk. Az erdőmérnöki karon az óraszám megegyezik az agrár főiskolákéval, ez semmiképpen sem elegendő. Nélkülözzük az oktatásban a legfontosabb műszereket is.

Fel kívánom még hívni arra a figyelmet, hogy a fahulladékok felhasználásában rendkívül nagy lehetőségek vannak: a fa hidrolízisével jelentősen lehetne a fehérje-program megvalósításához segítséget nyújtani. Az ÁTB határozata alapján meg kellene vizsgálni ezzel kapcsolatban a lehetőségeket, de nyilvánvaló, hogy e felmerülő feladatok megoldásához a kémiai technológia művelőitől kell segítséget kapnunk.

TÜDŐS FERENC akadémikus:

A tudományegyetemi vegyész-képzésben is nagyobb mértékben kell figyelembe venni a felhasználókat, ezen belül a mezőgazdaság igényeit. Úgy vélem, hogy a makromolekuláris kémia oktatásának is vannak feladatai a mezőgazdaság felvetette igények kielégítésében. Sajnálatos, hogy a középiskolai kémia oktatás túlságosan elméletieskedővé vált.

NAGY BÁLINT válasza:

Egyetértek a felszólalókkal és tapasztalataim alapján megerősítem, az egyik legintósa feladat az agrár felsőoktatási kémia-oktatásban a megfelelő kémiai szemlélet kialakítása. Ugyanakkor igen fontos lenne, hogy a vegyészek és vegyész-mérnökök felkészítése is

jobban vegye figyelembe a gyakorlat, esetünkben a mezőgazdaság támasztotta igényeket. Ugyanis igen nagy a mezőgazdasági intézményekben elhelyezkedni kívánó vegyészek száma, de keveset találunk, aki megfelelő képzettséggel és tájékozottsággal bír ahhoz, hogy ott valóban értékesen tevékenykedjenek. Hangsúlyozni szeretném a rendszerelmélet tanításának fontosságát, hisz az általános agrármérnököknek egyben rendszerszervezőknek is kell lenniük. A két osztály együttes ülése nagy segítséget jelenthet az mezőgazdaság további fejlesztésével, kemizálásával kapcsolatos feladataink végrehajtásához.

BIACS PÉTER válasza:

A hozzászólók többsége kiemelte az oktatás és kutatás tartalmi összetartozását, amely felismerés azért is öröndetes számunkra, mert a minisztériumon belül Kutatási és Szakoktatási Főosztály működik. Egyetértek Stefanovits Pál akadémikus javaslatával, s magam is javasolom, hogy egy újabb együttes osztályülés ezúttal a mezőgazdasági kutatások kémiai vonatkozásait tárgyalja meg. Készek vagyunk ezt az előterjesztést a következő évi MTA-MÉM együttműködés keretében elkészíteni.

A mezőgazdaság kemizálásának technológiai realizálása akkor válhat igazán hatékonyvá, ha az agrárfelsőoktatási intézmények hallgatói a termelés által felvetett problémákat is megismerik. Ebben jelentékeny segítség lehet olyan — fakultatív — tárgyak kialakítása felsőoktatásunkban, amely magasabb évfolyamokon nyújt lehetőséget ezek megismerésére. A most folyó felmérés befejeztével főosztályunk erre konkrét javaslatokat is fog tenni.

Köszönöm azoknak a felszólalóknak a javaslatait, akik felajánlották közreműködésüket az agrárfelsőoktatás számára, közös képzés formájában, a mezőgazdasági kémiai oktatás kiszélesítésére. A kolloidkémia ismeretanyagának az agrártudományi egyetemeken folyó oktatásba beépítését (pl. Gödöllő) igényeljük, és örömmel vesszük a felajánlott segítséget. Reméljük, hogy a jövőben hasonló kapcsolat kialakítására az OM és a MEM felsőoktatási intézményei között mind gyakrabban sor kerül.

KÖNYVBÍRÁLATOK

Analitikai kémiai kislexikon. (Főszerkesztő: PUNGOR ERNŐ, szerkesztő: BÚZÁS LAJOSNÉ Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1978. 342 oldal

PUNGOR akadémikus munkatársaival kb. 15 évvel ezelőtt kezdett hozzá az analitikai kémia alapfogalmainak, eszközeinek és módszereinek az ismertetésére szolgáló lexikon cikkek összeállításához. Ez a munka akkor még csak a veszprémi vegyész mérnök hallgatók analitikai kémiai tanulmányainak segítségével szolgált. E munka első eredménye a Veszprémi Vegyipari Egyetem jegyzetként jelent meg. Ha összehasonlítjuk ezt az első jegyzetet a jelen kötettel, mind a tárgyalta fogalmak számát, mind a cikkek színvonalát, a tárgyalásmód mélységét illetően, jelentős fejlődést tapasztalunk. A két kötet közötti különbség sok tekintetben a tudományág a legutóbbi években mutatott nagy fejlődését, az analitikai fegyvertár gazdagodását, az elméleti alapok mélyebb válását is tükrözi. Az összehasonlítás mégsem feledtetheti el az első kiadványnak, e kötet elődjének az úttörő jellegét.

Az analitikai kémia a kémiai tudományágak között sajátos helyet foglal el. Módszerei, mint anyagvizsgáló eljárások, szerepet játszanak mindenfajta kémiai kutatómunkában és minőségellenőrzésben a fizikai kémiától a kolloid kémián, szerves kémián keresztül a magkémiáig és biokémiáig, sőt nem elhanyagolható a szerepük a fizikában, biológiában, geológiában és a műszaki, valamint az orvostudományokban sem. Így e területek kutatói gyakran találkoznak az analitikai kémia különböző eredményeivel, kénytelenek használni és természetesen érteni fogalmait és nomenklatúráját. Ebben a kevésbé specializált, széles területeket felülemelő lexikonok vagy enciklopédiák, mint amilyenek a Természettudományi Lexikon vagy a Műszaki Lexikon, nem nyújtanak elég segítséget. Így az analitikai kémiai lexikon összeállítása hézgapótló feladat volt. Ez a magyarázata annak, hogy már az első, jegyzetként kiadott Analitikai Kislexikon a tervezettnél sokkal szélesebb körben került felhasználásra és az analitikát tanuló vegyész mérnök hallgatókon kívül számos határterület kutatóinak munkájában is segített. Méginkább várható ez ettől a teljesebb kiadástól.

Az analitikai kémia nemcsak módszereinek sokoldalú, és a különböző tudományterületeken történő felhasználása miatt tekinthető interdiszciplináris tudománynak. Eredményes műveléséhez számos más tudományág ismeretére van szükség. Az analitikus kémikusnak járatosnak kell lennie a fizikai kémia több területén, de szüksége van szerves, szerves és kolloidkémiai, valamint fizikai ismeretekre is. Az analitikai kutatómunka tehát eléggé sokoldalú irodalmi tájékozódást követel meg. A határterületek irodalmának megértésében is sok tekintetben segítséget nyújthat egy ilyen lexikon. Megjelenése tehát mindenképpen időszerű volt.

A kötetben egyaránt szerepelnek a szélesebb területeket felölelő, szinte esszészerűen megírt cikkek és a néhány soros vagy csak néhány szavas bemutatást igénylő speciális fogalmak, elnevezések. A fontosabb, részletesebb kidolgozott cikkekben megtaláljuk az alapvető összefüggések egyenletszerű leírását, szükség esetén a fontosabb adatok táblázatos összeállítását, az összefüggéseket tükröző diagramokat, műszervázlatokat, szerkezeti képleteket stb. A szerzőknek a legtöbb esetben sikerült e cikkeket úgy megírni, hogy az analitikai kémia területén kisebb előképzettséggel rendelkező olvasó számára is érthetők legyenek, de segítségére lehessenek a gyakorló analitikusnak is azzal, hogy egy sor, számára fontos adat gyors megtalálását teszik lehetővé.

A klasszikus kémiai analitika fogalmait és módszereit mellett nagy teret szentel a lexikon a legmodernebb nagyműszeres, spektroszkópiás, diffrakciós stb. módszereknek és az ezekkel kapcsolatos elméleti vonatkozásoknak és fogalmaknak is. Súlyt helyez a számítógépes értékelés és az automatizálás térhódításával jelentkező új lehetőségek bemutatására. Ilyen vonatkozásban különösen előremutató az összeállítás.

Jól sikerült az egyes cikkek közötti kapcsolatok kialakítása, a kereszthivatkozások jelentősen hozzájárulnak az összefüggések megismeréséhez. További segítséget jelent egy-egy szócikk végén a szélesebb tájékoztatáshoz hozzájáruló néhány irodalmi hivatkozás. Meg-

ítélesem szerint a lexikon használhatóságát még növelné, ha a bizonyára sorra kerülő következő kiadásoknál több szócikk (talán minden nagyobb területet felölelő) zárulna a legfontosabb, egy-két összefoglaló jellegű modern irodalmi hivatkozás megadásával.

Kislexikon esetében méltánytalan volna a teljesség igényével fellépni. A feldolgozott rendkívül nagy terjedelmű ismeretanyag eleve korlátja lehet minden részterület egyenlő súlyú szerepeltetésének. Mégis úgy vélem, hogy a következő kiadások még további bővítéseket tesznek majd szükségessé. Ezért sorolnék fel néhány címszót, amelyek beiktatása az anyagot feltétlenül gazdagítaná. Ilyenek: a Kinetikus analízis, Katalitikus reakciók az analitikában, Landolt reakció, Szerves fémreagensek, Szelektív reakciók, Specifikus reakciók, Sokszorozó eljárások, Reprodukálhatóság, Empirikus analitikai módszerek, Mikroanalitikai módszerek. Megfontolandó volna több analitikai fontosságú reakció vagy reagens névszerinti felvétele, pl. Malaprade reakció, Fischer oldat, Mayer reagens, Bettendorf reagens stb. Bizonyára lehetne további kiegészítésekre is gondolni, de ez nem csökkenti a jelen kiadás megjelenése feletti örömet.

Bizonyos vagyok abban, hogy az Analitikai Kémiai Kislexikon, mely e tudományterületen úttörő munka, nemcsak gyakorlati szempontból lesz hasznos segítője az analitika kémia iránt érdeklődő technikumi, főiskolai és egyetemi hallgatóknak, valamint az oktatóknak és kutatóknak egyaránt, hanem kitűnő alapul szolgál majd további lexikonok és enciklopédiák számára is.

BURGER KÁLMÁN

A SZERVETLEN BÓRVEGYÜLETEK ELNEVEZÉSI SZABÁLYAI

ELŐSZÓ

A szervetlen bórvegyületek elnevezési szabályzatának első változata az International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) „Nomenclature of Inorganic Chemistry 1970” (London, Butterworths) 11. fejezetében jelent meg, s a bórvegyületeknek csak szűk körére terjedt ki. E szabályok azért nem kerülhettek be „A magyar kémiai elnevezés és helyesírás szabályai”-ba (Akadémiai Kiadó, Budapest 1972), mert előkészítéskor már jóváhagyás alatt volt a szervetlen bórvegyületek részletesebb nevezéktana*. Ennek elfogadott szövege alapján készült el a magyar szabályzat.

