

A kémia újabb eredményei

1974

Hargittai István

Az elektrondiffrakciós atomtávolság

Lengyel Tamás · Törkő János

Komplex egyensúlyok vizsgálata
nyomjelzéses módszerrel

Akadémiai Kiadó · Budapest

A KÉMIA
ÚJABB EREDMÉNYEI
21. kötet

A sorozat újabb kötete molekulaszervezeti problémákkal foglalkozik. Hargittai István *Az elektrondiffrakció atomtávolság* című monográfiában bemutatja az elektrondiffrakció alkalmazását a molekulageometria felderítésére, tisztázza a molekulaszervezet egyik alapvető paramétere, az atomtávolság mérésében tapasztalt eltérések okát, és a különböző értelmezésű atomtávolságokat világos összefüggésbe hozza egymással. Lengyel Tamás és Törkő János *Komplex egyensúlyok vizsgálata nyomjelzéses módszerrel* című munkájukban rövid összefoglalót adnak a nyomjelzéses módszer előnyeiről, majd részletesen elemzik a komplex egyensúlyok vizsgálatában a megoszlásos módszerek által biztosított lehetőségeket. Bemutatják a komplex egyensúlyok preparatív és analitikai alkalmazhatóságát.



A KÉMIA ÚJABB EREDMÉNYEI

A KÉMIA ÚJABB EREDMÉNYEI

21. kötet

Szerkeszti

CSÁKVÁRI BÉLA

A szerkesztő bizottság tagjai

BRUCKNER GYŐZŐ, HOLLÓ JÁNOS, LENGYEL BÉLA,
PUNGOR ERNŐ, SCHAY GÉZA, SZABÓ ZOLTÁN,
TÜDŐS FERENC, VAS KÁROLY



AKADÉMIAI KIADÓ • BUDAPEST

515734

A KÉMIA
ÚJABB EREDMÉNYEI
21

**MTA
KIK**



AKADÉMIAI KIADÓ • BUDAPEST

501814

MAGYAR
TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÖNYVTÁRA

ISBN 963 05 0426 X

© Akadémiai Kiadó, Budapest 1974

MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA KÖNYVTÁRA
Könyvtár 414 /1975

TARTALOMJEGYZÉK

<i>Hargittai István: Az elektrondiffrakciós atomtávolság</i>	7
<i>Lengyel Tamás, Törkő János: Komplex egyensúlyok vizsgálata nyomjelzéses módszerrel</i>	175

AZ ELEKTRONDIFFRAKCIÓS ATOMTÁVOLSÁG

HARGITTAI ISTVÁN

a kémiai tudományok kandidátusa

TARTALOM

Az atomtávolság meghatározásának jelentőségéről	9
Az elektrondiffrakció és a többi fizikai módszer	13
Diffrakciós módszerek	13
Forgási spektroszkópia	17
A molekulageometria vizsgálata gőzfázisban és kondenzált fázisban	23
A vizsgált molekulák	29
Az atomtávolság meghatározása elektrondiffrakcióval ...	34
Történeti fejlődés	34
A merev molekula elektronszórási intenzitása	37
A rezgő molekula elektronszórási intenzitása	44
Az elektronszórási kísérlet	51
A kísérleti eloszlások	59
A szerkezetanalízis	69
A meghatározott paraméterek bizonytalansága	85
Átlagos szerkezetek	94
Rezgési effektusok	109
A shrinkage-effektus	110
A hőmérsékleti effektus	117
Az izotópeffektus	122
Nagy amplitúdójú mozgások hatása	129
Torziós mozgások	130
Konformációs egyensúlyok	138
Pseudorotáció	141
Molekulák síkbelisége és linearitása	144
Elektrondiffrakciós és spektroszkópiai adatok kombinálása	150
Irodalom	160

AZ ATOMTÁVOLSÁG MEGHATÁROZÁSÁNAK JELENTŐSÉGÉRŐL

A molekulaszervezet egyik legfontosabb jellemzője a molekulageometria — a molekulát felépítő atomok kölcsönös térbeli helyzete. A molekulageometriát az atomtávolságokkal, vagy szemléletesebben a kötéstávolságokkal, kötésszögekkel és a belső elfordulás szögeivel jellemezhetjük. A molekulageometria meghatározására különböző fizikai — elsősorban diffrakciós és spektroszkópiai — módszerek alkalmasak.

A molekulák szerkezetének tanulmányozása különböző fizikai módszerekkel már a kvantummechanika kémiai alkalmazása előtt megkezdődött. A molekulaszervezet leírására az egzakt kvantummechanikai módszerek még ma is csak bizonyos egyszerűbb esetekben alkalmazhatók. A molekulaszervezetre és ezen belül a kémiai kötésre vonatkozó ismeretek nagyobb részben közelítő elképzeléseken alapszanak. Ezeknek az elképzeléseknek, modelleknek, elméleteknek iránymutatói és próbái is a kísérleti adatok, amelyek a fizikai módszerek fejlődésével egyre nagyobb számban és pontossággal jelentkeznek. Ugyanakkor a molekulaszervezetre vonatkozó adatokat a gyakorlat számára szükséges (például termodinamikai) számításokhoz is egyre nagyobb mértékben igénylik.

A különböző fizikai módszerekkel meghatározott geometriai paraméterek összehasonlításával már a harmincas években is próbálkoztak, és még az ötvenes évek elején is az volt az általános vélemény, hogy a különböző módszerekkel ugyanazokat a méreteket határozhatják

meg. Egy évtizeddel később viszont a reprodukálhatóság és a fizikai értelmezés nehézsége miatt az óvatos kutatók — például egy-egy kötéselméleti föltevés ellenőrzésekor — igyekeztek csak egy kiválasztott módszerrel és nem túl hosszú idő alatt, ugyanazon kutatócsoport által produkált eredményeket figyelembe venni (lásd például az [1] gyűjteményben BASTIANSEN és TRAETTEBERG [2], LIDE [3] és STOICHEFF [4] dolgozatát).

A legutóbbi években a fizikai módszerek kísérleti technikája fejlődésének és a nagy teljesítményű számítógépek elterjedésének köszönhetően a kiértékelés metodikája is olyan mértékben fejlődött, hogy a meghatározási bizonytalanság sok esetben kisebb, mint a különböző módszerek által meghatározott atomtávolság-paraméterek természetéből adódó eltérés.

Az atomok (atommagok) közötti távolságokat a molekulában a molekula rezgő és forgó mozgása befolyásolja. A molekula valóságos konfigurációja a rezgőmozgás során valamelyest deformálódik az egyensúlyi konfigurációhoz képest. A molekula forgásának következményeként fellépő centrifugális erő pedig olyan hatású, hogy a molekulát felépítő atomok átlagos helyzetét a molekula súlypontjától eltávolítja. Bár ezek az effektusok kicsik, a korszerű kísérleti technika lehetővé teszi tanulmányozásukat. Az elektrondiffrakcióval és a spektroszkópiai módszerekkel meghatározott atomtávolságokban a molekularezgés és -forgás hatása nem egyformán jelentkezik. A korszerű molekulageometria-vizsgálatok eredményeinek értelmezéséhez tehát szükség van a rezgési és forgási effektusok figyelembevételére. Ugyanakkor az atomok egymáshoz viszonyított rezgőmozgásának vizsgálatánál, a molekulán belüli potenciálok kutatásában ismernünk kell az atomoknak a molekulán belül egymáshoz képest elfoglalt helyzetét. A fizikai módszerek hatékonyságát nagymértékben növelte az a felismerés, hogy a molekula alak-

jának és mozgásának kutatásában azoknak egymást ki kell egészíteniök.

A molekulageometria pontosabb ismeretét igénylik például a kémiai szerkezetre vonatkozó újabb elméletek. Ezért, valamint a különböző módszerek által szolgáltatott adatok kombinálásának hasznossága és célszerűsége miatt mind a kísérleti adatok szolgáltatóinak, mind pedig a felhasználóknak foglalkozniuk kell a szóban forgó fizikai módszer, illetve módszerek által meghatározott geometriai paraméterek — atomtávolságok — értelmezésének kérdésével. Ennek szükségessége az utóbbi években megnőtt, és a következő években várhatóan fokozódik a modern fizikai módszerek, köztük az elektrondiffrakciós módszer terjedésével és az általuk nyújtott adatmennyiség növekedésével.

A legutóbbi időben nemzetközi összefogással megkísérlik, hogy a molekulageometriára vonatkozó adatokat a szerteágazó irodalomból összegyűjtsék és kiadják. Ilyen adatokat először ALLEN és SUTTON gyűjtött össze [5]. Ezt követték a SUTTON szerkesztésében készített táblázatos gyűjtemények [6, 7], amelyekben az irodalmat 1959-ig bezárólag dolgozták fel. Különböző fontos, de részleges gyűjtemények megjelenése mellett (például [8]), a Crystallographic Data Centre (Cambridge) és a Sektion für Strukturdokumentation (Freiburg) koordinálásával most ismét teljes adatgyűjtemények rendszeres megjelentetését tervezik. Az elképzelések szerint ez két lépcsőben történik. Először a gázfázisú szerkeztvizsgálatok bibliográfiája fog megjelenni, a kristályos fázisú molekulaszerkezt-vizsgálatok bibliográfiáját tartalmazó kötetekhez [9] hasonlóan. Később pedig, valószínűleg a Landolt—Börnstein-sorozatban, a meghatározott kötéstávolságok és kötésszögek gyűjteményes publikálására is sor kerül [10].

A felhasználóra hárul azonban továbbra is az a feladat, hogy az egyes közleményekben vagy a táblázatos

gyűjteményekben hozzáférhető szerkezeti paramétereket kritikusan kezelje. Ez különösen nagy erőfeszítést igényel az elektrondiffrakciós eredmények alkalmazásánál. Az ezen a területen dolgozó kutatók ugyanis még csak most készülnek arra, hogy vizsgálataikat és azok eredményeinek publikálását együttesen kidolgozandó elvek szerint valamennyire egységesítsék.

Az elektrondiffrakciós szerkezetvizsgálatok feladata az esetek többségében az, hogy a molekulageometriát felderítse a kémiai szerkezetkutatás számára érdekes vegyületekben, és csak ritkábban az, hogy valamely egyszerűbb molekulában egyes paramétereket különleges pontossággal meghatározzon. A kémiai kötés természetű és a molekulageometria közötti korreláció tanulmányozásához igen sokszor egész vegyületsorok szerkezetét határozzák meg. A közvetlenül nyert kísérleti eredmények alapján azonban gyakran a molekulageometriát érintő alapvető kérdésekben (mint amilyen például a molekula alakja) sem lehetséges a döntés a meghatározott geometriai paraméterek fizikai tartalmának figyelembevételével. Különösen vonatkozik ez olyan esetekre, amikor a molekula nagy amplitúdójú rezgő vagy torziós mozgást végez, vagy például a molekulák nagy hányada van gerjesztett rezgési állapotban.

A jelen összefoglaló célja kettős. Az egyik az, hogy segítséget nyújtson a felhasználóknak az elektrondiffrakciós technikával meghatározott geometriai paraméterek értelmezésében. A másik pedig, hogy az előbbi célkitűzés megvalósítása során felhasznált példákon keresztül felhívja a figyelmet a módszer néhány alkalmazási lehetőségére.

AZ ELEKTRONDIFFRAKCIÓ ÉS A TÖBBI FIZIKAI MÓDSZER

Az elektrondiffrakció az atomtávolságok meghatározásának egyik legkorszerűbb fizikai módszere, de távolról sem egyetemes jellegű. Alkalmazhatóságának korlátjaival részletesen foglalkozunk majd. A továbbiakban, az elektrondiffrakcióval való összehasonlítás szempontjait szem előtt tartva, röviden áttekintjük azokat a fizikai módszereket, amelyek alkalmasak a molekula-geometria meghatározására, jellegükben tehát az elektrondiffrakciós módszer által szolgáltatott információhoz hasonló információt nyújtanak, és az elektrondiffrakcióval egymást kiegészítően alkalmazhatók.