A szervetlen bórvegyületek elnevezési szabályainak adaptálása során több olyan kérdés merült fel, amely a IUPAC Szervetlen Kémiai Nomenklaturabizottságával konzultációt igényelt. Azokat a szabályokat vagy szabályrészeket, amelyeket ennek ellenére sem lehetett ellentmondásmentesen megfogalmazni, a magyar változathól kihagytuk. (Ilyen eset azonban csak a bonyolult bórvegyületekre vonatkozó szabályoknál fordult elő.) Az adaptálás természetesen a már megjelent magyar nevezéktani — elsősorban szerves kémiai — szabályokkal teljes összhangban készült.

A IUPAC-ajánlás alapján elkészült magyar szabályzatot a **Magyar Tudományos Akadémia Kovalens Szervetlen Kémiai Munkabizottsága** tárgyalta meg és hagyta jóvá.

A szabályzat SZARVAS PÁL és FODORNÉ CSÁNYI PIROSKA munkája. Szakmai lektor: HORÁNYI GYÖRGY. Magyar nyelvi lektor: FÁBIÁN PÁL.

Budapest, 1978. április hó

Fodorné Csányi Piroska

* Nomenclature of Inorganic Boron Compounds. Pure and Applied Chemistry, **30**, 3—4. sz. 681—710. 1972.

TARTALOMJEGYZÉK

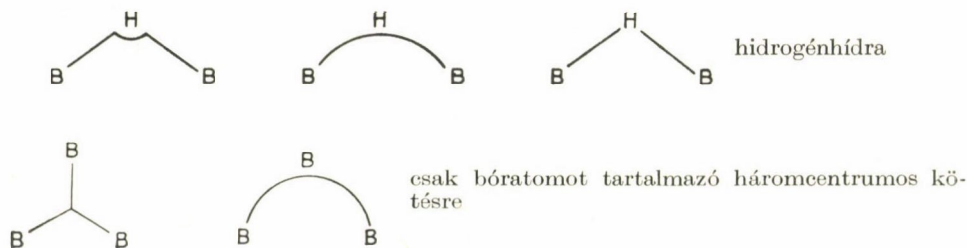
Bevezetés	3
1. Általános elvek	5
2. Bór-hidridek	5
3. Boránszármazékok	7
4. Bóresoportok	10
5. Bór-hidridekkel kapcsolatos ionok	13
6. Heterociklusos szervesetlen bórvegyületek	14
7. Vázban helyettesített boránok	16
8. Addíciós vegyületek	18
9. Ábrák	19

BEVEZETÉS

A bórvegyületek kémiájában vannak olyan kötéstípusok, amelyek itt gyakoriak, de más vegyületekben ritkábban fordulnak elő.

Az elnevezési problémákat bonyolítja a sok **molekulahidrid** képződése. A bór sokkal több molekulahidridet képez — a szén kivételével — mint a többi elem. A legtöbbje olyan bórvasas vegyület, amelyet egy ikozaéder töredékének lehet tekinteni. A semleges hidridekben az ikozaédertöredékek nyitott éleit általában hidrogénhidak tartják össze. A „nyitott” bór-hidridekben a molekula éleinél néhány hidrogénatom két bóratomhoz kapcsolódik. Szokatlan összekapcsolódások (fúziók) is előfordulnak. Az ikozaédertöredékek közös csúcs, él vagy lap mentén összekapcsolódhatnak, az összekötő atomon keresztül nagyobb egységeket képezve, amely új elnevezési problémákat vet fel.

A kapcsolódást meg lehet magyarázni az ún. **háromcentrumos kötéssel**, vagyis úgy, hogy egy elektronpár oszlik meg három atom között. Ezért erre a háromcentrumos kötésre is alkalmazható egy konvencionális jelölés, a kétcentrumos kötésre használt vonalhoz hasonlóan. Az általánosan használt jelölések:



Az elemi bór és (a két legegyszerűbb kivételével) a bór-hidridek szerkezete több egyenértékű, háromcentrumos kötéssel értelmezhető. Ezért a lokalizált háromcentrumos kötésábrázolás nem használható minden bórvegyületben a kötéstípus jelölésére, ahogy a szabályos lokalizált kötésábrázolás sem kielégítő pl. a benzolra.

Negatív töltésű alaphidridek. Sok stabilis bórtartalmú képződménynek több elektronja (többletelektronja) van, mint ahány a bórból és a többi kapcsolt atomból származtatható. Ez a helyzet pl. a $[\text{BH}_4]^-$ -ban, amely izoelektronos a metánnal, és a $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -ban, amely a fent említett, ikozaéderez szerkezetű. Ez utóbbi képződménynek elvben több származéka lehetséges, mint a benzolnak. A jelenlegi nomenklatura-rendszer nem tudja megfelelően elnevezni az ilyen anion helyettesített származékait. A hidrogénnek pozitív csoporttal való helyettesítése (vagy a hidridionoknak semleges molekulákkal való helyettesítése) olyan semleges molekulákhoz, ill. kationos csoportokhoz vezet, ame-

lyeket logikusan az anionok származékainak lehet tekinteni, pl. $[\text{B}_{12}\text{H}_9(\text{NH}_3)_3]^+$. A bóratomok helyettesítése más, a bórral izoelektronos nemfém atomokkal a bór-hidridekből levezethető anionok semleges és kationos helyettesítéses származékaihoz vezet, pl. a $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$, $\text{B}_{11}\text{PH}_{12}$ és $[\text{B}_{11}\text{SH}_{12}]^+$. A váz mindegyik példában izoelektronos a $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -val. Ezek a vázak alkalmasan elnevezhetők hipotetikus alapvegyületek feltételezésével (l. a 2.3. és a 7. szabályt). Más elemek elnevezési rendszerében ezt az eljárást csak kivételesen alkalmazzák (pl. az ortoszénsavnál), a bór kémiaiájában azonban gyakran. Tekintettel arra, hogy az alapképződmények anionok, olyan nomenklatúrátípust alkalmazunk, amely megfelel a szervetlen koordinációs vegyületek elnevezési szabályainak.

1. ÁLTALÁNOS ELVEK

A **bórtartalom jelölése** az alábbiak szerint történik: a bór és a hidrogén együttes jelenlétére a borán, a bóranionra a -borát szó utal.

- 1.1. A **biner bórvegyületeket** elnevezhetjük a sztöchiometriai elnevezési szabályok szerint (1. az I. fejezet 2. szabályát*).

Pl.: BCl_3	bór-triklorid
B_2F_4	dibór-tetrafluorid
B_2O_3	dibór-trioxid
TiB_2	titán-diborid
AlB_{12}	alumínium-dodekaborid
B_{12}C_3	dodekabór-trikarbid
CaB_6	kalcium-hexaborid

A fentieknél összetettebb vegyületek elnevezése a következő szabályok szerint történik.

2. BÓR-HIDRIDEK

- 2.1. A bór-hidrideket gyűjtőnéven **boránoknak** nevezzük, a BH_3 vegyület neve borán (a borin név nem használható).
- 2.2. A **molekulában levő bóratomok számát** a megfelelő görög számnévvel jelöljük. A latin nona- és undeka- számnevet használjuk a görög ennea- és hendeka- helyett, hogy összhangban legyünk a szénhidrogének nomenklatúrájával. A 20-ra a geometriában szokásos ikoza- használandó az ejkoza- helyett, bár ez ellentétben áll a szénhidrogének nomenklatúrájával.
- 2.3. A molekulában levő **hidrogénatomok számát** közvetlenül a név után kerek zárójelbe tett arab számmal jelöljük.

Pl.: BH_3	borán(3)	
B_2H_6	diborán(6)	(1. ábra)
B_3H_7	triborán(7)	
B_4H_{10}	tetraborán(10)	(2. ábra)
B_5H_9	pentaborán(9)	(3. ábra)
B_5H_{11}	pentaborán(11)	(4. ábra)
B_6H_{10}	hexaborán(10)	(5. ábra)
$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$	dekaborán(14)	(9. ábra)
$\text{B}_{10}\text{H}_{16}$	dekaborán(16)	(10. ábra)
$\text{B}_{20}\text{H}_{16}$	ikozaborán(16)	(15. ábra)

* A római számmal kezdődő hivatkozások „A magyar kémiai elnevezés és helyesírás szabályai” (Akadémiai Kiadó, Budapest 1972) c. könyvre vonatkoznak.

A fenti példák között szereplő első és harmadik vegyület nemizolált alapvegyület (l. a 3. és a 8. szabályt).

A boránok elnevezése a **molekulaképleten** és nem a szerkezeten alapul, mert a szerkezet egyértelmű megadása túlságosan bonyolult nevekhez vezetne (l. az ábrákat).

A hidrogénatomok számának jelölését a borán(3)ban és mindazon esetekben el lehet hagyni, amelyekben ez nem okoz félreértést.

Pl.: BH_3 borán
 B_2H_6 diborán

Amíg két vagy több izomer szerkezeti különbsége nem volt ismeretes, az *izo-* és a *neo-* előtagot használták az izomerek megkülönböztetésére. Mihelyt azonban a **szerkezet ismertté válik**, a szerkezeten alapuló nevet kell használni (l. a 2.31. szabályt).

- 2.31.** Azokat a boránokat, amelyeket **egyszerűbb boránok** hidrogénvesztéssel lejátszódó **fúziójával** vagy **összekapcsolódásával** keletkezőnek lehet tekinteni, az egyszerűbb boránok származékaként is elnevezhetjük. (A számozásra l. a 3.22. és a 3.25. szabályt.)

Pl.: $B_{10}H_{16}$ 1,1'-bipentaborán(9) (l. a 10. ábrát és a II. fejezet A-52. szabályát)
 $B_{18}H_{22}$ dekaborano(14)[6',7':5,6]dekaborán(14) (16. ábra)
 izo- $B_{18}H_{22}$ dekaborano(14)[6',7':6,7]dekaborán(14) (17. ábra)

A 2. és a 3. példa neve fúziós név, amelyet a szerves vegyületnevekkel analóg módon alkotunk, pl. benzo-furán (l. a II. fejezet A-21.3. és B-3. szabályát).

- 2.4.** A **poliboránok és származékaik** két általános csoportot alkotnak: **1. zárt szerkezeteket**, vagyis olyan bőrvázás szerkezeteket, amelyek poliéderek és lapjaik csak háromszögek, és **2. nem zárt szerkezeteket**. Az első csoportba tartozókat dőlt betűvel szedett *klozo-* szerkezetre utaló előtaggal jelöljük. A második csoportba tartozók közül soknak a szerkezete nagyon közel áll a zárt szerkezethez. Ha egy ismert *klozo*-vegyülettől való megkülönböztetés szükséges, a *nido-* előtagot használjuk (l. az I. fejezet III. táblázatát).

Pl.: B_4Cl_4 tetrakloro-*klozo*-tetraborán(4)
 $B_{10}H_{14}$ *nido*-dekaborán(14) (9. ábra)
 $B_{20}H_{16}$ *klozo*-ikozaborán(16) (15. ábra)

Ezen szerkezetre utaló előtagok szükségessége a heteropoliboránok és a bór-hidridekből levezethető anionok elnevezésekor válik világosabbá (l. az 5.4. és a 7. szabályt).

3. BORÁNSZÁRMAZÉKOK

3.1. A BH_3 származékait a **szubsztitúciós nomenklátúra** szerint nevezzük el (l. a II. fejezet C-10.1. szabályát)*. A szubsztituenseket **ábécérendben** soroljuk fel.

Pl.: BCl_2H	dikloro-borán
BBr_2F	dibromo-fluoro-borán
BCl_2I	jodo-dikloro-borán
$\text{BCH}_3(\text{OH})_2$	dihidroxi-metil-borán
$\text{B}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$	hidroxi-dimetil-borán
$\text{BCl}(\text{OCH}_3)_2$	kloro-dimetoxi-borán

A $\text{B}(\text{OH})_3$ neve a szubsztitúciós nomenklátúra szerint trihidroxi-borán, azonban e helyett az ortobórsav vagy bórsav nevet használjuk az I. fejezet 5.214. szabályának megfelelően.

3.2. A hidrogénnek egy atommal vagy atomcsoporttal való helyettesítésével keletkezett **poliboránszármazékok** elnevezése a szerves szubsztitúciós származékokhoz hasonló módon történik (l. a II. fejezet A-52., A-21.3. és B-3. szabályát). A ligandumokat és a szubsztituenseket **ábécérendben** soroljuk fel.

3.21. Az azonos szubsztituenssel teljesen **szubsztituált poliboránban**, vagy ha csak a szubsztituensek száma ismert, de helyzetük nem, a szubsztituenseknek csak a számát jelöljük. A szubsztituált poliboránok nevében meg kell tartani az alapvegyület hidrogénatomjainak számát jelző számot.

Pl.: B_2Br_4	tetrabromo-diborán(4)**
B_8Cl_8	oktakloro-oktaborán(8)**
$\text{B}_2\text{H}_5\text{Cl}$	kloro-diborán(6)
$\text{B}_{10}\text{H}_4\text{I}_{10}$	dekajodo-dekaborán(14)

3.22. Számozás

A számozás és a szimbólumok használata általában a szerves kémia gyakorlatát követi (l. a II. fejezet A-52., A-21.3. és B-3. szabályát). További utasítások találhatóak a 2.3. szabályban és alább.

3.221. A helyek számozása nyitott bórszerkezetekben

A nyitott bórszerkezeteket számozáskor a szerkezet nyitott végével szemben levő síkra való vetületének tekintjük.

A bóratomokat zónánként számozzuk meg, először a vetület belső atomjait, majd a külsőket. Mindegyik zónát olyan irányban számozzuk, hogy a legalacsonyabb helyszámokat kapjuk (pl. B_5H_9 , 3. ábra). Bonyolultabb esetekben mindegyik zóna számozása az alábbi kritériumok alapján önkényesen 12 órai **helyzetnek választott** pozícióból indul. A molekulát úgy orientáljuk, hogy a 12 órai helyzet

a) a lehető legkevesebb atomot tartalmazó szimmetriasíokban fekszen (pl. diborán, 1. ábra; B_4H_{10} , 2. ábra; B_5H_9 , 3. ábra),

* A halogéncsoportok előtagkénti elnevezésére a koordinációs kémiában szokásos bromo-, fluoro-, jodo- és kloro- előtagot használjuk a magyar szerves kémiában szokásos brom-, fluor-, jód- és klór- előtagok helyett, hogy összhangban legyünk a nemzetközi használattal.

** L. az I.1. szabály szerint alkotott sztöchiometriai neveket is (pl. a 2. példát), azonban ezt az eljárást kell előnyben részesíteni.

b) ennek a síknak a több atomot tartalmazó részében legyen (pl. B_5H_{11} , 4. ábra; B_6H_{10} , 5. ábra; $B_9H_{13}L$, 8. ábra; $B_{11}H_{13}L$, 11. ábra),
 c) a nagyobb számú, hídban levő hidrogénnel legyen szemben (pl. B_8H_{12} , 6. ábra; B_9H_{15} , 7. ábra).

A **vázban helyettesített boránok** számozása olyan alapbórvázra épül, amelyben minden bór-bór kötés ekvivalens. Számozáskor a heteroatomok előnyben részesülnek a c) kritériummal szemben, ezek kapják a legkisebb számokat (l. a 7.4. szabály 2. példáját).

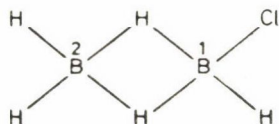
Számozáskor a helyettesítő atomoknak elsőbbségük van a ligandumokkal és a szubsztituensekkel szemben. A helyettesítő atomokat az I. fejezet V. táblázatának sorrendjében soroljuk fel. Ha a geometria lehetővé teszi, a legkisebb számot az V. táblázatban előbb álló atom kapja.

Azokat a bórszerkezeteket, amelyekben csak **egy atom hiányzik a teljes szabályos poliéderhez**, zárt szerkezetekként számozzuk a 3.25. szabály szerint. A hiányzó hely kapja a lehető legnagyobb számot, és — ha szükséges — **debór-** előtaggal jelöljük.

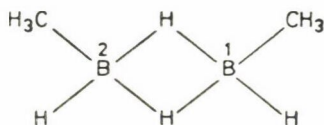
3.222. Nem hídban levő szubsztituensek elnevezése

A megfelelő **előtagot** közvetlenül az alapvegyület neve elé tesszük annak a bóratomnak a helyszámával, amelyhez a szubsztituens kapcsolódik. A **számozás** úgy történik, hogy a szubsztituensek a lehető legkisebb számokat kapják.

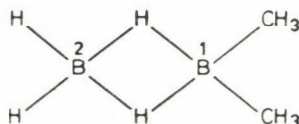
Pl.:



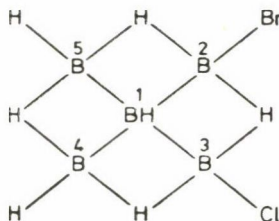
1-kloro-diborán(6)



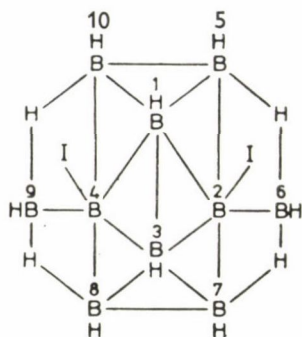
1,2-dimetil-diborán(6)



1,1-dimetil-diborán(6)



2-bromo-3-kloro-pentaborán(9)



2,4-dijodo-dekaborán(14) (9. ábra)

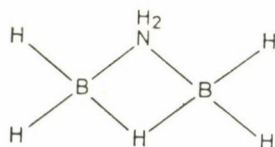
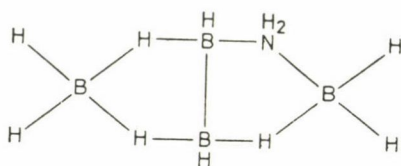
- 3.23.** A jelenleg ismert — BH_2 -csoportokat tartalmazó — bór-hidridek szerkezetét egy **ikozaéder töredékének** lehet tekinteni. Az ilyen szerkezetekben a BH_2 -csoport egyik hidrogénje az alapikozaéder közepétől kifelé mutat, míg a másik hidrogén általában a hiányzó felület felé. Az első típusú hidrogén helyettesítését a dőlten szedett *exo*-, a másodikét a dőlten szedett *endo*- előtag jelöli.

Pl.: $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ *exo*-vegyület (12. ábra)

- 3.24.** A **hídhelyzetű hidrogénatomok helyettesítőit** a szubsztituens neve elé írt μ - előtaggal jelöljük (l. az I. fejezet 7.611. szabályát).

Ha a hídhelyzetek között különbséget kell tenni, a hídhelyzetet úgy jelöljük, hogy megadjuk a hidat létesítő bóratomok helyszámát, amelyet kötőjel követ. A hídképződés pontjainak jelölésére a lehető legkisebb helyszámokat kell használni, ahogyan ez a szubsztituensek esetében is történik (l. a 3.222. szabályt).

Pl.:

 μ -amino-diborán(6)1,2- μ -amino-tetraborán(10)

A hidrogénhidakat nem jelöljük külön.

- 3.25.** Zárt bórszerkezetek számozása (a *klozo*- használatára l. a 2.4. szabályt) A bóratomokat olyan egymást követő síkokban számozzuk, amelyek merőlegesek a leghosszabb, legmagasabb rendű szimmetriatengelyre. Az atomok számozása mindegyik síkban az óramutató járásával egyező irányban történik (l. a 13/c ábrát). Kiindulásként egy vonatkoztatási sík szolgál, amelyet a szimmetriatengelyen át helyezünk el. Azokban az

esetekben, amikor az orientáció kritikus, a molekulát ezen tengely mentén, mint sík vetületet tekintjük, és a 3.221. szabály sorrendi kritériumait alkalmazva orientáljuk (l. a 14. ábrát). Ez összhangban van a koordinációs poliéderek elnevezési szabályaival (l. az I. fejezet 7.514. szabályát).

4. BÓRC SOPORTOK

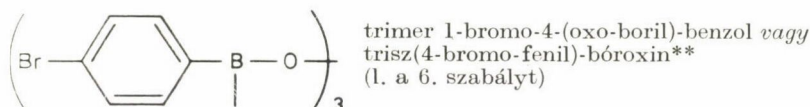
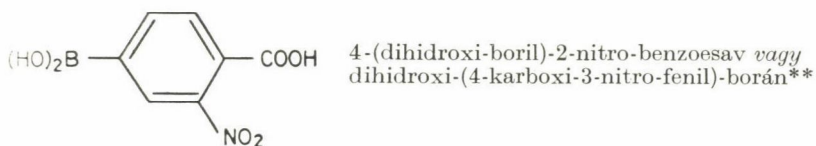
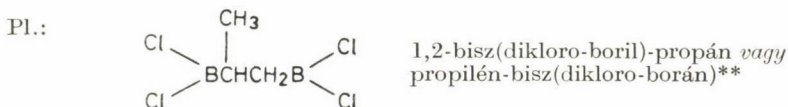
4.1. A boránból (BH₃) származtatott csoportok elnevezése kétféle módon történhet:

a) egyértékű csoport esetén az -án végződést -il végződésre cseréljük, két- és háromértékű csoportoknál pedig a borán- szóhoz -diil, ill. -triil végződést teszünk,

b) a bório- előtagot használjuk (az I. fejezet II. táblázatából) a kapcsolódó atomra, és megnevezzük a bórhoz kapcsolódó ligandumokat*.

Pl.: H ₂ B—	boril- vagy dihidrido-bório-
Cl ₂ B—	dikloro-boril- vagy dikloro-bório-
(CH ₃) ₂ B—	dimetil-boril- vagy dimetil-bório-
(HO) ₂ B—	dihidroxi-boril- vagy dihidroxi-bório-
OB—	oxo-boril- vagy oxo-bório-
HB<	borándiil- vagy hidrido-bório-
CH ₃ B<	metil-borándiil- vagy metil-bório-
HOB<	hidroxi-borándiil- vagy hidroxi-bório-
B<	borántriil- vagy bório-

A **polibórcsoportokra** a poliboranil elnevezést használjuk (l. a 4.2 szabályt), hogy a több (—BH₂)-csoporttal való összetévesztést elkerüljük. A diboril- tehát két (—BH₂)-csoportot jelent, a diboranil- pedig a diboránból levezetett egyértékű csoport.

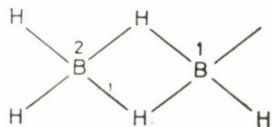


4.2. A két vagy több bóratomot tartalmazó bór-hidridekről a terminális hidrogén eltávolításával leszármaztatott csoportok elnevezése a következő

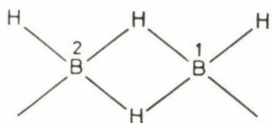
*Koordinált hidrogén esetén a bórvegyületek körében a hidro- elnevezés is használatos.