DIFFRAKCIÓS MÓDSZEREK

Az elektrondiffrakciós molekulaszervezet-vizsgálati módszer azon alapszik, hogy az elektronsugár kölcsönhatásba lép a molekula potenciáljával, amelyet a molekulát felépítő atommagok és elektronok eloszlása határoz meg, és szórási jelenség jön létre. Gázok és gőzök elektronszórásában a szabad molekulákra jellemző *molekulán belüli* atomtávolságok határozzák meg a szórási intenzitás szórásszögfüggését. A szórási kép analízisével meghatározható a molekulát felépítő atomok egymáshoz viszonyított helyzete, vagyis a molekula konfigurációja.

Az elektrondiffrakciós módszerrel a következő fejezet részletesen foglalkozik. Itt csak a röntgen- és neutron-diffrakciós módszer néhány kérdését érintjük.

A röntgendiffrakció a legszélesebb körben alkalmazott módszer a molekulageometria meghatározására, elsősorban kristályos fázisban. Alkalmas a legkülönbözőbb alakú és méretű molekulák szerkezetének felderítésére. Az elérhető meghatározási pontosság igen különböző lehet. A módszer egyik korlátja az, hogy a hidrogénatomok helyzetének meghatározásában meglehetősen bizonytalan adatokat szolgáltat.

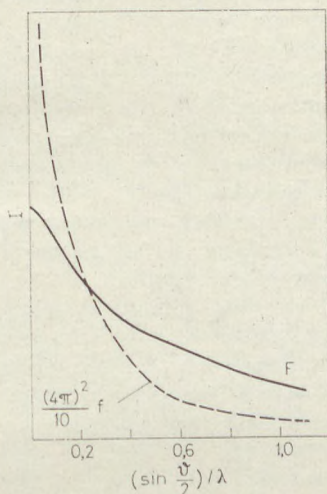
A röntgendiffrakciós szerkezetmeghatározás technikájának kitűnő általános irodalma van [11]. Az ezen a területen dolgozó kutatók között már jó ideje sikerült kialakítani egy többé-kevésbé egységes szemléletet a szerkezetanalízis módszerére és a közölt geometriai paraméterek és bizonytalanságuk tartalmára vonatkozóan.

A röntgen-, neutron- és elektrondiffrakcióban közös vonás, hogy az anyag és a sugárzás (a röntgensugár esetében elektromágneses hullám, az elektron- és neutron-sugár esetében anyaghullám) közötti kölcsönhatás eredményeként létrejövő rugalmasan szórt sugárzás a szerkezeti információ hordozója. (Rugalmas szórásról beszélünk akkor, amikor a szórás nem jár a hullámhossz megváltozásával.)

A röntgensugarak szórásában szinte kizárólag csak az elektronok hatása érvényesül. A röntgendiffrakciós módszerrel tehát a molekula elektronsűrűség-eloszlását határozhatjuk meg. Ebből következik, hogy a röntgendiffrakcióval nyert atomtávolságok az elektronsűrűség-eloszlás súlypontjai közötti távolságnak felelnek meg. Elvileg eltérnek az elektrondiffrakcióval kapott atomtávolságoktól, amelyek, mint látni fogjuk, lényegében az atommagok közötti átlagos távolságnak felelnek meg.

A röntgendiffrakció és az elektrondiffrakció közötti sok lényeges különbség tárgyalását mellőzve (lásd pl. [12]), csak az alábbiakat említjük meg. Az atom elektronszórási intenzitását meghatározó elektronszórási amplitúdó a szórásszög növekedésével sokkal gyorsabban

csökken, mint a röntgensugár-szórási amplitúdó. Ezt mutatja az argonatom esetében az 1. ábra [12]. Az elektromondiffrakcióban az atomi szórás meredek intenzitás-csökkenése miatt felmerülő kísérleti nehézségekről a későbbiekben lesz szó.



1. ábra. Az argonatom röntgensugár-(F) és elektronsugár-(f) szórási tényezője [12]

Az elektromondiffrakció esetén az anyag és a sugárzás közötti kölcsönhatás mintegy milliószoros tényezővel nagyobb intenzitású, mint a röntgendiffrakció esetében. Ennek gyakorlati jelentősége az elektromondiffrakciós kísérlet során abban jelentkezik igen előnyösen, hogy igen rövid, másodperc-perc nagyságrendű expozíciós idők alkalmazására van csupán szükség. A neutron-diffrakcióban az említett kölcsönhatás intenzitása további két nagyságrenddel kisebb, mint a röntgendifrak-

cióban [13]. A szórási keresztmetszetekben megnyilvánuló ilyen nagy különbségek teszik az elektrondiffrakciót a legalkalmasabbá a gázfázisú vizsgálatra, míg ugyanez (elsősorban a többszörös szóródás miatt) hátrányául szolgál a kondenzált fázisok kutatásában.

A hidrogénatom helyzetének meghatározásával kapcsolatos nehézségeket már említettem. A különböző diffrakciós módszereknek a könnyű atomok vizsgálatára vonatkozó lehetőségeit jól illusztrálják például azok az értékek [14], amelyek az ólom- és oxigénatom egymáshoz viszonyított szórási képességét jellemzik: röntgendiffrakció 20, elektrondiffrakció 6 és neutrontdiffrakció 1,5. Az elektrondiffrakciós módszer tehát előnyösebb a könnyű atomok helyzetének meghatározására, mint a röntgendiffrakciós módszer, de alatta marad a neutrontdiffrakciós módszer lehetőségeinek.

A *neutrontdiffrakció* magi jellegű kölcsönhatások eredménye [15, 16]. Egyrészt a mag tömegétől, másrészt pedig a mag és a befogott neutron energiaszintjeitől függ. Az előbbi a szórási amplitúdó lassú növekedését eredményezi az atomsúly növekedésével, az utóbbitól való függés azonban igen különböző lehet az egyes elemek, illetve azok izotópjai esetében. Összességükben azonban az atomok neutronszórási amplitúdói nem nagyon különböznek egymástól.

A röntgendiffrakcióval és a neutrontdiffrakcióval meghatározott atomtávolságok alapvető különbsége abból ered, hogy míg a röntgendiffrakcióval az atomok mozgására is átlagolt elektronsűrűség-eloszlást határozzák meg, a neutrontdiffrakció a mozgásra átlagolt mag-eloszlási sűrűséget szolgáltatja. Az utóbbi esetben tehát az atomtávolság közvetlenül a magok helyzete közötti átlagos távolságnak felel meg. Így a kétféle módszerrel meghatározott kristályos molekulaszervezetre vonatkozó eredmények közötti eltérések oka a fizikai jelenségek eltérésében (is) keresendő.

A kristályos molekulaszervezet-meghatározásban is nagy lépés volt a molekularezgések figyelembevétele. A ma elért pontosság mellett a kristályos fázisban fel-lépő intramolekuláris mozgások hatása általában elha-nyagolható, viszont jelentős szerepe van a merev molekulák intermolekuláris rezgései figyelembevételének.

A legigényesebb munkák esetében a röntgendiffrak-ció és neutrondiffrakció kristályos fázisbeli molekula-geometria-meghatározás pontossága a nehéz atomokra 0,001—0,002 Å. A hidrogénatom koordinátáit röntgen-diffrakcióval 0,01—0,02 Å, neutrondiffrakcióval pedig 0,001—0,002 Å pontossággal lehet meghatározni.

FORGÁSI SPEKTROSKÓPIA

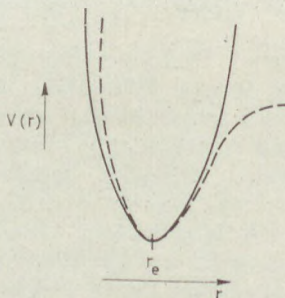
A diffrakciós módszerekben kihasznált rugalmas szó-rástól eltérően, a spektroszkópiai módszerek alapjául szolgáló jelenség során a sugárzás és a vizsgált molekulák kölcsönhatásakor meghatározott hullámhosszknál ab-szorpció vagy emisszió történik, vagy pedig megválto-zik a sugárzás hullámhossza. Ez a molekula forgási, rezgési és elektronállapotának megváltozásával lehet kapcsolatos.

A forgási átmenet frekvenciáiból az adott rezgési állapothoz tartozó forgási állandókat határozzák meg. A forgási állandó és a tehetetlenségi nyomatékok közötti kapcsolat ad azután lehetőséget az atomtávolságok meg-állapítására. Forgási állandók meghatározhatók az ultraibolya-, infravörös-, Raman- és mikrohullámú spekt-rumokból. A molekulageometria vizsgálatának szem-pontjából a legfontosabb a *mikrohullámú spektroszkópia* [17, 18], amely általában tiszta forgási spektrumokat szolgáltat. Nagy korlátja, hogy csak permanens dipólus-momentummal rendelkező molekulák tanulmányozására alkalmas. A mikrohullámú spektrum előállításának más

elvi akadálya nincs, azon kívül, hogy bizonyos minimális gőznyomásra szükség van. A bonyolultabb molekulák tanulmányozásának az egyre összetettebb spektrum interpretálási nehézségei szabnak gátat.

A mikrohullámú spektrumban a forgási átmeneteknek megfelelő frekvenciák igen nagy pontossággal mérhetők. A meghatározott geometriai paraméterek pontosságának határát azonban, a legegyszerűbb molekulákat kivéve, nem ez szabja meg. Fontosabb tényező, hogy a molekulák nem merev testek, és bár az izotóphelyettesítés nincs hatással az egyensúlyi szerkezetre, jelentősen befolyásolhatja a rezgési alapállapotnak és a többi rezgési szintnek megfelelő atomtávolságokat. Az egyensúlyi atomtávolság, r_e , a szabad molekulában a két mag hipotetikus mozgásmentes állapotú helyzete közötti távolság, amely megfelel a potenciális energiafüggvény minimumának (vö. 2. ábra). A rezgőmozgás hatása miatt a meghatározott atomtávolság eltér az r_e egyensúlyi atomtávolságtól.

A forgási spektrum analízise az adott rezgési állapotnak megfelelő (maximálisan) három forgási állandót



2. ábra. A harmonikus (—) és anharmonikus (- - -) oszcillátor potenciális energia görbéje

r_e — egyensúlyi távolság

szolgáltatja (A , B és C). Ezekből közvetlenül kiszámíthatók a fő tehetetlenségi nyomatékok, amelyekből kedvező esetben az atomtávolságot kaphatjuk meg.

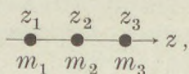
Adott izotópösszetételű molekulaminta összesen tehát három független mérési eredményt szolgáltathat. Ha a geometriát meghatározó független paraméterek száma ennél nagyobb, és rendszerint ez a helyzet, akkor a szerkezet meghatározására kétféle lehetőség nyílik. Az egyik bizonyos más meghatározásokból, például elektron-diffrakciós vizsgálatból megbízhatóan ismert paraméterek elfogadása, a másik pedig izotóphelyettesítéses minták forgási spektrumának felvétele. Szerencsésebb esetben az izotóphelyettesítéses minta a természetes előfordulás megfelelő gyakorisága miatt már eleve jelen van a vizsgált gőzökben. Más esetekben az izotóphelyettesítéses mintákat elő kell állítani. Az izotóphelyettesítéses molekulában csak az atomi tömegek változnak meg, az atomtávolságok változatlanok maradnak. Ez azonban szigorúan csak az egyensúlyi szerkezetre igaz. Valójában már a zéruspontrezgések következtében megváltozik a szerkezet, és ez a hatás eltérő az izotóphelyettesítéses molekulákban a rezgőmozgásnak a tömegtől való függése következtében.