** Előnyben részesítendő név, l. a 3.1. szabályt.

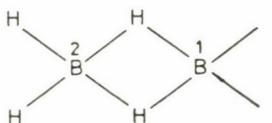
módon történik: a bórvegyület nevéhez az -il, -diil stb. végződést tesz-
szük, a szabad vegyértéket tartalmazó bóratom helyszáma pedig a név
elé kerül.



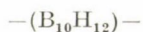
diboranyl- (l. a 4.21. szabályt is)



1,2-diborándiil-

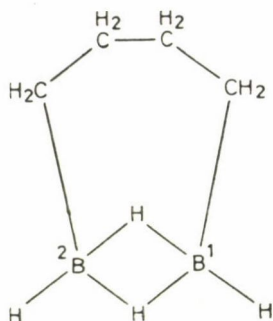


1,1-diborándiil-

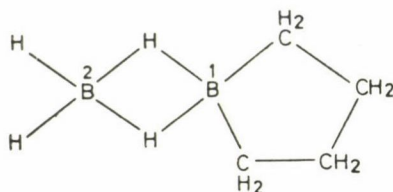


6,9-dekaborándiil- (9. ábra)

Pl.:



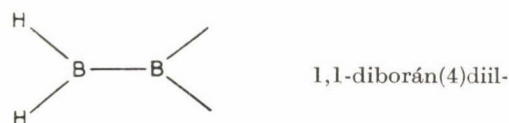
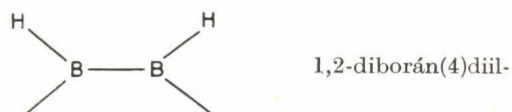
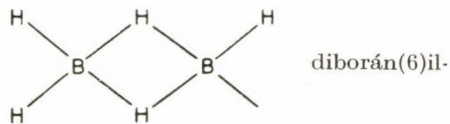
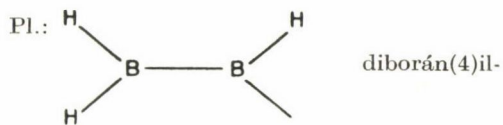
1,4-(1,2-diborándiil)-bután *vagy*
1,2-tetrametilén-diborán*



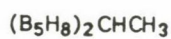
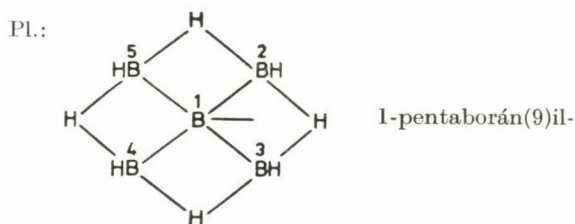
1,4-(1,1-diborándiil)-bután *vagy*
1,1-tetrametilén-diborán*

4.21. Az azonos számú bóratomot, de különböző számú hidrogénatomot tartal-
mazó bór-hidridekből leszármaztatott csoportokat úgy lehet meg-
különböztetni, hogy az alapboránban a hidrogénatomok számát jelző,
zárójelben levő arab számot az -án végződés után, a csoportvégződés
előtt megtartjuk.

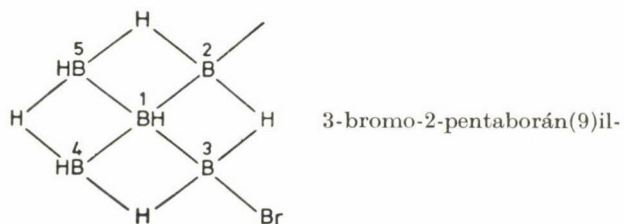
* Előnyben részesítendő név, l. a 3.1. szabályt.



4.22. A csoport **kapcsolódási helyének** a lehető legkisebb helyszámot kell adni; a helyszámot vagy helyjelet a csoportnév elé tesszük.



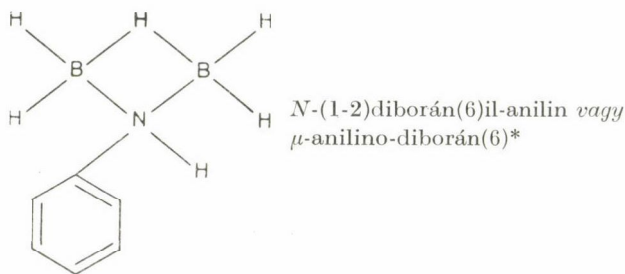
1,1-bisz[1-pentaborán(9)il]-etán *vagy*
1,1'-etilidén-biszpentaborán(9)*



* Előnyben részesítendő név, l. a 3.1. szabályt.

- 4.3. A hídban levő hidrogénatomok eltávolításával keletkező csoportok Ezeket a csoportokat a 4.2. szabály szerint nevezzük el, és a **hídhelyzetben való kapcsolódást** úgy jelöljük, hogy megadjuk azon atomok helyszámát, amelyekhez a híd kapcsolódik. A helyszámokat kötőjellel kapcsoljuk össze, és kerek zárójelbe tesszük.

Pl.:  (1-2)diborán(6)il-



5. BÓR-HIDRIDEKKEL KAPCSOLATOS IONOK

- 5.1. A **bórtartalmú ionokat és sóikat** a koordinációs vegyületek elnevezési szabályai szerint nevezzük el (l. az I.7. fejezetet).

Pl.: Na [BF ₄]	nátrium-[tetrafluoro-borát]
Li [BH ₄]	lítium-[tetrahidrido-borát]
Th [(BH ₄) ₄]	tórium-tetrakis[tetrahidrido-borát]
	tórium(IV)-[tetrahidrido-borát]
NH ₄ [B(C ₆ H ₅) ₄]	ammónium-[tetrafenil-borát]
[(CH ₃) ₄ N] [BCl ₄]	[tetrametil-ammónium]-[tetrakloro-borát]

A tetra- számnév elhagyható, ha ez nem okoz zavart.

Pl.: Na [BF ₄]	nátrium-[fluoro-borát]
Li [BH ₄]	lítium-[hidrido-borát]

A „pseudobiner nevek” (pl. boro-fluorid, boro-hidrid) nem használhatók.

- 5.2. Az **ion töltésének jelölése** a Ewens – Bassett-rendszerrel történik (l. az I. fejezet 2.252. szabályát). A Stock-féle jelölés nem megfelelő, mert a polibóronokban az oxidációs számok általában nem összegeződnek (l. az alábbi szabályokat).

Pl.: Na [BH ₃ CN]	nátrium-[ciano-trihidrido-borát](1—)
Ca [B(CH ₃) ₂ H]	kalcium-[hidrido-dimetil-borát](2—)
[BH ₂ (NH ₃) ₂] Cl	[diammin-dihidrido-bór](1+)-klorid
[Re(H ₃ B) ₂ (CO) ₅] ⁻	[bisz(borán)-pentakarbonil-renát](1—)-ion
Ba [BF ₂ (OH) ₂] ₂	bárium-[difluoro-dihidroxo-borát](1—)
K ₂ [Zn ₃ (BH ₄) ₈]	kálium-[oktakisz(tetrahidrido-boráto)-tricinkát](2—)
Na ₂ [BH ₃ CO ₂]	nátrium-[trihidrido-karboxiláto-borát](2—)
Na [BH ₃ CONH ₂]	nátrium-[trihidrido-karbamoil-borát](1—)

* Előnyben részesítendő név, l. a 3.1. szabályt.

Néhány anion elnevezésekor a borano- előtagot használták a BH_3 -csoportra, ha oxigént helyettesített. Ez az előtag a továbbiakban nem használható; tehát kerülendő a borano-karbonát, ill. a borano-karbamat név alkalmazása az utolsó két anionra.

- 5.3.** Az **ionos polibórvegyületeket** az egymagvú vegyületek elnevezési szabályainak egyszerű kiterjesztésével lehet elnevezni. Az oxigént tartalmazó ionos polibórvegyületeket (poliborátokat) is ilyen módon, vagy az izopolianionok szabályai szerint nevezzük el (l. az I.4. fejezetet). A **semleges származékok** elnevezése is ezzel a rendszerrel, vagy addíciós vegyületként történhet (l. a 8. szabályt).

Pl.: $\text{Na} [\text{B}_2\text{H}_7]$	nátrium-[heptahidrido-diborát](1-)
$\text{Na}_2 [\text{B}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_6]$	nátrium-[hexafenil-diborát](2-)
$\text{Ca} [\text{B}_3\text{H}_8]_2$	kalcium-[oktahidrido-triborát](1-)
$\text{Na} [\text{B}_9\text{H}_{14}]$	nátrium-[tetradekahidrido-nonaborát](1-) <i>vagy</i> nátrium-[14.hidrido-nonaborát](1-)
$\text{Na}_2 [\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}]$	nátrium-[dekakloro-dekaborát](2-)
$\text{Na}_2 [\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$	nátrium-[dekahidrido-dekaborát](2-)
$\text{Na} [\text{B}_{10}\text{H}_9\text{NH}_3]$	nátrium-[ammin-nonahidrido-dekaborát](1-)
$[\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{NH}_3)_2]$	[diammin-oktahidrido-dekabór]
$[\text{B}_{10}\text{H}_7(\text{NH}_3)_3]^+$	[triammin-heptahidrido-dekabór](1+)-ion
$[\text{B}_{10}\text{H}_8(\text{COOH})_2]^{2-}$	[oktahidrido-dikarboxi-dekaborát](2-)-ion
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	nátrium-[heptaoxo-tetaborát](2-) <i>vagy</i> nátrium-tetaborát (l. az I.4. fejezetet)

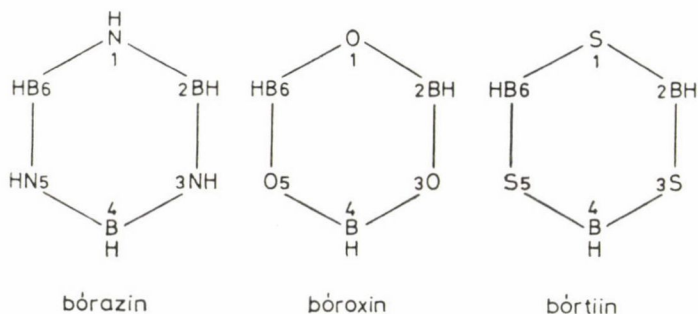
- 5.4.** A *nido-* és a *klozo-* szerkezetre utaló előtagok — ha szükséges — a 2.4. szabály szerint használhatók a nyitott, ill. a zárt bór szerkezetekre*.