A forgási spektrumból meghatározott átlagos tehetetlenségi nyomatékokból kiszámítható mennyiség az atomtávolság négyzetének átlagos értéke. A rezgési alapállapotnak megfelelő forgási átmenetekből meghatározott átlagos tehetetlenségi nyomatékok például a rezgési alapállapotnak megfelelő átlagos atomtávolságokra vonatkozóan tartalmaznak információt. Az atomtávolság-értékek négyzetének átlagértékéből vont négyzetgyökök azonban nem egyenlő az egyensúlyi atomtávolsággal,

$$\langle r^2 \rangle^{\frac{1}{2}} \neq r_e,$$

még szigorúan harmonikus rezgések esetében sem.

Az izotóphelyettesítéssel mintákat is felhasználva, a forgási állandókból előállított ún. effektív szerkezet, az r_0 atomtávolságok meghatározására KRAITCHMAN [19] adott megoldást. Az r_0 szerkezet atomkoordinátáinak előállítására egyszerű algebrai kifejezések szolgálnak. Az r_0 szerkezet hátránya, hogy az izotóphelyettesítés hatása század Å nagyságrendű bizonytalanságot is okozhat az atomtávolságokban az alkalmazott izotóphelyettesítésektől függően. Ennek csökkentésére szoktak a minimálisan szükségesnél több izotóphelyettesítést végezni, és ilyenkor legkisebb négyzetes illesztéssel állítják elő a „legjobb” szerkezetet. Fennmarad azonban a meghatározási bizonytalanság és az előállított atomtávolság értelmezésének problémája. Ezzel kapcsolatban érdemes egy egyszerű példát bemutatni [17]. A lineáris háromatomos molekula, amelyet a tömegközépponttól számított z_1, z_2 és z_3 helykoordináta és az m_1, m_2 és m_3 tömeg jellemez,



azért igen egyszerű eset, mert fennáll a következő két összefüggés:

$$m_1 z_1 + m_2 z_2 + m_3 z_3 = 0$$

$$m_1 z_1^2 + m_2 z_2^2 + m_3 z_3^2 = I,$$

ahol I a fő tehetetlenségi nyomaték. A három koordináta meghatározásához már csak egyetlen további egyenlet szükséges, amihez egyetlen atom izotóphelyettesítésével juthatunk. Legyen ez az 1 atom, akkor

$$z_1^2 = \frac{I' - I}{\mu} = \frac{\Delta I}{\mu},$$

ahol I' a helyettesítéssel kapott minta fő tehetetlenségi nyomatéka és

$$\mu = \frac{\Delta m_1(m_1 + m_2 + m_3)}{m_1 + \Delta m_1 + m_2 + m_3}.$$

A módszer nehézségeit jelzik az OCS-molekulára [17] nyomán alább bemutatott kötéstávolságok (Å-ben), amelyeket a fenti eljárás négy változatban történt megismétlésével nyertek:

			C—O	C—S
$^{16}\text{O } ^{12}\text{C } ^{32}\text{S}$	és	$^{16}\text{O } ^{12}\text{C } ^{34}\text{S}$	1,1647	1,5576
$^{16}\text{O } ^{12}\text{C } ^{32}\text{S}$	és	$^{16}\text{O } ^{13}\text{C } ^{32}\text{S}$	1,1629	1,5591
$^{16}\text{O } ^{12}\text{C } ^{34}\text{S}$	és	$^{16}\text{O } ^{13}\text{C } ^{34}\text{S}$	1,1625	1,5594
$^{16}\text{O } ^{12}\text{C } ^{32}\text{S}$	és	$^{18}\text{O } ^{12}\text{C } ^{33}\text{S}$	1,1552	1,5653 .

Az eltérések jelentékenyek, és ezért hangsúlyozni kell, hogy egyetlen izotóphelyettesítéssel nyert szerkezet megadása önkényes.

Az izotóphelyettesítés következetes végigvitele a COSTAIN [20] által bevezetett pontosabb r_s , ún. helyettesítéses szerkezet előállítását eredményezi. Ennek lényege, hogy az ún. szülőmolekulából kiindulva, sorban minden egyes atomot izotóppal helyettesítenek, és megméri a tehetetlenségi nyomaték megváltozását. Ha a szülőmolekula forgási állandói A_0 , B_0 és C_0 , és valamely kiválasztott atomot izotóppal helyettesítve, az A'_0 , B'_0 és C'_0 forgási állandót kapják, akkor az $A_0 - A'_0$, $B_0 - B'_0$ és $C_0 - C'_0$ különbségekből meghatározzák a szóban forgó atom a_s , b_s , c_s ún. helyettesítéses koordinátáit a szülőmolekula főtengely-rendszerében. Egy r_s atomtávolságot két atom helyettesítéses koordinátáiból számíthatunk ki. A teljes r_s szerkezet előállításához tehát minden egyes atom helyettesítéses koordi-

nátait meg kell határozni. Az r_s szerkezet közelebb van az r_e szerkezethez, mint az r_0 szerkezetek, amint azt az

$$r_s \approx \frac{1}{2}(r_0 + r_e)$$

közelítő összefüggés mutatja (lásd pl. [17]), de nincs az r_e szerkezetéhez hasonló, szigorúan definiált fizikai tartalma. Az r_0 -értékek rendszerint $0,005 \text{ \AA}$ -mel nagyobbak, mint az r_e -értékek, vagy még ennél is kisebb az eltérés. Az r_s - és r_e -értékek közötti különbség pedig rendszerint $0,003 \text{ \AA}$ -ön belül van.

Mint látni fogjuk, az elektrondiffrakcióval meghatározott atomtávolság a rezgési állapotokra vonatkozó átlagos atomtávolságnak felel meg. Ezzel szemben a spektroszkópiai adatok alapján minden egyes rezgési állapothoz tartozó atomtávolság meghatározható. A v rezgési szint valamely A_v forgási állandójára bizonyos egyszerűsítésekkel felírhatjuk [21], hogy

$$\begin{aligned} A_v &= A_e + \text{rezgési-forgási korrekció} = \\ &= A_e - \sum_i \alpha_i \left(v_i + \frac{d_i}{2} \right), \end{aligned}$$

ahol A_e az egyensúlyi szerkezethez tartozó forgási állandó, α_i a rezgési-forgási kölcsönhatásokra jellemző konstans, v_i a rezgési kvantumszámok és d_i a normálrezgések degenerációjának fokai. Az α_i konstans két részből, harmonikus és anharmonikus tagból tevődik össze, $\alpha_i = \alpha_i^{\text{harm}} + \alpha_i^{\text{anharm}}$. Rendszerint lehetőség van α_i^{harm} kiszámítására a harmonikus erőter felhasználásával. A rezgési alapállapot esetére felírva:

$$A_e = A_0 + \frac{1}{2} \sum_i d_i (\alpha_i^{\text{harm}} + \alpha_i^{\text{anharm}}),$$

és gyakran alkalmazzák az $A_z = A_0 + \frac{1}{2} \sum_i d_i x_i^{\text{harm}}$ jelölést. Az A_z forgási állandóknak megfelelő geometriát nevezik r_z szerkezetnek, és ennek különleges jelentősége van az elektrondiffrakciós adatokkal történő összehasonlítás szempontjából (vö. az átlagos szerkezetekkel foglalkozó fejezettel). Az r_z szerkezetnek a spektroszkópiailag közvetlenül meghatározott adatokból való előállításának módszereivel kapcsolatban itt csak a vonatkozó irodalomra utalunk [22—25].

A MOLEKULAGEOMETRIA VIZSGÁLATA GŐZFÁZISBAN ÉS KONDENZÁLT FÁZISBAN

A gázdiffrakciós adatoknak van egy alapvető hátrányuk a kristálydiffrakciós adatokkal szemben: csak „egydimenziós” eloszlási függvényeket szolgáltatnak. Ez a bonyolultabb molekulák vizsgálati lehetőségeit erősen korlátozza. A krisztallográfiai vizsgálatok ezzel szemben háromdimenziós információt nyújtanak, ami igen bonyolult molekulák, például az inzulinmolekula szerkezetének egyértelmű felderítését is lehetővé tette.

Másrészt viszont a gőzfázisban elsősorban alkalmazott elektrondiffrakciónak és mikrohullámú spektroszkópiának az atomtávolságok pontos meghatározása szempontjából az az előnye, hogy közvetlenül az atommagok helyzetéről nyújt felvilágosítást, míg a röntgen-diffrakció csupán az elektronsűrűség eloszlásának súlypontjairól tájékoztat.

A gőzfázisú és kristályos fázisú molekulaszerkezet között azonban a legfontosabb különbség az, hogy gázokban és gőzökben a molekulák olyan távol vannak egymástól, hogy egymásra gyakorolt hatásuk a molekulaszerkezet szempontjából elhanyagolható. Ezzel szemben

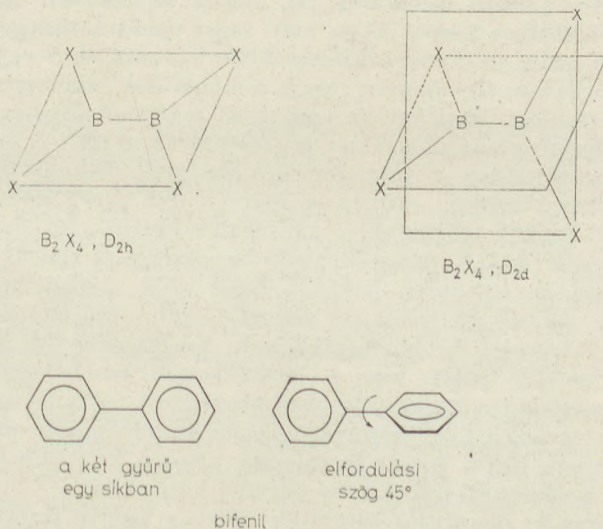
a kristályrácsban a molekula környezetének hatása, például intramolekuláris hidrogénhidak kialakulása, lényeges változásokat okozhat a molekula alakjában és méreteiben. Már maga a molekulailleszkedés típusa is befolyásolhatja a molekulageometriát. Ezzel is kapcsolatos lehet (a meghatározási bizonytalanságon túlmenően), hogy például az α - [26], β - [27] és γ -szulfanil-amid [28] esetében a kristályos fázisú röntgendiffrakciós vizsgálatok egymástól eltérő geometriai paramétereket szolgáltatottak. Ugyancsak jellegzetes eset, amikor ugyanannak az elemi cellának a molekuláit jellemzik eltérő geometriai paraméterek (lásd pl. [29]). Igen gyakran azonban a kristályos fázisban még adott molekulán belül is szignifikánsan különböznek olyan geometriai paraméterek, amelyek az izolált molekulában ekvivalensek.

A szabad molekula és a kondenzált fázisba zárt molekula szerkezeti eltérésére jellegzetes példák találhatók a konformációs izomerek körében. A gőzfázisú vizsgálat lehetőséget nyújt a konformációs egyensúlyok tanulmányozására, míg a kondenzált fázisban igen gyakran csak az egyik konformer található meg. Így az etán-1,2-ditol-molekulák gőzfázisban *anti*- és *gauche*-konformer alakjában vannak jelen [30—32], míg a szilárd fázisban csak az *anti*-konformer található meg [30]. Azért is helyes a konformációs analízis „természetes fázisául” a gőzfázist tekinteni [33], mivel csak ebben a fázisban tekinthetők felelősnek kizárólag az intramolekuláris erők a konformációs választásért.