Pl.: $\text{Na}_2 [\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$	nátrium-[dekahidrido- <i>klozo</i> -dekaborát](2-)
$\text{Na}_2 [\text{B}_{10}\text{H}_{12}]$	nátrium-[dodekahidrido- <i>nido</i> -dekaborát](2-)
$\text{Na} [\text{B}_{10}\text{H}_{13}]$	nátrium-[tridekahidrido- <i>nido</i> -dekaborát](1-) <i>vagy</i> nátrium-[13.hidrido- <i>nido</i> -dekaborát](1-)
$\text{Na}_2 [\text{B}_{10}\text{H}_{14}]$	nátrium-[tetradekahidrido- <i>nido</i> -dekaborát](2-) <i>vagy</i> nátrium-[14.hidrido- <i>nido</i> -dekaborát](2-)
$\text{Na} [\text{B}_{10}\text{H}_{15}]$	nátrium-[pentadekahidrido- <i>nido</i> -dekaborát](1-) <i>vagy</i> nátrium-[15.hidrido- <i>nido</i> -dekaborát](1-)
$[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$	[dodekahidrido- <i>klozo</i> -dodekaborát](2-)-ion
$[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{Cl}]^{2-}$	[undekahidrido-kloro- <i>klozo</i> -dodekaborát](2-)-ion
$[\text{B}_{12}\text{H}_{11}\text{NH}_3]^-$	[ammin-undekahidrido- <i>klozo</i> -dodekaborát](1-)-ion
$[\text{B}_{12}\text{H}_{10}(\text{NH}_3)_2]$	[diammin-dekahidrido- <i>klozo</i> -dodekabór]

6. HETEROCIKLUSOS SZERVETLEN BÓRVEGYÜLETEK

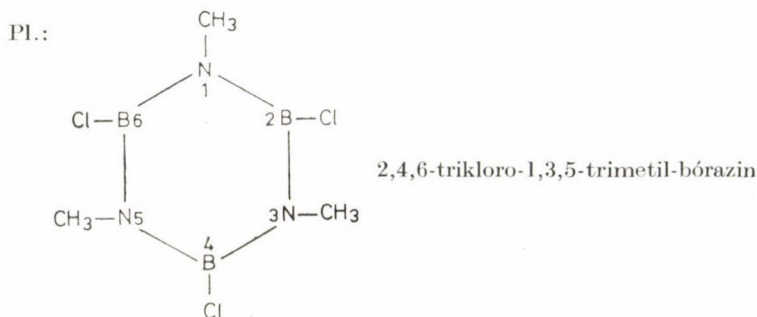
- 6.1.** Kevés olyan bórt tartalmazó szervesetlen gyűrűs vegyület ismeretes, amely stabilis, és sok származéka van. Ezekben a gyűrűkben rendszerint bóratomok és a periódusos rendszer V. vagy VI. oszlopába tartozó elemek atomjai váltakozva kapcsolódnak egymáshoz. A következő **triviális** nevek használhatók:

* A bór-hidridekkel kapcsolatos anionokra eddig a boronát nevet is használták. A kationok elnevezését is magában foglaló egységes rendszer kiépítése azonban összeütközésbe került a szervesetlen koordinációs nomenklatúrájának az utótagokkal kapcsolatos szabályai-val. Ezért a szervesetlen nevezéktannal való összhang érdekében ez a rendszer nem használható.

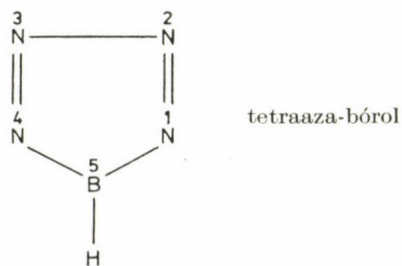
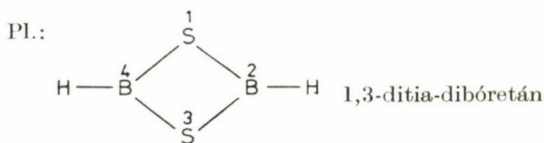


A bórazol, a bóroxol és a bórtiol név öttagú gyűrűre utal (l. a II. fejezet B-1. szabályát), ezért nem használható.

A gyűrűben levő **atomok számozása** a szerves heterociklusos nomenklatúrát követi (l. a II. fejezet B-1. szabályát).



6.2. A következő gyűrűket és a „normális” vegyértékű atomok más kis gyűrűit a **Hantzsch—Widman-rendszer** szerint nevezzük el (l. a II. fejezet B-1. szabályát, különösen a B-1.1. és a B-1.2. táblázatot). A B-1.1. táblázatban felsorolt előtag(ok) után a bór- szó következik, amelyhez a B-1.2. táblázatban felsorolt tövet kapcsoljuk.



A szeretlen nomenklatura egyik legnagyobb problémája a „szokatlan” koordinációs számú elemeket tartalmazó gyűrűk és láncok elnevezése, pl. $(\text{BH}_2\text{NH}_2)_3$. Jelenleg az ilyen típusú vegyületeket legjobban mint a szokásos koordinációs számú monomerek oligomerjeit nevezhetjük el; az előbbi vegyületet mint ciklusos trimer amino-boránt.

7. VÁZBAN HELYETTESÍTETT BORÁNOK

7.1. Azokat a vegyületeket, amelyek vázában **egy vagy több bóratomot heteroatom helyettesít** — a szerves kémiai helyettesítéses nomenklatura alkalmazásával — mint karba-boránokat, aza-boránokat, tia-boránokat nevezük el (I. a II. fejezet B-4. és C-0.6. szabályát).

Ebben az adaptálásban a bóratomot a heteroatom vegyértékre való tekintet nélkül helyettesíti. Pl. a $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$ nagyon stabilis, és sok származéka ismeretes. Dikarba-dodekaboránként nevezzük el, mint az ismeretlen $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ dikarbahelyettesítésű származékát. Izoelektronos vele, és e szempontból a nagyon stabilis $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ -anion helyettesített származékának tekinthető.

A szerves kémiai helyettesítéses nomenklaturában a metilén- (CH_2 -) csoportot E-, EH- vagy EH_2 -csoport helyettesítheti, ahol E a helyettesítő heteroatom. Ez az eljárás a szén állandó kötési kapacitása miatt használható, mert a hidrogénatomok száma a szénatomok számán, a többszörös kötések típusán és számán alapuló névből kiszámítható. A helyettesítő heteroelem stabilis kötési kapacitása is a feltételek között szerepel, vagyis az, hogy a kén, a bór, ill. a szilícium csak 2, 3, ill. 4 kötést alkot (I. a II. fejezet B-1. szabályát). A **bórvegyületekben** azonban a **hidrogének száma nincs egyszerű összefüggésben a bóratomok számával**, ezért a hidrogének számát a névben jelölni kell (I. a 2.3. szabályt). A **heteropoliboránokban** mind a bórhoz, mind a heteroatomokhoz legközelebb eső szomszédok száma öt vagy hat (I. a Bevezetést is). Ezért, amikor a szerves kémiai helyettesítéses nomenklaturát alkalmazzuk a polibórvegyületekre, a bóratomok és a helyettesített bóratomok együttes számát a hidrogénatomok teljes számával együtt jelöljük a helyettesített vegyület nevében.

A *klozo*- és a *nido*- szerkezetre utaló előtagok a zárt, ill. a nyitott vázat jelölik (I. a 2.4. szabályt). A **heteroatomok helyzetét** a kalitkában vagy a vázban a **lehető legkisebb számmal jelöljük**, az alappoliboránok számozásával megegyező módon (I. a 3.221. és a 3.25. szabályt). Mivel a hídban levő hidrogének száma a *nido*-heteroboránokban különbözik az alappoliboránokétól, a számozásnál az alappoliborán bórvázának csak a szimmetriáját vesszük figyelembe. Ez esetben minden bór-bór kötés hosszát egyenlőnek tekintjük.

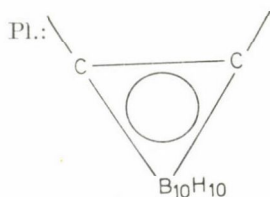
A heteroatom a II. fejezet B-1. szabályának B-1.1. táblázatában felsorolt nevet kapja, a szénre a karba- előtagot használjuk.

Pl.: $\text{B}_3\text{C}_2\text{H}_5$	dikarba- <i>klozo</i> -pentaborán(5)
$\text{B}_4\text{C}_2\text{H}_6$	1,2-dikarba- <i>klozo</i> -hexaborán(6)
$\text{B}_4\text{C}_2\text{H}_6$	1,6-dikarba- <i>klozo</i> -hexaborán(6)
$\text{B}_5\text{C}_2\text{H}_7$	karba- <i>klozo</i> -hexaborán(7)
$\text{B}_4\text{C}_2\text{H}_8$	2,3-dikarba- <i>nido</i> -hexaborán(8)
	(a számozásra I. az 5. ábrát)

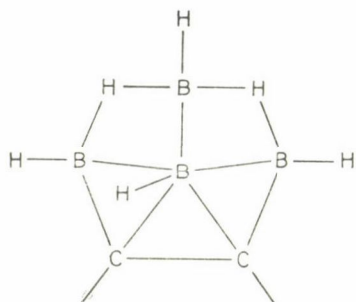
$B_3C_3H_7$	1,2,3-trikarba- <i>nido</i> -hexaborán(7) (a számozásra l. az 5. ábrát)
$B_5C_2H_7$	dikarba- <i>klozo</i> -heptaborán(7)
$B_6C_2H_8$	dikarba- <i>klozo</i> -oktaborán(8)
$B_8C_2H_{10}$	dikarba- <i>klozo</i> -dekaborán(10)
$B_9C_2H_{13}$	7,8-dikarba- <i>nido</i> -undekaborán(13) (a számozásra l. a 11. ábrát)
$B_{10}C_2H_{12}$	1,2-dikarba- <i>klozo</i> -dodekaborán(12) 1,7-dikarba- <i>klozo</i> -dodekaborán(12) 1,12-dikarba- <i>klozo</i> -dodekaborán(12) } izomerek (a számozásra l. a 13. ábrát)
$B_{11}PH_{12}$	foszfa- <i>klozo</i> -dodekaborán(12) (a számozásra l. a 13. ábrát)
$B_{10}SH_{12}$	7-tia- <i>nido</i> -undekaborán(12) (a számozásra l. a 11. ábrát)

A karba-boránok gyűjtőneve **karborán**. A $B_{10}C_2H_{12}$ vegyület egyik triviális neve is karborán volt (a másik barén), izomerjeit *orto*-, *meta*- és *para*-előtaggal jelölték. Ezek a nevek a továbbiakban nem használhatók.

7.2. A heteroboránokból levezetett **csoportokat** a 4. szabály szerint nevezzük el.

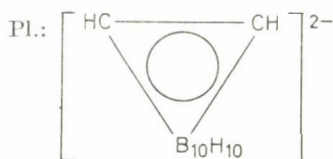


1,2-dikarba-*klozo*-1,2-dodekaborán(12)diil-
A képletben a kör delokalizált elektronrendszert jelöl (Inorg. Chem., **2**, 1087, 1963).

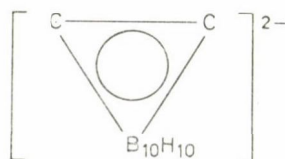


2,3-dikarba-*nido*-2,3-hexaborán(8)diil-

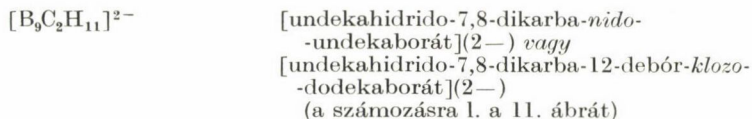
7.3. A heteroboránokból levezetett **ionokat** az 5. szabály szerint nevezzük el.