A szerkezeti kémia másik olyan területe, ahol a gőzfázisú vizsgálatnak döntő fontossága van, a koordinációs vegyületek molekulaszerkezetének felderítése [34]. Itt az alapvető kérdés, hogy a komplexben a molekulaszerkezet hogyan változik meg a felépítő molekulák eredeti konfigurációjához képest. Ennek tisztázását pedig a kondenzált fázis esetén megint csak a környező molekulák

hatása, a kristályráceffektus vagy az oldószeréffektus nehezíti.

Gyakran fordul elő, hogy kondenzált fázisban és gőzfázisban ugyanazon vegyület molekulageometriája jelentősen különbözik. Így például a bifenilben és származékai-
ban a két benzolgyűrű kristályos fázisban egy síkban fekszik, míg gőzfázisban egymással 45° -ös szöget zár be [35—37]. A B_2F_4 - és B_2Cl_4 -molekula kristályos fázisban síkbeli, D_{2h} szimmetriájú (F [38, 39], Cl [40]), gőzfázisban pedig a két BX_2 -csoport ($X = F$ [41] vagy Cl [42]) egymáshoz képest 90° -kal elfordul (D_{2d} szimmetria). Érdekes, hogy a B_2Br_4 -molekula kristályos fázisban D_{2d} szimmetriájú [43]. Az előbbi adatoknak megfelelően következtetni lehet arra, hogy a B_2Br_4 gőzfázisú molekulageometriája is D_{2d} szimmetriájú. A bifenil és a B_2X_4 példáját a 3. ábra mutatja be.



3. ábra. A B_2X_4 és a bifenilmolekula ($C_6H_5-C_6H_5$) szerkezetei

Más jellegű példa a kétféle fázisbeli szerkezeti különbségekre, hogy a konyhasó ionrácsban kristályosodik, képlete a valósághoz hívebben $(\text{NaCl})_n$ lenne, ahol n igen nagy szám, míg gőzfázisban főleg NaCl és Na_2Cl_2 összetételű molekulákat képez. A molekulákban meghatározott közepes kötéstávolság mintegy 20%-kal rövidebb, mint az ionrácsban a szomszédos ionok távolsága (vö. [44]).

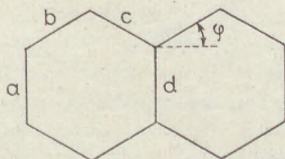
A szerkezeti paraméterekre kapott eltérések igen gyakran azon a határon vannak, ahol már a sokféle tényezőt (hibabecslések bizonytalanságát, atómtávolságok fizikai tartalmának eltérését, kristályrács effektusok hatását stb.) figyelembe véve, nincs lehetőség biztonságos értelmezésükre. Jelentős lépés lehet, ha a kétféle fázis esetében kapott atómtávolságokat az egyensúlyi szerkezetre vagy legalábbis a rezgési alapállapotnak megfelelő szerkezetre sikerül redukálni. Az elmúlt évtizedben ezzel kapcsolatban fontos lépés volt, hogy mind a röntgen-, mind pedig az elektrondiffrakcióban felismerték és egyre szigorúbban figyelembe veszik a molekulák hőmozgásának hatását. Érdekes itt példaként a benzol szerkezet-meghatározásának néhány problémájára utalni. A benzolmolekulában a szén-szén kötéshosszra rotációs Raman-spektrumok alapján $1,397 \pm 0,001 \text{ \AA}$ -öt kaptak [45], kitűnő egyezésben az elektrondiffrakciós eredménnyel [46]. A röntgendiffrakciós vizsgálat a kristályos fázisra vonatkozóan $1,378 \pm 0,002 \text{ \AA}$ -öt szolgáltatott [47]. Az eltérés tehát két század $\text{\AA}$ volt, többszöröse a meghatározási bizonytalanságnak. A jelenségre CRUICKSHANK [48] találta meg a magyarázatot, amely szerint a molekuláknak a kristályrácsban végzett rotációs mozgása az atómtávolságok látszólagos kontrakcióját eredményezi. Ezt a hatást figyelembe véve, a krisztallográfiai eredményt $1,392 \text{ \AA}$ -re sikerült korrigálni.

Arra is sok példát ismerünk, hogy a kétféle fázisban meghatározott molekulaszerkezet jó egyezésben van.

1a. táblázat

A naftalinmolekula elektrondiffrakciós gőzfázisú (ED) és röntgendiffrakciós kristályos fázisú (RD) vizsgálatával meghatározott szerkezeti paraméterei

	ED [49]	RD [50]
a , Å	1,412	1,415
b , Å	1,371	1,364
c , Å	1,422	1,421
d , Å	1,420	1,418
φ	29,42°	29,13°

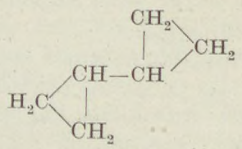
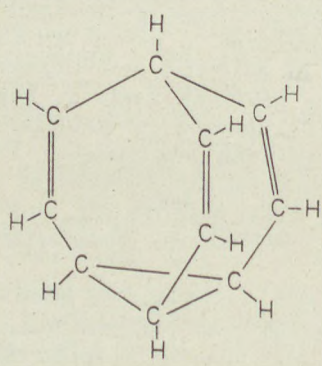


Ezek közül a naftalin vizsgálatának eredményeiből tartalmaz néhányat az 1a táblázat. A fentiekben azonban elsősorban a kristályos és gőzfázisú molekulaszervezet eltérésére mutattunk be példákat, azért is, hogy felhívjuk a figyelmet a molekulaszervezet különböző fázisokban való meghatározásának jelentőségére. Felsorolunk néhány olyan vegyületet, amelyeknek az utóbbi években mind gőzfázisú elektrondiffrakciós, mind pedig kristályos fázisú röntgendiffrakciós vizsgálatát elvégezték.

A továbbiakban az elektrondiffrakciós adatok részletes elemzése és más módszerektől származó szerkezeti paraméterekkel történő összehasonlítása során csak gőzfázisú adatokkal foglalkozunk, a kivételekre külön felhívjuk a figyelmet.

Ib táblázat

Kétféle fázisban meghatározott szerkezetek

Vegyület	Gáz-elektron-diffrakció	Kristályos röntgen-diffrakció
szelén-trioxid	[51]	[51]
CH_3SOCH_3	[52]	[53]
$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_3$	[54]	[55]
$(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	[56]	[57]
biciklopropil	[58]	[59]
		
trietylén-diamin (34. ábra)	[60]	[61]
triciklo[3.3.2.0 ^{4,6}]deka-2,7,9-trién (bullvalén)	[62]	[63]
		

A forgási spektroszkópia és az elektrondiffrakció a gőzfázisú molekulageometria meghatározásának két alapvető eszköze. Egymást kiegészítő jellegükre és az általuk nyújtott információk kombinálásának lehetőségeire összefoglalóm utolsó fejezetében néhány példát is bemutatok. Azt azonban már most áttekintjük, hogy milyen esetekben mely módszer alkalmazása célszerűbb. Ebből a szempontból KUCHITSU [64] négy kategóriába sorolta a molekulákat. Tekintsük át röviden ezeket.

a) Az elektrondiffrakció az egyetlen lehetséges eszköz a gőzfázisú molekulageometria meghatározására.

Ide tartozik sok nemlineáris, nempoláris, viszonylag nagy tehetetlenségi nyomatékú molekula. Ezekben az esetekben a molekulának nincs permanens dipólusmomentuma, ezért a mikrohullámú tartományban nincs tiszta forgási spektruma, a többi tartományban pedig a spektrumok nem elég nagy felbontásúak ahhoz, hogy a forgási finomszerkezetet meg lehessen figyelni. A nagy szimmetria ugyanakkor különösen alkalmassá teszi ezeket a molekulákat az elektrondiffrakciós vizsgálatra, mivel egyszerűbbé teszi a radiális eloszlást (lásd később). Többek között a fém-halogenidek kiterjedt osztálya, gyűrűs szerves molekulák tartoznak ebbe a kategóriába.

b) A szerkezet mindkét módszerrel egyértelműen meghatározható, de a nagy felbontású spektroszkópia sokkal pontosabb adatokat szolgáltat, mint az elektrondiffrakció.

Olyan szimmetriával rendelkező molekulák tartoznak ide, amelyekben a megfelelően meghatározható forgási állandók száma egyenlő a geometriát meghatározó független paraméterek számával, vagy a spektroszkópiai szerkezetfelderítést az teszi lehetővé, hogy megfelelő számú izotóphelyettesítéses mintát lehet vizsgálni.

Néhány idetartozó egyszerű molekulára a 4. táblázat (89. old.) tartalmaz példákat.

c) A forgási spektroszkópia nagyon pontos forgási állandókat szolgáltat, amelyek azonban a szerkezet egyértelmű felderítéséhez további információk felhasználása nélkül nem elégségesek; az elektrondiffrakció alkalmas a molekulageometria egyértelmű meghatározására.

A további tárgyalás során előforduló molekulák közül idetartozik például az egyszerű foszfor-halogenidek csoportja, az etán, az etilén, a szén-szuboxid stb. (lásd pl. az átlagos szerkezetekkel foglalkozó fejezetet).

d) Az a), b) és c) kategóriába nem tartozó molekulák, amelyekre külön feltételezések nélkül egyik módszer sem képes egyértelmű szerkezetmeghatározást adni.

Kémiai szempontból a d) kategóriába tartozó molekulák vizsgálata a legérdekesebb [65]. Itt az egyedüli feltétel, hogy a vizsgálandó vegyület megfelelő gőznyomással elpárologtatható legyen. A szerkezetanalízis ebben az esetben nem a szerkezet egyértelmű felderítését jelenti, hanem lényegében véges számú geometriai modell próbáját. Ezek közül a kísérleti adatokhoz legjobban illeszthető modell nem az egyértelmű szerkezetet, hanem olyan paramétersorozatot jelent, amely összhangban van a mérési eredményekkel. Nem kevésbé jelentős lehet azonban a kémiai szerkezetkutatás szempontjából azoknak a modelleknek a kiszűrése, amelyek a kísérleti információval nem egyeztethetők össze.

A d) kategóriába tartozó molekulák esetében is van egy lehetőség az egyértelmű szerkezetmeghatározásra. Ez az elektrondiffrakciós és spektroszkópiai adatok kombinált alkalmazásával valósítható meg.