[dodekahidrido-1,2-dikarba-*nido*-
-dodekaborát](2-)



[*B*-dekahidrido-1,2-dikarba-*klozo*-
-dodekaborát](2-)
(*B*-re l. a 8.3. szabályt)



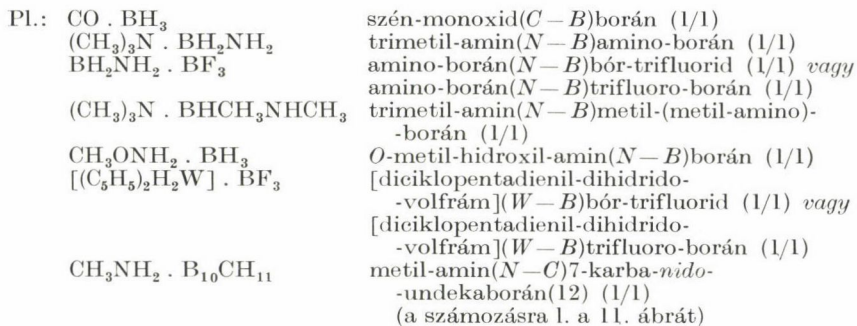
8. ADDÍCIÓS VEGYÜLETEK

Sok börtartalmú vegyületet elő lehet állítani vagy formálisan úgy lehet tekinteni, mint egy elektronpádonor-vegyület egyesülését egy bórvegyülettel. Ezért addíciós vegyületként nevezzük el őket, jóllehet néhányat nem lehet előállítani ezen az egyszerű módon. A **börtartalmú vegyületeket**, amely az akceptor, **utolsónak nevezzük meg**, a víz kivételével (l. az I.8. fejezetet).

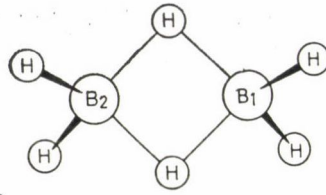
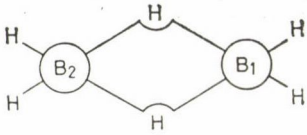
- 8.1.** A donormolekula nevét a bórvegyület neve követi. A vegyületek változatlan nevét nagyköötjel kapcsolja össze.
- 8.2.** A borán vagy a poliborán ismert vagy feltételezett alapszerkezetében a hidrogének számát a szokásos módon arab számmal adjuk meg.



- 8.3.** Ha a **ligandum többféle módon kapcsolódhat** a bórhoz, vagy kívánatos a kötémód hangsúlyozása, a nagyköötjelet a kötést létrehozó két elem kerek zárójelbe tett, kötőjellel összekapcsolt, dőlten szedett vegyjele helyettesíti.

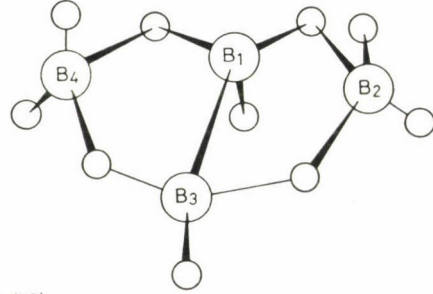
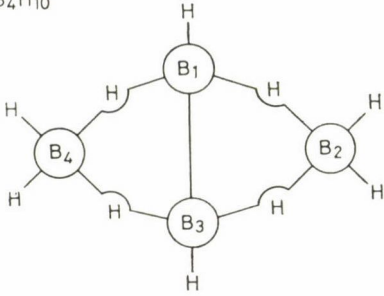


ÁBRÁK

 B_2H_6 

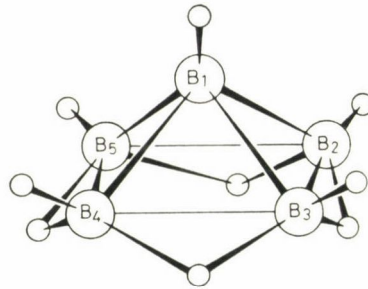
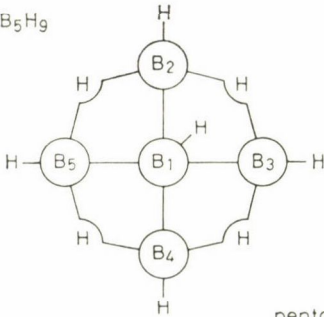
diborán(6)

1. ábra

 B_4H_{10} 

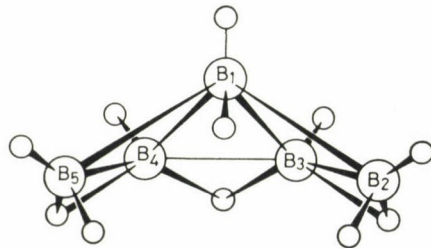
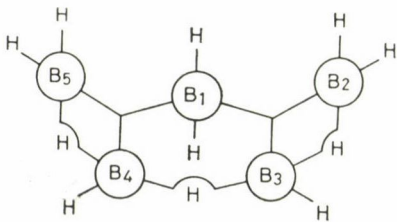
tetraborán(10)

2. ábra

 B_5H_9 

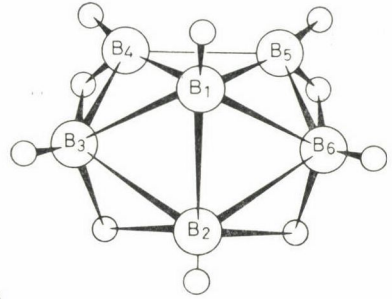
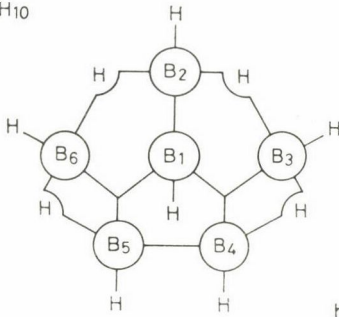
pentaborán(9)

3. ábra

 B_5H_{11} 

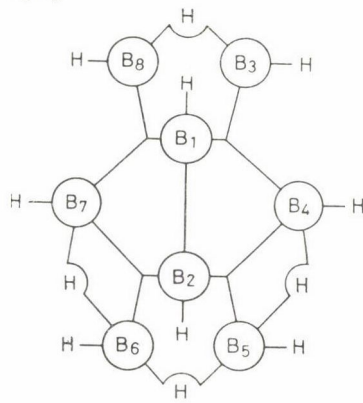
pentaborán(11)

4. ábra

B_6H_{10} 

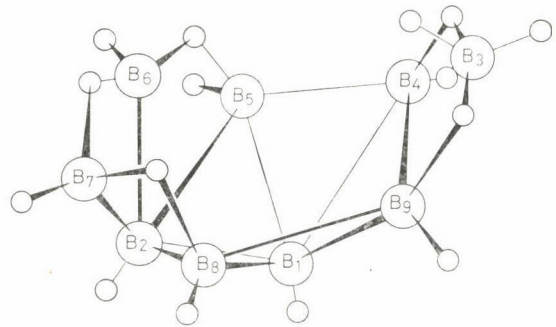
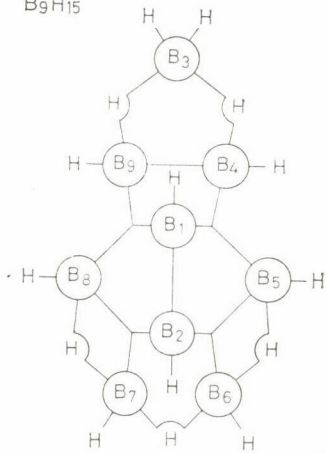
hexaborán (10)

5. ábra

 B_8H_{12} 

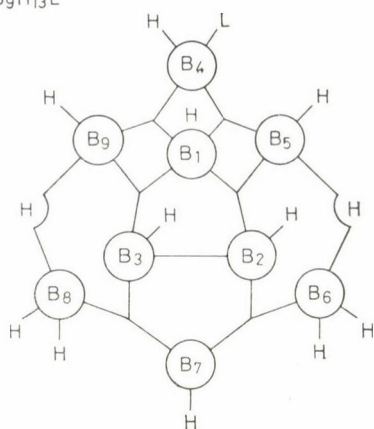
oktaborán (12)

6. ábra

 B_9H_{15} 

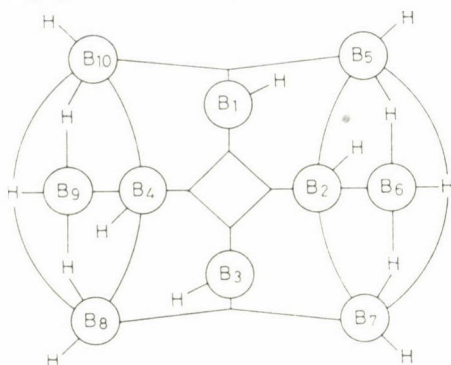
nonaborán (15)

7. ábra

$B_9H_{13}L$ 

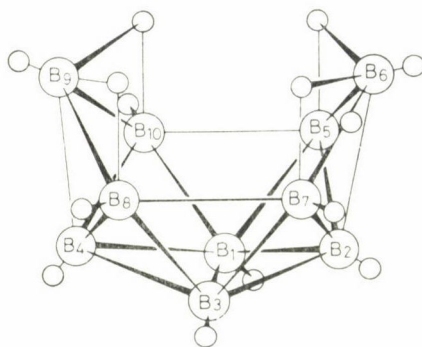
nonaborán(13) ligandummal
(addíciós vegyület L ligandummal)

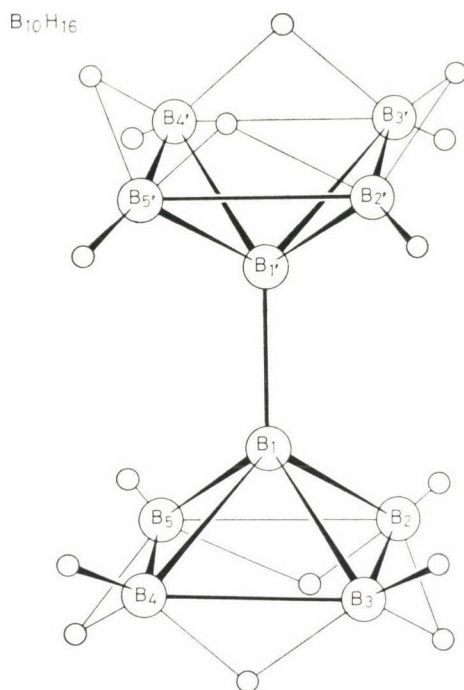
8. ábra

 $B_{10}H_{14}$ 

dekaborán(14)

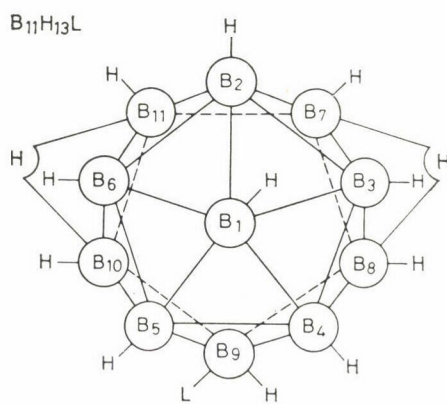
9. ábra





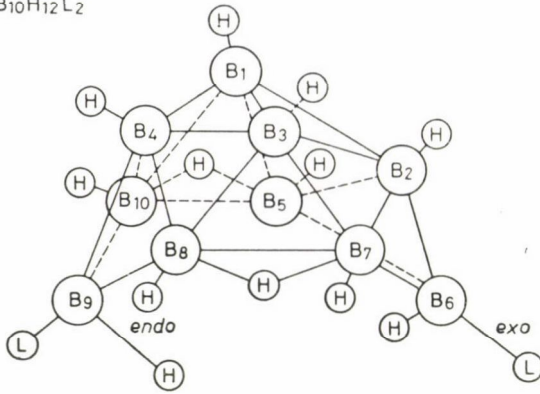
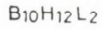
dekaborán (16)
1,1'-bipentaborán (9)