Fontos hangsúlyozni, hogy a molekulát felépítő atomok száma alapján még nem válaszolható meg az a kérdés, hogy milyen remény van az elektrondiffrakciós szerkezetfelderítésre. Sok esetben például viszonylag

sokatomos molekula is egyszerűbb feladatot jelent, ha nagy szimmetriájú, mint valamely kevés atomból álló, de kis szimmetriájú molekula. A szerkezetfelderítésben a kérdésfeltevés nem mindig egyforma. Vannak molekulák, amelyek a teljes gőzfázisú molekulageometria meghatározására túlságosan bonyolultak, de amelyekre fontos részleges információk még szerezhetők. Az érdekeség kedvéért itt említünk meg öt példát azok közül a sokatomos molekulák közül, amelyek molekulageometriáját elektrondiffrakcióval derítették fel:

$[\{(\text{CH}_3)_3\text{Si}\}_2\text{N}]_2\text{Be}$	[66]
$\text{Si}[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]_4$	[67]
$\text{HC}[\text{C}(\text{CH}_3)_3]_3$	[68]
$\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ (dibutil-ciklohexán)	[69]
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_6$	[70]

A molekulageometria meghatározására alkalmas fizikai módszerek áttekintésének befejezéseként azt is szükséges hangsúlyozni, hogy csak az ún. teljes szerkezet vizsgálatával foglalkozó módszerek néhány kérdéséről volt szó. Értékes, elsősorban a molekulaszimmetriára vonatkozó részinformációkat nyerhetünk más fizikai módszerekkel is, például a molekulák mágneses és elektromos tulajdonságainak, valamint rezgési spektrumainak infravörös- és Raman-spektroszkópiával való tanulmányozásával. Ez utóbbival kapcsolatban ismételtlen megjegyzem, hogy a molekulageometria felderítése nem választható el a molekularezgések tanulmányozásától. Az említett és más fizikai módszerek [71] által szolgáltatott információk megkönnyítik vagy éppen ezek teszik lehetővé a molekulageometria elektrondiffrakciós meghatározását. Vannak olyan esetek is, amikor bizonyos problémák megoldásában a legmodernebbnek tekintett rotációs spektroszkópia és elektrondiffrakció (legalábbis egyelőre) tehetetlennek bizonyul, és más mód-

2. táblázat

Az Me—X kötéstávolság* (Å) MeX₂-molekulákban

	F	Cl	Br	I
Mg	1,77 ± 0,02	2,18 ± 0,02	2,34 ± 0,03	2,52 ± 0,03
Ca	2,10 ± 0,03	2,51 ± 0,03	2,67 ± 0,03	2,88 ± 0,03
Sr	2,20 ± 0,03	2,67 ± 0,03	2,82 ± 0,03	3,03 ± 0,03
Ba	2,32 ± 0,03	2,82 ± 0,03	2,99 ± 0,03	3,20 ± 0,03

* Elektrondiffrakciós eredmények, [72]-ben idézve.

szerek szolgálnak megbízható ismeretekkel. Erre példa a periódusos rendszer II. oszlopába tartozó elemek halogenidjeinek vizsgálata. Megfelelő gőznyomást csak igen magas hőmérsékleten szolgáltatnak, és ez mind a mikrohullámú spektroszkópiában, mind pedig az elektrondiffrakcióban metodikai és interpretációs nehézségeket okoz. A mikrohullámú spektroszkópia a magas hőmérsékletek tartományában ugyanis nagyságrendekkel kevésbé érzékeny lehet, mint szobahőmérsékleten. Ehhez járul, hogy magas hőmérsékleten a molekula gerjesztett rezgési állapotban van, és a különböző rezgési állapo-

3. táblázat

MeX₂-molekulák konfigurációja*

	F	Cl	Br	I
Mg	lineáris	lineáris	lineáris	
Sr	V alakú	lineáris	lineáris	lineáris
Ca	V alakú	V alakú	lineáris	lineáris
Ba	V alakú	V alakú	V alakú	V alakú

* A permanens dipólusmomentum meghatározása alapján [73].

tokhoz tartozó forgási átmenetek vonalai a forgási spektrumban kisebb intenzitással jelentkeznek. Az elektromos diffrakciós módszer nehézségei az MeX_2 -molekulák ($\text{Me} = \text{Be}, \text{Mg}, \text{Ca}$ stb., $\text{X} = \text{halogén}$) magas hőmérsékletű vizsgálata esetén abban foglalhatók össze, hogy az $\text{X} \dots \text{X}$ atompárhoz tartozó különösen nagy rezgési amplitúdó miatt ezeknek az atompároknak a hatása az elektronszórás intenzitáseloszláson alig észlelhető. Amíg az elektromos diffrakció az $\text{Me}-\text{X}$ kötéshosszra megbízható adatokat szolgáltatott (lásd 2. táblázat), azt nem sikerült megbízhatóan eldönteni, hogy a szóban forgó MeX_2 -molekulák lineárisak vagy V alakúak-e [72]. A kérdés megoldására az anyagok magas hőmérsékletű gőzéből kapott molekulásugarat inhomogén elektromos térrel eltérítették, majd a sugarat tömegspektrometriánál vizsgálták. Lényegében tehát a permanens dipólusmomentum meghatározásával sikerült a 3. táblázatban feltüntetett és megbízhatónak elfogadott eredményekhez jutni [73].

AZ ATOMTÁVOLSÁG MEGHATÁROZÁSA ELEKTRONDIFFRAKCIÓVAL

TÖRTÉNETI FEJLŐDÉS

Az első sikeres gáz-elektrondiffrakciós kísérletet két nagyjelentőségű elméleti eredmény előzte meg. Az egyik azzal volt kapcsolatos, hogy DEBYE [74] 1915-ben elméleti vizsgálatot végzett elektronok olyan merev rendszerének röntgensugár-szórására vonatkozóan, amely a térben, időben egymást követően, minden lehetséges orientációban előfordulhat. DEBYE alapvető eredménye annak felismerése, hogy az elektronok merev rendszerének szórása során az interferenciaeffektusok nem teljesen egyenlítik ki egymást az átlagos intenzitásban. Ellenkezőleg, erősen befolyásolják az átlagos szórt intenzitásnak a szórásszög szerinti eloszlását, amely a merev rendszert alkotó elektronok közötti távolságoktól függ. Az elektronok merev rendszere helyett atomokból felépített merev molekulát is tekinthetünk. Ez a merev molekula a kitüntetett orientáció hiányának ellenére erős interferenciaeffektust mutat, amelyben az intenzitáseloszlást a merev molekula geometriája határozza meg.

A másik fontos elméleti eredmény DE BROGLIE felismerése volt (1924), amely szerint a mozgó elektronok hullámtulajdonságokkal rendelkeznek. A λ hullámhossz, m tömeg és v sebesség között az alábbi összefüggés áll fenn (a relativisztikus korrekciótól eltekintve):

$$\lambda = \frac{h}{mv}, \quad (1)$$

vagy

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mQU}}, \quad (2)$$

ahol U az elektronokat felgyorsító feszültség, Q az elektron töltése.

Az elektrondiffrakció első kísérleti megvalósítására kristályokon 1927-ben került sor. Gőzfázisú elektrondiffrakcióról pedig MARK és WIERL számolt be 1930-ban [75], már az első közleményben egész sor egyszerű molekula szerkezetének meghatározásáról tudósítva.

Az atomtávolságokat kezdetben az interferenciakép maximum- és minimumhelyezeteinek kimérésével, az ún. vizuális technikával állapították meg [76], az atomtávolságok és a maximum-, illetve minimumhelyek közötti összefüggés alapján.

Közvetlenebb módszert dolgozott ki az atomtávolságok meghatározására PAULING és BROCKWAY [77]. Az atomtávolságok valószínűségi eloszlásával kapcsolatos ún. radiális eloszlást állították elő. A radiális eloszláson megjelenő maximum helyzetéből az atomtávolságra, félértékszélességéből pedig a hozzá tartozó rezgési amplitúdóra következtettek.

A molekularezgések intenzitáseloszlásra gyakorolt hatásának tanulmányozásával először JAMES foglalkozott 1932-ben [78]. Rezgő atomokból álló gázmolekulák röntgensugárszórási intenzitáseloszlását tárgyalta, és meghatározta az intenzitáseloszlásnak a rezgési amplitúdótól való függését.

A vizuális módszerrel előállított elektrondiffrakciós adatok azonban még nem voltak alkalmasak a molekularezgések tanulmányozására. A rendkívül meredeken csökkenő elektronszórási intenzitás alapján ugyanis pontosan csak a maximumok és a minimumok helyzetét lehetett megállapítani. A kísérleti technika továbbfejlesztésére FINBAK [79] és DEBYE [80] javaslata nyo-

mán a forgószektor alkalmazásával nyílt lehetőség. A szektoros felvételekből fotometrálas segítségével már kvantitatív kiértékelésre alkalmas intenzitáseloszlásokat állítottak elő. Ezek birtokában J. KARLE és I. L. KARLE [81—83] dolgozta ki az ötvenes évek elejére az intramolekuláris mozgás tanulmányozásának és elsősorban a rezgési amplitúdók meghatározásának elektron-diffrakciós lehetőségeit.

Az ötvenes évek közepétől a precíziós kísérleti technika kifejlesztésével [84, 85], majd a nagy teljesítményű számítógépek egyre fokozottabb felhasználásával az elektrondiffrakciós molekulaszervezet-vizsgálati módszer a kísérletezők művészetéből egyre inkább pontos tudománnyá vált. A meghatározási pontosság növekedésével merült fel néhány addig használt elméleti közelítés elégtelenségének problémája is. Így GLAUBER és SCHOMAKER [86] az első Born-féle közelítés által okozott hiba kiküszöbölésének szükségességére hívta fel a figyelmet, különösen olyan esetekben, amikor a molekulát felépítő atomok rendszámai között nagy az eltérés. Ebben az időben kezdtek foglalkozni, elsősorban BARTELL munkái nyomán [87], az elektrondiffrakciós módszerrel meghatározott különféle átlagos atomtávolságok pontosabb értelmezésével.

A szerkezetmeghatározások köre is kiterjedt. A módszer alkalmassá vált nagyobb molekulák szerkezetének felderítésére is. Az egyik legfontosabb korai eredmény az elektrondiffrakció sikeres alkalmazása volt a konformációs analízisben. HASSEL [88], majd vele együtt BASTIANSEN és munkatársai kiterjedten alkalmazták a módszert erre a célra [33, 89—91]. ANDERSEN nemcsak szabad molekulák, hanem stabilis szabad gyökök szerkezetét is tanulmányozta [92]. HANSON [93] pedig felvetette ionok vizsgálatának lehetőségét is. Nem kevésbé különleges az egész magas hőmérsékleten párolgó minták molekulaszervezetének vizsgálata, amelyet főleg a

Moszkvai Állami Egyetemen sikerült megvalósítani FROSZT, majd AKISIN [94—98] irányításával. Metodikai szempontból jelentős előrelépés volt a legkisebb négyzetes módszerrel történő szerkezetfinomítás, elsősorban HEDBERG [99, 100] munkái nyomán.

A legutóbbi években az elektrondiffrakciós módszer alkalmazási területe tovább bővült, nemcsak a már hagyományosnak számító molekulageometria és intramolekuláris mozgások vizsgálatával, hanem például a molekulák elektronsűrűség-eloszlásának tanulmányozására tett kísérletekkel is [101]. Legfontosabb alkalmazása azonban ma is az először említett két terület. A geometria és a mozgás tanulmányozásával kapcsolatban a legtöbbet ígérő új vonás az elektrondiffrakciós adatok kombinálása a spektroszkópiai mérésekből származó információkkal a szerkezetmeghatározásokban. Ezen a téren elsősorban KUCHITSU munkáit [64] kell megemlíteni. A következő években egyre több ilyen vizsgálat megjelenése várható.

Az elektrondiffrakciós molekulaserkezet-vizsgálat korábban néhány laboratórium privilégiuma volt. Ezek a kutatások most egyre jobban terjednek. Jelenleg az Egyesült Államok, Franciaország, Hollandia, Japán, Magyarország, Nagy-Britannia, Norvégia, Nyugat-Németország és a Szovjetunió számos kutatóhelyén művelik.

A MEREV MOLEKULA ELEKTRONSZÓRÁSI INTENZITÁSA

A továbbiakban a molekulák elektronszórási intenzitására vonatkozó néhány alapegyenletet mutatunk be, elsősorban azért, hogy az elektrondiffrakcióval meghatározott atomtávolságok fizikai tartalmát körülhatároljuk.

Az elektrondiffrakciós szerkezetmeghatározásokban a molekulát felépítő atomokat rendszerint független szóró-

centrumként kezelik (független atommodell). Feltételezik továbbá, hogy ezeknek a szórócentrumoknak az erőtere gömbszimmetrikus. Az ilyen erőter elektron-szórás elméletével itt nem foglalkozunk (lásd pl. [102] és az ott közölt hivatkozások). Arra szorítkozunk csupán, hogy a független atommodell keretében bemutassuk a molekula (rugalmas) elektron-szórás intenzitáseloszlásának előállítási menetét.