10. ábra



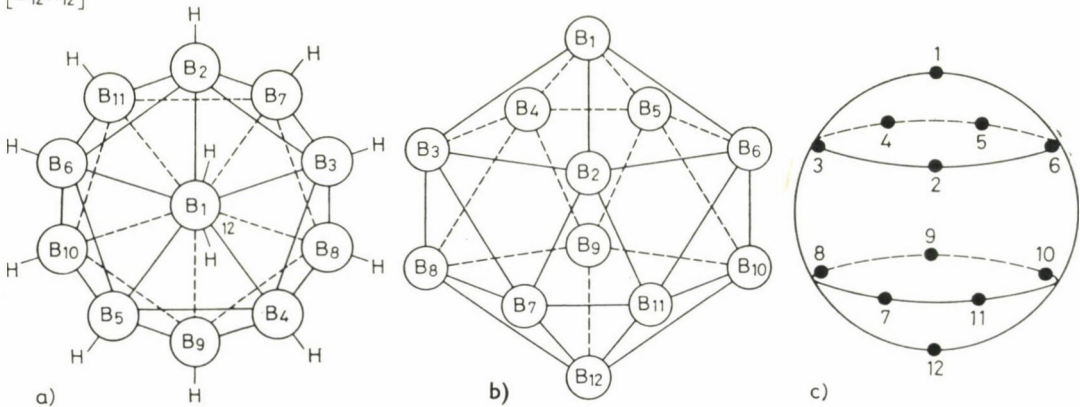
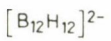
nido-undekaborán (13) ligandummal

11. ábra



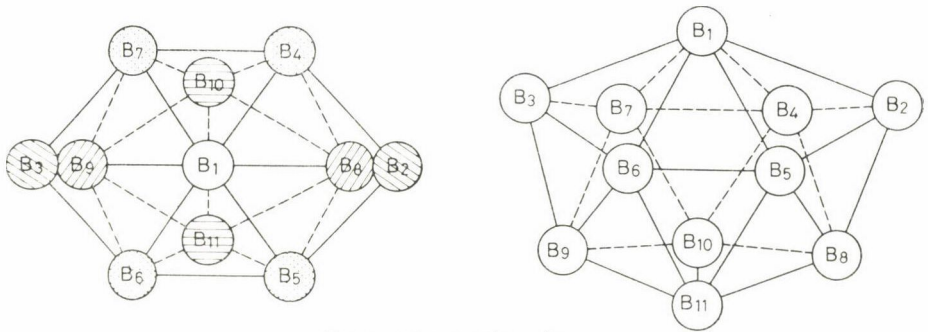
az endo- és az exo-helyzet

12. ábra



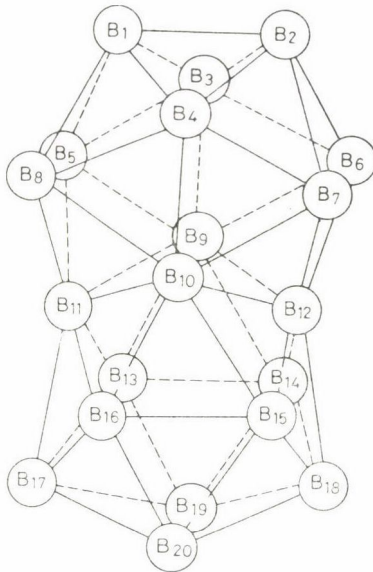
[dodekahidrido-klozo-dodekaborát](2-) (ikosaéder)

13. ábra



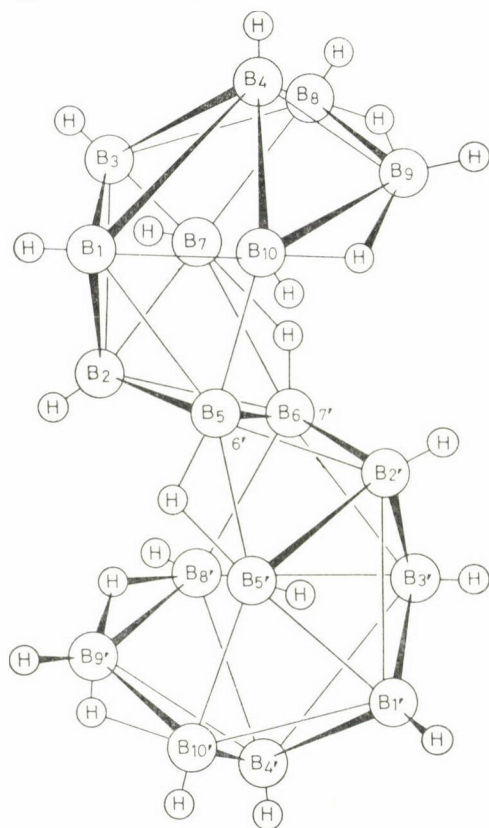
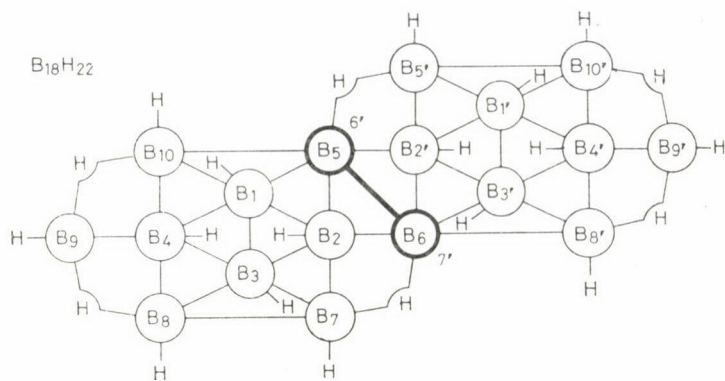
klózo-undekaborán-váz

14. ábra



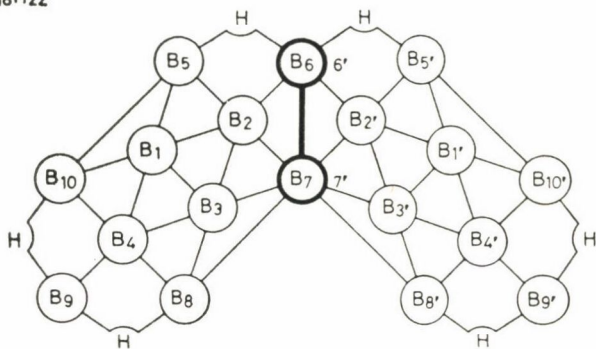
klózo-ikozaborán(16)-váz

15. ábra



dekaboráno(14) [6',7':5,6] dekaborán(14)
 oktadekaborán(22)

16. ábra

izo-B₁₈H₂₂

oktadekaborán(22)izomer
 dekaborano(14)[6',7':6,7]dekaborán(14)
 enantiomerjének kapcsolódási helye: 5',6':5,6
 (A terminális H-atomok nincsenek feltüntetve)

17. ábra

8. NEMZETKÖZI MIKROKÉMIAI SZIMPÓZIUM

Az ausztriai Mikrokémiai és Analitikai Társaság 1980. augusztus 25—30 között Grazban rendezi a 8. Nemzetközi Mikrokémiai Szimpóziumot.

A szimpóziumon mintegy 600-an vesznek részt a világ minden részéről és a modern mikrokémia minden területéről hangzanak el előadások. Különös hangsúlyt helyeznek a kémia, biokémia, klinikai kémia, anyagtudományok interdiszciplináris jellegű problémáinak megtárgyalására.

Az érdeklődők a kongresszus titkárságától (Interconvention P. O. Box 35, A-1095 Wien, Austria) kaphatnak felvilágosítást.

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója.

Műszaki szerkesztő: Sándor István

A kézirat nyomdába érkezett: 1978. VIII. 2. — Terjedelem: 18,2 (A/5) ív

79.6165 Akadémiai Nyomda, Budapest — Felelős vezető: Bernát György

Név, szerző	Cit.	Helye e cikkben	Kiindulás	Levezetés módja	Paraméterek száma biner páronként	Általános levezetés		Biner elegyre G^E	Megjegyzés
						határfeltétel $(G^E)_{1,2=0}$	elhanyagolás		
WILSON (2-konst.)	[1]	3.1	atermikus Flory-Huggins	szegmens törtek, ill. térfogattörtek helyett lokális térfogattörtek	2	$RT \left(x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} \right)$ Flory-Huggins	$\frac{r_1}{r_2} = \frac{v_1}{v_2}$ $q_1 = q_2 = 1$	$-RT [x_1 \ln x_1 + A_{12}x_2 + x_2 \ln x_2 + A_{21}x_1]$ $A_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp \left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ji}}{RT} \right)$	nem alkalmas korlátoltan elegyedő folyadékokra
Három-konst. WILSON	[37]	3.1	Wilson (kétkonst.)	$C^E \cdot c$ $c \neq 1$	3	$RT \left(x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} \right)$ Flory-Huggins	$\frac{r_1}{r_2} = \frac{v_1}{v_2}$ $q_1 = q_2 = c \neq 1$	$-RT c [x_1 \ln(x_1 + A_{12}x_2) + x_2 \ln(x_2 + A_{21}x_1)]$	alkalmas korlátoltan elegyedés leírására is, de nem terjeszthető ki többkomponensűre
ORYE	[25]	3.1	nem-atermikus Flory-Huggins, ill. Scatchard-egyenl.	mint Wilson	2	$RT \left(x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} \right) + \xi_{11}\xi_{22}(2\lambda_{12} - \lambda_{11} - \lambda_{22})$ módosított nem-atermikus Flory-Huggins-egyenlet	$\frac{r_1}{r_2} = \frac{v_1}{v_2}$ $q_1 = q_2 = 1$	$-RT [x_1 \ln(x_1 + A_{12}x_2) + x_2 \ln(x_2 + A_{21}x_1)] - \frac{x_1}{x_1 + A_{12}x_2} \frac{x_2}{x_2 + A_{21}x_1} \cdot \ln(A_{12}A_{21})$	alkalmas korlátoltan elegyedő folyadékokra, kiterjeszhető többkomponensű elegyekre
HEIL	[40]	3.1	nem-atermikus Flory-Huggins, ill. Scatchard-egyenl.	mint Wilson + némi önkényesség	2	$RT \left(x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} \right) + x_1 \xi_{21}(\lambda_{21} - \lambda_{11}) + x_2 \xi_{12}(\lambda_{12} - \lambda_{22})$	$\frac{r_1}{r_2} = \frac{v_1}{v_2}$ $q_1 = q_2 = 1$	$-RT [x_1 \ln(x_1 + A_{12}x_2) + x_2 \ln(x_2 + A_{21}x_1)] + x_1^2 \left[\frac{\lambda_{21} - \lambda_{11}}{RT} A_{12}^2 + \frac{\lambda_{12} - \lambda_{22}}{RT} A_{21} \right]$	alkalmas korlátoltan elegyedő folyadékokra, kiterjeszhető többkomponensű elegyekre
Entalpiás WILSON, BRUIN	[25] [42]	3.1	Orye	csak az entalpia-tagot tartja meg	2	$RT [x_1 \ln(x_1 + A_{12}x_2) + x_2 \ln(x_2 + A_{21}x_1) + x_1 \ln(x_1 + \varrho_{12}x_2) + x_2 \ln(x_2 + \varrho_{21}x_1)] + \xi_{11}\xi_{22}(2\lambda_{12} - \lambda_{11} - \lambda_{22})$	$\frac{r_1}{r_2} = \frac{v_1}{v_2}$ $q_1 = q_2 = 1$	$-\frac{x_1}{x_1 + A_{12}x_2} \frac{x_2}{x_2 + A_{21}x_1} \cdot \ln(A_{12}A_{21})$	alkalmas korlátoltan elegyedő folyadékokra, kiterjeszhető többkomponensű elegyekre
NACATA	[43]	3.1	Wilson	Scatchard-Hildebrand-szerű energia-taggal egészítik ki	2	$RT \left(x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} \right) + \beta_{12}\varrho_1\varrho_2(x_1v_1 + x_2v_2)$	$\frac{r_1}{r_2} = \frac{v_1}{v_2}$ $q_1 = q_2 = 1$	$-RT [x_1 \ln(x_1 + A_{12}x_2) + x_2 \ln(x_2 + A_{21}x_1)] + \beta_{12}\varrho_1\varrho_2(x_1v_1 + x_2v_2); \beta_{12} = (\delta_1 - \delta_2)^2$	alkalmas korlátoltan elegyedő folyadékokra, kiterjeszhető többkomponensű elegyekre
NACATA (hasonló ehhez NOVÁK és VONKA, NITTA és KATAYAMA)	[39] [44] [45]	3.1	Orye	az Orye-egyenletben $(2\lambda_{12} - \lambda_{11} - \lambda_{22})$ helyett β_{12}	3	$RT \left(x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} \right) + \beta_{12}\xi_{11}\xi_{22}$	$\frac{r_1}{r_2} = \frac{v_1}{v_2}$ $q_1 = q_2 = 1$	$-RT [x_1 \ln(x_1 + A_{12}x_2) + x_2 \ln(x_2 + A_{21}x_1)] + \beta_{12}\xi_{11}\xi_{22}$	alkalmas korlátoltan elegyedő folyadékokra, kiterjeszhető többkomponensű elegyekre
HIRANUMA	[48]	3.1	egydimenziós rács-modell	—	2	$RT \left(x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} \right)$ Flory-Huggins	$q_1 = c_1; q_2 = c_2$	$-RT [c_1x_1 \ln(x_1 + A_{12}x_2) + c_2x_2 \ln(x_2 + A_{21}x_1)]$ $c_i = (v_i/v_0)^{1/m}$	alkalmas korlátoltan elegyedő folyadékokra, kiterjeszhető többkomponensű elegyekre
TSUBOKA és KATAYAMA	[49]	3.1	Heurisztikus formula H^E -re	Gibbs-Helmholtz-integrál	2	0	$\frac{r_1}{r_2} = \frac{v_1}{v_2}$ $q_1 = q_2 = 1$	$-RT [x_1 \ln(x_1 + A_{12}x_2) + x_2 \ln(x_2 + A_{21}x_1)] + x_1 \ln(x_1 + \varrho_{12}x_2) + x_2 \ln(x_2 + \varrho_{21}x_1); \varrho_{ij} = \frac{v_i}{v_j}$	alkalmas korlátoltan elegyedő folyadékokra, kiterjeszhető többkomponensű elegyekre
NRTL (RENON)	[41]	3.3	Két-folyadék elmélet	lokális móltört	2, ill. 3	—	$q_1 = q_2 = 1$ $\xi_{ij} = x_{ij}$ $SE = 0$	$RT x_1x_2 \left(\frac{\tau_{21}G_{21}}{x_1 + x_2G_{21}} + \frac{\tau_{12}G_{12}}{x_2 + x_1G_{12}} \right)$ $\tau_{ij} = (g_{ij} - g_{jj})/RT; G_{ij} = \exp[-\alpha_{ij}(g_{ij} - g_{jj})/RT]$	alkalmas korlátoltan elegyedő folyadékokra, kiterjeszhető többkomponensű elegyekre
LEMF	[65]	3.3	NRTL	$\alpha = -1$	2	—	$q_1 = q_2 = 1$ $\xi_{ij} = x_{ij}$ $SE = 0$	$RT x_1x_2 \left(\frac{\tau_{21}G_{21}}{x_1 + x_2G_{21}} + \frac{\tau_{12}G_{12}}{x_2 + x_1G_{12}} \right)$ $(\alpha_{ij} = -1)$	alkalmas korlátoltan elegyedő folyadékokra, kiterjeszhető többkomponensű elegyekre
MORISUE	[57]	3.3	Guggenheim-féle nulladik közelítés reguláris elegyekre	a móltörtek helyébe részben (önkéntesen) lokális móltörtek	2	Nem kapható meg	—	$RT x_1x_2 \left(\frac{\tau_{12}}{x_2 + x_1G_{12}} + \frac{\tau_{21}}{x_1 + x_2G_{21}} \right)$ $\tau_{ij} = (g_{ij} - g_{jj})/RT; G_{ij} = \exp[-(g_{ij} - g_{jj})/RT]$	alkalmas korlátoltan elegyedő folyadékokra, kiterjeszhető többkomponensű elegyekre
PALMER-SMITH	[67]	3.3	NRTL	g helyett S' (konfigurációs entrópia)	2	Nem kapható meg	—	$RT x_1x_2 \left(\frac{G_{12}\tau_{12}}{x_2 + x_1G_{12}} + \frac{G_{21}\tau_{21}}{x_1 + x_2G_{21}} \right)$ $G_{ij} = \exp[-(S'_{ij} - S'_{jj})/RT]; \tau_{ij} = \ln \frac{P'_{ij}}{P'_{jj}}$	alkalmas korlátoltan elegyedő folyadékokra, kiterjeszhető többkomponensű elegyekre
BRUIN	[64]	3.4	két-folyadék elmélet	lokális térfogattörtek	2	—	$q_1 = \frac{1}{2} q_{12}$ $q_2 = \frac{1}{2} q_{21}$ $SE = 0$	$RT (x_1q_{12}\xi_{21}\tau_{21} + x_2q_{21}\xi_{12}\tau_{12})$ $\xi_{ij} = \frac{v_i x_i \exp[-(g_{ij} - g_{jj})/RT]}{v_j x_j + v_i x_i \exp[-(g_{ij} - g_{jj})/RT]}$ $\tau_{ij} = \frac{1}{2RT} z q_{ji}(g_{ij} - g_{jj})$	alkalmas korlátoltan elegyedő folyadékokra, kiterjeszhető többkomponensű elegyekre
UNIQUAC	[23]	3.4	két-folyadék elmélet, Staverman-képlet	lokális térfogattörtek	2	GUGGENHEIM formulája atermikus elegyekre [(108) képlet]	—	$G^E = G^E(\text{kombinatorikus}) + G^E(\text{reziduális})$ $G^E(\text{komb.}) = RT \left[x_1 \ln \frac{\phi'_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi'_2}{x_2} \right] + \frac{z}{2} \left(q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi'_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi'_2} \right)$ $G^E(\text{rez.}) = -RT [q_1 x_1 \ln \theta_1 + \varrho_2 x_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12})];$ $\tau_{ij} = \exp[-(\lambda_{ij} - \lambda_{jj})/RT]$	alkalmas korlátoltan elegyedő folyadékokra, kiterjeszhető többkomponensű elegyekre

СОДЕРЖАНИЕ

Доклады

<i>Р. Ластить</i> : Некоторые вопросы химии и биохимии фруктовых и овощных белков . . .	243
<i>М. Ногради</i> : Классификация избирательных реакций	259
<i>Дь. Варшани, Л. Немеш</i> : Определение числа внутримолекулярных атомных координат с учётом и реальной и предположенной внутренней симметрии	277

Обзоры

<i>И. Харгиттай, Й. Брунволл</i> : Структура сульфоновых молекул. III. Соотношение между геометрическими и колебательными характеристиками группы SO ₂ . . .	293
<i>Ш. Кемень</i> : Модели локальных мольных долей для расчёта равновесий пар — жидкость и жидкость — жидкость, II. ч.	377
<i>Ш. Пapp, И. Руфф</i> : Применение сциентометрии в измерении отраслей науки. III. Изучение литературы координационной химии в Венгрии (1934—1976)	345
<i>Р. Иринг, Т. Келен, Ф. Тюдеш</i> : Самоокисление и инициированное окисление полиэтилена в растворе трихлор-бензоле	359
<i>Новости Отделения</i>	373
<i>Отчеты</i>	379
<i>Рецензии книг</i>	403
Номенклатура неорганических соединений бора	405

CONTENTS

Lectures

<i>Lásztity, R.</i> : Some problems in the biochemistry and chemistry of fruit and vegetable proteins	243
<i>Nógrádi, M.</i> : Classification of selective reactions	259
<i>Varsányi, Gy., Nemes, L.</i> : Determination of the number of intramolecular atomic coordinates, on considering also the real or presumed inner symmetry	277

Reviews

<i>Hargittai, I., Brunvoll, J.</i> : Structure of sulphone molecules. III. Correlation of the geometrical and vibration characteristics of the SO ₂ group	293
<i>Kemény, S.</i> : Local molar fraction models for the calculation of liquid-liquid equilibria. II. 377	377
<i>Papp, S., Ruff, I.</i> : Use of scientometry for the survey of branches of science. III. Investigation of the Hungarian literature of coordination chemistry (1934—1976)	345
<i>Iring, R., Kelen, T., Tüdös, F.</i> : The autooxidation and initiated oxidation of polyethylene in a trichlorobenzene solution	359
<i>News of the Department of Chemical Sciences</i>	373
<i>Reports</i>	379
<i>Book Reviews</i>	403
Nomenclature of Inorganic Boron Compounds	405

TARTALOMJEGYZÉK

<i>Beck Mihály</i> : Freund Mihály akadémikus 90 éves	241
<i>Előadások</i>	
<i>Lásztity Radomir</i> : A gyümölcs és főzelék fehérjék biokémiájának és kémiájának néhány kérdése	243
<i>Nógrádi Mihály</i> : Szelektív reakciók osztályozása	259
<i>Varsányi György, Nemes László</i> : Molekulán belüli atomi koordináták számának meghatározása, tekintetbe véve a valóságos vagy föltételezett belső szimmetriát is	277
<i>Összefoglaló értekezések</i>	
<i>Hargittai István, Jon Brunvoll</i> : Szulfonmolekulák szerkezete, III. az SO ₂ -csoport geometriai és rezgési jellemzőinek korrelációja	293
<i>Kemény Sándor</i> : Lokális móltört-modellek gőz—folyadék és folyadék—folyadék egyensúlyok számítására, II.	311
<i>Papp Sándor, Ruff Imre</i> : A szcientometria alkalmazása tudományágazati felmérésekre, III. A magyar koordinációs kémiai irodalom (1934—1976) vizsgálata	345
<i>Iring Rezsőné, Kelen Tibor, Tüdős Ferenc</i> : A polietilén auto- és iniciált oxidációja triklórbenzolos oldatban	359
<i>Az Osztály hírei</i>	373
<i>Beszámolók</i>	379
<i>Könyvbírálatok</i>	403
A szervetlen bórvegyületek elnevezési szabályai	405

Megjelent 1979. VI. 15-én.

Index: 26.491

ISSN 0022—9814