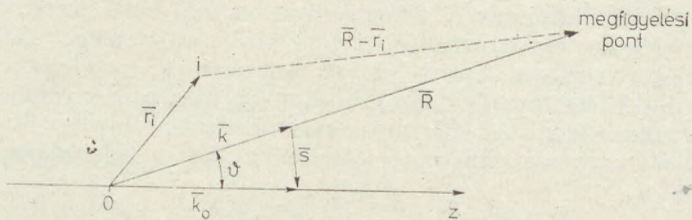
A független atommodellben az N -atomos molekula a szabad atomokból úgy épül fel, hogy az atommagok térbeli elrendeződése egybeesik a ténylegessel, az i -edik atom ($i = 1, 2, \dots, N$) elektronsűrűsége pedig csak az i -edik atommag környezetét képező bizonyos térfogatban különbözik zérustól. A molekula i -edik atomjától származó szórt hullám amplitúdója a molekula adott pontjától R távolságra levő megfigyelési pontban (bizonyos elhanyagolásokkal, vö. [102]):

$$\psi'_i(\vec{R}) = KA \frac{e^{ik_0 R}}{R} f_i(\vartheta) e^{i(\vec{s}\vec{r}_i)}, \quad (3)$$

ahol A normálási tényező, $f_i(\vartheta)$ az i -edik atom szórás amplitúdója, $\vec{r}_i$ az i -edik atom helyvektora, $K = 2\pi m e^2 / \hbar^2 \epsilon_0$ (SI rendszerben; ϵ_0 a vákuum permittivitása), m és e az elektron tömege és töltése, $\hbar$ a Planck-féle állandó, és $(\vec{s}\vec{r}_i)$ a két vektor skalárszorzata. Továbbá, $s = |\vec{s}| = |\vec{k}_0 - \vec{k}| = 2k_0 \sin \vartheta/2$, k_0 a z irányba (a beeső párhuzamos sugárnyaláb iránya), $\vec{k}$ pedig a ϑ szöggel jellemzett szórás irányba mutató $|\vec{k}| = |\vec{k}_0| = k_0$ abszolút értékű vektor ($k_0 = 2\pi/\lambda$ és λ az elektronsugár hullámhossza), amint ezt a 4. ábra is illusztrálja. Az előbbieknél megfelelően

$$s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2} \text{ \AA}^{-1}. \quad (4)$$

Az N -atomos molekulától származó szórt hullám amplitúdóját az egyes atomok szórás amplitúdóinak



4. ábra

összege adja:

$$\psi(\bar{R}) = \sum_{i=1}^N \psi'_i(\bar{R}) = KA \frac{e^{ik_0 R}}{R} \sum_{i=1}^N f_i(\vartheta) e^{i(\bar{s}\bar{r}_i)}. \quad (5)$$

A rögzített orientációjú és merev molekula rugalmas elektronszórási intenzitását mint áramsűrűséget az alábbi összefüggéssel adhatjuk meg:

$$I = \frac{\hbar}{4\pi im} \{ \psi'^*(\bar{R}) \text{grad } \psi'(\bar{R}) - \psi'(\bar{R}) \text{grad } \psi'^*(\bar{R}) \}, \quad (6)$$

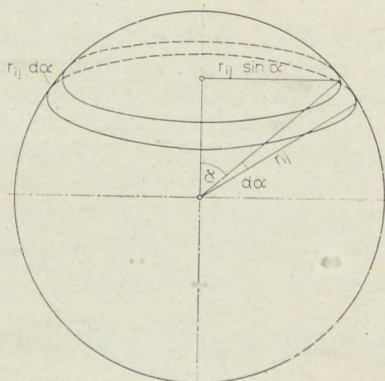
ahol ψ'^* a ψ' komplex konjugáltja. Az I intenzitás a szórási szög, illetve az s változó függvénye, az f szórási amplitúdó úgyszintén. A (6)-nak megfelelően (és az $I_0 = \hbar k_0 A^2 / 2\pi m$ összefüggés felhasználásával, ahol I_0 a beeső elektronsugár intenzitása) kapjuk, hogy

$$I(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} \sum_{i=1}^N f_i(s) e^{i(\bar{s}\bar{r}_i)} \sum_{i=1}^N f_i^*(s) e^{-i(\bar{s}\bar{r}_i)}. \quad (7)$$

Mivel pedig a (7) kifejezésben minden vegyes indexű tag $f_i(s)f_j^*(s)e^{i[\bar{s}(\bar{r}_i - \bar{r}_j)]}$ -t ad, $\bar{r}_{ij} = \bar{r}_i - \bar{r}_j$ felhasználásával felírhatjuk, hogy

$$I(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i(s) f_j^*(s) e^{i(\bar{s}\bar{r}_{ij})}. \quad (8)$$

A (8) kifejezés a térben rögzített helyzetű merev molekula elektronszórási intenzitását adja meg. Az elektronsugarat szóró gázban azonban a molekulák mindenféle orientációban előfordulnak, mégpedig egyenlő gyakorisággal. Az elektronszórási kísérletben megfigyelt elektronszórási intenzitás tehát az összes lehetséges



5. ábra

orientációra vonatkozó intenzitás átlaga. Jellemezzük a molekula adott orientációját az $\bar{s}$ vektor és az $\bar{r}_{ij}$ vektor által bezárt, 5. ábra szerint α szöggel. Az a $P_\alpha d\alpha$ valószínűség, amivel az $\bar{s}$ és $\bar{r}_{ij}$ vektor által bezárt szög α és $\alpha + d\alpha$ közé esik, egyenlő egy az 5. ábrán látható $r_{ij} d\alpha$ magasságú gömböv és az egész gömb felületének arányával (a körgyűrű mentén történő elfordulásnak nincs jelentősége itt, mivel az nem jár az α szög megváltozásával). A valószínűségi függvény tehát

$$P_\alpha d\alpha = \frac{2\pi(r_{ij} \sin \alpha) r_{ij} d\alpha}{4\pi r_{ij}^2} = \frac{1}{2} \sin \alpha d\alpha.$$

Mivel pedig $0 \leq \alpha \leq \pi$, a (8) kifejezés a következőképpen alakul:

$$I(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i(s) f_j^*(s) \int_0^\pi e^{i s r_{ij} \cos \alpha} \frac{1}{2} \sin \alpha \, d\alpha.$$

Ebből kapjuk, hogy

$$I(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N f_i(s) f_j^*(s) \frac{\sin s r_{ij}}{s r_{ij}}. \quad (9)$$

Ez a kifejezés nagyon fontos a molekulák elektronszórására vonatkozó fizikai képünk szempontjából. Megmutatja ugyanis, hogy bár a gőzfázisban a szabad molekulák minden kitüntetett irány nélkül vannak jelen, elektronszórási képünk erős interferenciaeffektusokat tartalmaz, és az intenzitáseloszlást a merev molekula geometriai szerkezete, az atomok kölcsönös helyzete határozza meg.

Bontsuk fel az $I(s)$ intenzitást a következő két részre

$$I(s) = I_a(s) + I_m(s) \quad (10)$$

$$I_a(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} \sum_{i=1}^N |f_i(s)|^2 \quad (11)$$

$$I_m(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N f_i(s) f_j^*(s) \frac{\sin s r_{ij}}{s r_{ij}}, \quad (12)$$

ahol $I_a(s)$ a rugalmas atomi elektronszórási intenzitás, $I_m(s)$ pedig a rugalmas molekuláris elektronszórási intenzitás, és csak az utóbbi függ a molekula geometriai szerkezetétől. Ezzel fogunk tehát részletesebben foglalkozni. A teljesség kedvéért meg kell még jegyezni, hogy az eddig nem említett rugalmatlan szórás egészében inkoherensnek tekintve, a teljes atomi szórási intenzi-

tást (más néven az elméleti háttér) a következőképpen írhatjuk fel:

$$I_b(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} \sum_{i=1}^N (|f_i(s)|^2 + S_i), \quad (13)$$

ahol S_i az inkoherens elektronszórás intenzitása.*

A molekuláris szórás intenzitás különböző közelítésekben adható meg attól függően, hogy az $f_i(s)$ atomi szórás amplitúdó milyen közelítésben szerepel. Az első Born-féle közelítésben (részletesebben lásd pl. [102]-ben)

$$f_i^B(s) = \frac{1}{s^2} (Z_i - F_i), \quad (14)$$

és

$$F_i = \int_{V_i} \varrho_i(\vec{r}'_i) e^{i(\vec{s}\vec{r}'_i)} d\vec{r}'_i, \quad (15)$$

$\varrho_i(\vec{r}'_i)$ pedig az i -edik atom elektronsűrűség-eloszlása (amely csak az atommag környezetében levő V_i térfogatban tér el zérustól) az atommagból kiinduló $\vec{r}'_i$ vektor függvényeként. Az F_i függvények ugyanazok az atomforma-amplitúdók, amelyek az atomok röntgensugár-szórásában szerepelnek. Az első Born-féle közelítésben tehát a molekuláris intenzitás:

$$I_m(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \frac{Z_i - F_i}{s^2} \frac{Z_j - F_j}{s^2} \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}}. \quad (16)$$

Ez a közelítés rendszerint kielégítő, ha az elektronenergia nem túl nagy, és a molekulát felépítő atomok rendszámai között csak kis különbség van. Ennél jóval durvább az a közelítés, amikor csupán a rendszámot

* Az atomi inkoherens elektronszórás az inkoherens röntgensugár-szórás $4/a^2 s^4$ -szerese, ahol $a = \epsilon_0 h^2 / m e^2 \approx 0,53 \text{ \AA}$, az ún. Bohr-féle rádiusz. Számításával kapcsolatban itt csak a vonatkozó irodalomra utalunk [103]

veszik figyelembe, és az elektroneloszlás hatását elhanyagolják. A jelenleg alkalmazott legjobb szórási amplitúdók a parciális hullámok módszerével előállított komplex elektronszórási amplitúdók. Ezek nagy elektronenergiák és olyan molekulák esetében is alkalmasan használhatók, amelyekben nagy az atomok rendszámkülönbsége. Ezeket az elektronszórási amplitúdókat adja meg a következő kifejezés:

$$f(\vartheta) = \frac{1}{2ik_0} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (e^{2i\delta_l} - 1) P_l(\cos \vartheta), \quad (17)$$

amelyben $P_l(\cos \vartheta)$ az l -ik Legendre-polinom, δ_l az l -edik parciális hullám fáziseltolódása. A komplex elektronszórási amplitúdókat az

$$f_i(s) = |f_i(s)| \exp [i\eta_i(s)] \quad (18)$$

alakban is felírhatjuk, ahol $|f_i(s)|$ az atom elektronszórási amplitúdójának abszolút értéke, $\eta_i(s)$ pedig a fázisa. Számításukat lásd például [104]-ben. A komplex elektronszórási amplitúdókat felhasználva, a molekuláris intenzitás:

$$I_m(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N |f_i(s)| |f_j(s)| \cdot \cos [\eta_i(s) - \eta_j(s)] \frac{\sin sr_{ij}}{sr_{ij}}. \quad (19)$$

A (19) kifejezéssel kapcsolatban még egyszer hangsúlyozzuk, hogy merev molekulára vonatkozik. Ez pedig mindenképpen túlságosan durva közelítés, mert az intramolekuláris mozgás a molekulák elektronszórási intenzitását erősen befolyásolja. A molekulán belüli atomtávolságok ugyanis már abszolút zérus fokon is néhány százalékot kitevő amplitúdókkal ingadoznak.

A REZGŐ MOLEKULA ELEKTRONSZÓRÁSI INTENZITÁSA

A $P(r)$ valószínűségi eloszlásfüggvény definíciója szerint $P(r)dr$ annak a valószínűsége, hogy adott atompár esetén az atommágtávolság r és $r + dr$ közé esik. A gáz-elektrondiffrakciós kísérletből származó információ szoros összefüggésben van a valószínűségi eloszlásfüggvénnyel. A molekularezgéseknek az elektronszórási intenzitásra gyakorolt hatását ezen függvény segítségével tárgyaljuk. Felhasználásával a molekuláris intenzitást a következőképpen írhatjuk fel:

$$I_m(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N |f_j(s)| |f_i(s)| \cos [\eta_i(s) - \eta_j(s)] \cdot \int_0^{\infty} P_{ij}(r) \frac{\sin sr}{sr} dr. \quad (20)$$

A molekuláris intenzitás Fourier-transzformációjával jutunk azután a valószínűségi eloszlással kapcsolatos $D(r)$ -függvényhez az alábbi kifejezésnek megfelelően [77]:

$$D(r) = \int_0^{\infty} s I_m(s) \sin(sr) ds. \quad (21)$$

Ezt a függvényt radiális eloszlásnak nevezik, és lényegében a molekulát felépítő atomok közötti távolságok előfordulási gyakoriságával kapcsolatos.

A gyakorlatban az intenzitásadatok csupán a $0 \leq s \leq s_{\max}$ intervallumban állnak rendelkezésre. Ezért, az ennek következtében fellépő hiba csökkentésére (bővebben lásd 66. oldal), a molekuláris intenzitást szorozzák egy exponenciális tényezővel [81], és ily

módon kapják a (22) (módosítottnak is nevezett) radiális eloszlást:

$$f(r) = \int_0^{\infty} s I_m(s) \exp(-as^2) \sin(sr) ds. \quad (22)$$

Az $\exp(-as^2)$ ún. mesterséges hőmérsékleti tényező szerepére még visszatérünk a kísérleti eloszlásokról szóló részben.

Az $I_m(s)$ kifejezésben szereplő

$$|f_i(s)| |f_j(s)| \cos[\eta_i(s) - \eta_j(s)] \quad (23)$$

elektronszórási függvény miatt a (22) kifejezésben az integrálás bonyolult lenne. Egyszerűbb eset, amikor csak az atommagok elektronszórását vesszük figyelembe, és az elektronszórási függvényt az atompárhoz tartozó rendszámokkal arányos c_{ij} konstans helyettesíti. Ezt felhasználva a molekuláris intenzitás (az egyszerűség kedvéért a $K^2 I_0 / R^2$ konstanstól eltekintve) [81]:

$$I_m(s) = \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N c_{ij} \int_0^{\infty} P_{ij}(\varrho) \frac{\sin s\varrho}{s\varrho} d\varrho \quad (24)$$

(ahol ϱ az r -rel azonos jelentésű segédváltozó), és akkor a radiális eloszlás:

$$D(r) = \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N c_{ij} \int_0^{\infty} \sin sr ds \int_0^{\infty} \frac{P_{ij}(\varrho)}{\varrho} \sin s\varrho d\varrho = \quad (25)$$

$$= \frac{\pi}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N c_{ij} \frac{P_{ij}(r)}{r}. \quad (26)$$

A módosított radiális eloszlás pedig:

$$f(r) = \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N c_{ij} \int_0^{\infty} \sin sr \, ds \int_0^{\infty} \frac{P_{ij}(\varrho)}{\varrho} \exp(-as^2) \sin s\varrho \, d\varrho = \quad (27)$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{\pi a}} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N c_{ij} \int_0^{\infty} \frac{P_{ij}(\varrho)}{\varrho} \exp\left[-\frac{(r-\varrho)^2}{4a}\right] d\varrho. \quad (28)$$

Abban a határesetben, amikor $a \rightarrow 0$, az exponenciális tényező a (28) kifejezésben a $\delta(r - \varrho)$ Dirac-féle delta-függvényhez tart, tehát

$$\lim_{a \rightarrow 0} f(r) = D(r).$$

Az $f(r)$ -függvény ennek megfelelően a $D(r)$ -függvény kiszélesített változatának tekinthető, aminek az a jelentősége, hogy a geometria véges s -tartományban rendelkezésre álló adatokból kapott radiális eloszlás alapján is egyértelműen meghatározható [81].

A továbbiakban, a (20) kifejezéshez visszatérve, foglalkozunk azzal, hogyan jelentkezik a molekularezgések hatása a molekuláris intenzitásban.

A korábbi utalásnak megfelelően a kétatomos molekula (vagy több atomos molekula adott atompárjának) r_e egyensúlyi távolsága a potenciális energia minimumának megfelelő atomtávolság. Ha r a pillanatnyi magtávolság, és $x = r - r_e$, akkor az atompár mint vibrátor $V(x)$ potenciálját felhasználva a

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} [E - V(x)]\psi(x) = 0 \quad (29)$$

alakú Schrödinger-egyenlet írható fel, amelyben E a

rendszer teljes energiája és μ a redukált tömeg. Az egyenlet sajátfüggvényeként jelentkező $\psi_v(x)$ hullámfüggvény segítségével a v rezgési állapothoz tartozó valószínűségi eloszlási függvény:

$$P_v(x) = |\psi_v(x)|^2. \quad (30)$$

A legegyszerűbb rezgő rendszer a *harmonikus oszcillátor* (lásd pl. [105]), amelynek potenciális energiája $V(x) = -fx^2$, ahol f az erőállandó, $f = 4\pi^2\mu c^2\tilde{\nu}^2$, c a fénysebesség, $\tilde{\nu}$ a rezgési hullámszám. Az alapállapot ($v = 0$) valószínűségi eloszlási függvénye harmonikus oszcillátor esetében Gauss-függvény:

$$P_0(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}l_x} \exp\left(-\frac{x^2}{2l_x^2}\right), \quad (31)$$

ahol

$$l_x^2 = \frac{h}{8\pi^2\mu c\tilde{\nu}} \quad (32)$$

a harmonikus oszcillátornak a zérusponthoz tartozó közepes négyzetes rezgési amplitúdója.

Adott T hőmérséklethez tartozó termikus egyensúlyban a $P_T(x)$ valószínűségi eloszlásfüggvényt az összes rezgési szintekre kiterjesztett átlagolással kapjuk meg. Ehhez természetesen ismernünk kell a rezgési szinteken az eloszlást, amelyet modellünk esetében a Boltzmann-féle energiaeloszlás ad meg:

$$P_T(x) = \frac{\sum_{v=0}^{\infty} |\psi_v(x)|^2 \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right)}{\sum_{v=0}^{\infty} \exp\left(-\frac{E_v}{kT}\right)}. \quad (33)$$

Az így átlagolt valószínűségi eloszlás az alábbi alakban szintén Gauss-függvényként írható fel:

$$P_T(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}l_h} \exp\left(-\frac{x^2}{2l_h^2}\right), \quad (34)$$

ahol

$$l_h^2 = l_x^2 \operatorname{cth}(hc\tilde{\nu}/2kT), \quad (35)$$

a harmonikus oszcillátornak a T hőmérsékletéhez tartozó közepes négyzetes rezgési amplitúdója. $P_T(x)$ kifejezésének felhasználásával a molekuláris intenzitás az alábbi összefüggéssel állítható elő:

$$I_m(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N g_{ij}(s) \frac{1}{\sqrt{2\pi}l_h} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{2l_h^2}\right) \frac{\sin[s(r_e + x)]}{s(r_e + x)} dx, \quad (36)$$

ahol $g_{ij}(s) = |f_i(s)| |f_j(s)| \cos[\eta_i(s) - \eta_j(s)]$, r_e az i és j atom közötti egyensúlyi távolság és l_h a hozzá tartozó amplitúdó (az ij indexeket az egyszerűség kedvéért elhagyva). A továbbiakban $1/(r_e + x)$ sorbafejtésével $x = 0$ környezetében és az első két tag utáni tagok elhanyagolásával az alábbi kifejezéshez juthatunk:

$$I_m(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N g_{ij}(s) \exp\left(-\frac{1}{2} l_h^2 s^2\right) \cdot \frac{\sin[s(r_e - l_h^2/r_e)]}{sr_e}. \quad (37)$$

A molekuláris intenzitás kifejezéséhez a hőmérséklet-átlagolt valószínűségi eloszlásra van szükség, mivel a molekulák elektronszórásának tanulmányozásából nem egyetlen adott rezgési szinthez tartozó paraméterek, hanem a termikus egyensúly átlagos paramétereinek a meghatározására van lehetőség.

A harmonikus oszcillátornak megfelelő radiális eloszlást $P_T(x)$ kifejezésének felhasználásával és bizonyos elhanyagolásokkal a következő alakban írhatjuk fel (csak a magok elektronszórását véve figyelembe):

$$f(r) = \frac{c_{ij}}{2r_e} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{4a + 2l_h^2}} \exp \left[-\frac{(r - r_e)^2}{4a + 2l_h^2} \right]. \quad (38)$$

Ez a radiális eloszlás is közelítőleg Gauss-féle, egy $l_h^2 + 2a$ effektív közepes négyzetes rezgési amplitúdóval [81—83].

A rezgések *anharmonicitását* is figyelembe vevő általános esetben [102—104] a termikus egyensúly állapotához tartozó $P_T(x)$ valószínűségi eloszlási függvény enyhén torzult Gauss-eloszlás. Ezt — a harmonikus eseteknek megfelelő (34) eloszlást felhasználva — az alábbi alakban írjuk fel:

$$P_T(x) = \frac{A}{\sqrt{2\pi} l_h} \exp \left(-\frac{x^2}{2l_h^2} \right) \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} c_n x^n \right), \quad (39)$$

ahol $x = r - r_e$, és A egységhez közeli normálási tényező. A c_n koefficiensek a hőmérséklettől és a rezgések anharmonicitásától függnék [106, 107].

A molekulák forgása szintén hatással van az atom-távolságra. Ezt a centrifugális megnyúlást is figyelembe véve, x kifejezése: $x = r - r_e - \delta r$, ahol δr kétatomos molekulára a következő kifejezéssel adható meg [108]:

$$\delta r = \frac{kT}{2\pi^2 \mu c^2 \tilde{\nu}^2 r_e},$$

de több atomos molekulára is kiszámítható a molekula erőterének ismeretében [108]. A centrifugális megnyúlás hatása azonban rendszerint jóval kisebb, mint a molekularezgések hatására fellépő átlagos távolságváltozás [109]. Ugyancsak a molekula erőterének ismerete szükséges az l_h^2 harmonikus közepes négyzetes rezgési amplitúdók kiszámításához [110].

A valószínűségi eloszlás (39) kifejezését felhasználva, a molekuláris intenzitásra a következő kifejezést állíthatjuk elő:

$$I_m(s) = \frac{K^2 I_0}{R^2} \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N g_{ij}(s) \exp \left(-\frac{1}{2} l_m^2 s^2 \right) \cdot \frac{\sin [s(r_a - \kappa s^2)]}{sr_e} \quad (40)$$

Itt három effektív paraméter szerepel: r_a , l_m és κ_m . Ezek közül r_a egy átlagos atomtávolság-fajta, s -től nem függ, és részletesebben az átlagos szerkezetekről szóló fejezetben foglalkozunk vele. Az l_m és κ paraméterre is kimutatható az, hogy a kísérletileg érdekes szórásszög tartományban s -től függetlennek tekinthető. Kifejezéseik különféle közelítésekben megtalálhatók az irodalomban [107]. A gyakorlatban előforduló elektrondiffrakciós vizsgálatok szempontjából azonban l_m jó közelítéssel helyettesíthető l_h -val. Az aszimmetriakonstansnak nevezett κ pedig a következő kapcsolatban van a Morse-potenciál a konstansával:

$$\kappa = \frac{1}{6} a l_h^4.$$

Az a anharmonicitási konstans (legalábbis kétatomos molekulákra) spektroszkópiai adatokból meghatározható.

A (40) kifejezéssel kapcsolatban érdemes még emlékeztetni arra, hogy a $g_{ij}(s)$ elektronszórási függvény előállításánál a független atomi szórócentrumok közelítését használtuk. A rezgő molekula esetében ez azt is jelenti, hogy az atomok a molekularezgések következtében sem veszítik el elektronsűrűség-eloszlásuk gömbszimmetriáját.

AZ ELEKTRONSZÓRÁSI KÍSÉRLET

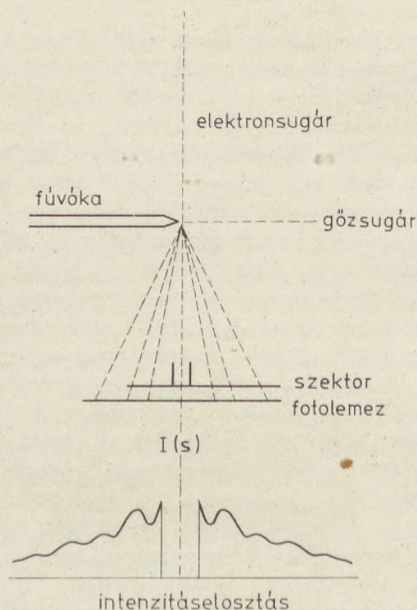
A kiértékelésre alkalmazott diffrakciós kép előállításakor a következő kísérleti körülmények megvalósítására kell törekedni: az elektronok (legalább közelítőleg) azonos energiával rendelkezzenek, az elektronsugarat a regisztráló síkra fókuszáljuk, a gázmolekulák az elektronsugarat csak egy nagyon rövid úton keresztezzék, és csak a vizsgálandó mintától származzék szóródás.*

Az elektrondiffrakciós berendezés fő részei, a fenti követelményeknek megfelelően, a rendszerint izzókatódos elektronforrás, az elektromágneses fókuszáló rendszer, a szóró tárgy és végül a szórt sugárzás detektálására szolgáló egység, amely rendszerint egy forgószektoros fotokamra. Az egész rendszerben, ahol az elektronsugár végighalad, igen kis, 10^{-6} — 10^{-5} Torr körülinél nem nagyobb nyomásra van szükség. Az elektronszórási kép előállításának elvi rajzát a 6. ábra mutatja be.

A katód és az anód közötti feszültség néhányszor tíz kV. Ez a gyorsítófeszültség meghatározza az elektronok energiáját, vagyis az elektronsugár hullámhosszát. Ennek a gyorsítófeszültségnek a stabilitása biztosítja azt, hogy az elektronok energiája időben is állandó

* A legkorszerűbbek közé tartozó néhány készülék leírását lásd például [84, 85, 111—114]. A hazai kísérleti technika részletes leírása is megtalálható az irodalomban [115—118].

legyen. Megfelelő ellenőrzés mellett elég, ha ez a feltétel csupán a kísérlet időtartamára teljesül, amely rendszert viszonylag rövid idő (az expozíciók perces nagyságrendűek). A gyorsítófeszültséget mérni és stabilitását ellenőrizni elektrotechnikai úton* vagy ismert atomtávolságú polikristályok (pl. TlCl , a röntgendiffrakciós adatok [119] alapján), vagy gázmolekulák (pl. CO_2 , a spektroszkópiai adatok alapján, vö. 4. táblázat) egyidejű elektrondiffrakciós vizsgálatával lehet.



6. ábra. A gáz-elektrondiffrakciós kísérlet elvi vázlata

* Ha az elektronsugár hullámhosszát a gyorsítófeszültségből számítják ki, akkor a (2) összefüggés természetesen nem kielégítő, a relativisztikus korrekciót is figyelembe kell venni: $\lambda = (150/U)^{1/2} (1 + 9,834 \cdot 10^{-7} U)^{-1/2}$ Å U voltokban megadva.

A szokásos kísérletekben az elektronsugár átmérője tized mm körül van (a diffrakciós pontban és a regisztráló síkban is, hiszen közelítőleg párhuzamos sugárral megy végbe a kísérlet). Diafragmákkal és egy vagy két elektromágneses lencsével formálják az elektronsugár alakját és fókuszálják a regisztrációsíkra.

Az elektronsugarat védeni kell a külső mágneses hatásoktól és a mintán kívül minden más anyaggal való találkozástól, amely további elektronszórásra adna lehetőséget, illetve az ilyen elektronszórás mértékét a lehető minimálisra kell csökkenteni.

A vizsgálandó anyagot egy mintatartóban helyezik el, amely az anyag halmazállapotától függően lehet egy gázbomba, az elpárologtató berendezés ampullája vagy az elpárologtató kemencéjébe helyezett fémcsonak. Megfelelő hőmérséklet-szabályozással azután innen kerül a minta, rendszerint egy szelepen keresztül, a fúvókapillárisba, és a háromtized mm körüli átmérőjű fúvókanyílásból kilépve, az elektronsugár útjába. A fúvóka konstrukciójától és a minta elektronszórási képességétől függően a gyakorlatban használt gőznyomások 1 Torr-nál kisebbtől akár 100 Torr-ig terjedhetnek. A feleslegesen nagy, illetve túlságosan kis gőznyomás kerülendő. Az előbbi ugyanis növeli az (intermolekuláris) többszörös szórást, az utóbbi pedig hosszú expozíciót tesz szükségessé, ami a zavaró effektusok, például az idegen szórás hatását növeli. Jó eredménnyel alkalmazott empirikus kifejezés a szükséges gőznyomásra [120]:

$$p(\text{Torr}) = \frac{3 \cdot 10^4}{\sum_{i=1}^N Z_i^2},$$

ami például a szén-tetraklorid esetében ~ 25 Torr gőznyomásnak felel meg.

Törekedni kell arra, hogy az elektronsugár a legnagyobb sűrűségű helyen keresztezze a gőzsugarat, a fűvókanyílás előtt, ahhoz minél közelebb haladjon el, de a fűvóka ne deformálja az elektronsugarat, például ne ütközzék bele, a fűvóka ne töltődjék fel stb. Vannak esetek, amikor a mintát hűteni kell a diffrakciós térbe történő bevezetéskor. Az esetek többségében azonban hevítésre van szükség. A gőzmintát az elektronsugárral való találkozás után, rendszerint kifagyasztással, eltávolítják a diffrakciós térből.

Az elektronok detektálására fluoreszkáló ernyő, Faraday-cella, fotolemez, továbbá elektronszámláló alkalmas. Az előbbi kettő rendszerint kísérleti segédeszköz az elektronsugár beállításához, az elektronáram méréséhez stb. A fotolemez igen alkalmas kvantitatív mérésekre. Előnye, hogy adott expozíciós idő alatt integrálva mér, és az egész szórásszögtartományban egyidejűleg regisztrál. A fotografikus regisztrálás további előnye, hogy nem befolyásolja az elektronáramnak vagy a gőzáram intenzitásának az expozíció alatti megváltozása. A fotografikus eljárás alkalmazásával kapcsolatban külön hangsúlyozni kell a rendkívül gondos munka szükségességét (oldatok tisztasága, előhívás körülményei, pl. hőmérséklet).

Az elektronszórási képet a növekvő szórási szöggel meredeken csökkenő háttérre szuperponálódó diffúz koncentrikus gyűrűk jellemzik. Ezek a gyűrűk alkotják a molekuláris intenzitást. Ez a teljes szórási intenzitásnak az a része, amely a molekula szerkezetére vonatkozó információt tartalmazza. Mint láttuk, a teljes intenzitás úgy tekinthető, hogy két részből tevődik össze, az atomi és molekuláris intenzitásból. A meredek intenzitáscsökkenés miatt egy-egy felvételen olyan nagyok az intenzitásbeli különbségek, hogy a szórási kép fotometrálasos úton nyert feketedéseloszlása nem alkalmas kvantitatív értékelésre (például a molekuláris és az atomi inten-

zítás különválasztására). Ilyen esetekben a szórás kép kiértékeléséhez az a szerencsés fiziológiai jelenség használható ki, hogy az emberi szem eltűnő látja a meredeken eső háttérre rakódó molekuláris intenzitás oszcilláló jellegét [121]. Így meglepően nagy pontossággal lehet a maximumok és minimumok helyzetét megállapítani. Ezekből pedig egyszerű molekulákban az atomtávolságok kiszámíthatók. Ezt nevezik vizuális metódikának, de ma már csak elvétve alkalmazzák.

A korszerű vizsgálatokban az intenzitás meredek esésének ellensúlyozására a fotolemezt forgószelekttel részlegesen letakarják. A forgószelektt úgy méretezik, hogy árnyékoló hatása következtében az elektronszórás intenzitásnak csak akkora része jusson a fotolemezre, amely minden egyes pontban arányos az $1/I_a$ függvénynek az adott ponthoz tartozó értékével. Így a fényképező lemezre jutó, szelekttel előállított szórás intenzitás:

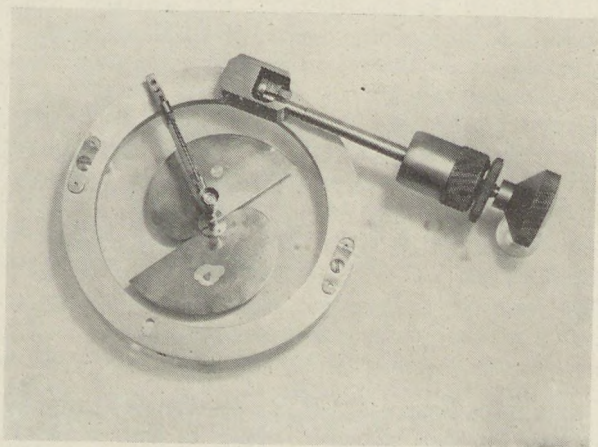
$$\frac{I}{I_a} = 1 + \frac{I_m}{I_a}. \quad (41)$$

A szelektt (egy fémernyő) síkja a primer elektronsugárra merőleges, forgási tengelye pedig a primer elektronsugárral esik egybe. A forgószelekttel előállított diffrakciós képen az intenzitáseloszlás kiegyenlítettebb, mint a szelektt nélkül készült felvételen, az interferenciagyűrűk jobban és nagyobb szórásszög-intervallumban figyelhetők meg. A forgószelekttel készült felvétel fotometrálasoskvantitatív intenzitáseloszlás-meghatározásra alkalmas.

A (41) követelménynek szigorúan megfelelő szelektt alakja különböző összegképletű vegyületeknél különböző lenne. Gyakorlati megfontolásokból azonban célszerű a vegyületek nagy csoportjainál ugyanazt a szelektt alkalmazni. Az egy, illetve két darabból készített, hozzávetőlegesen köbös intenzitásos ellensúlyozó szelektt

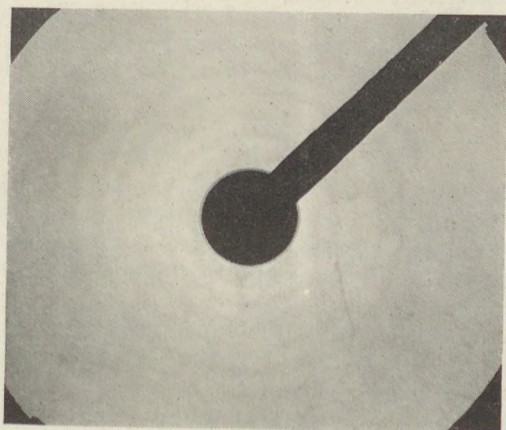
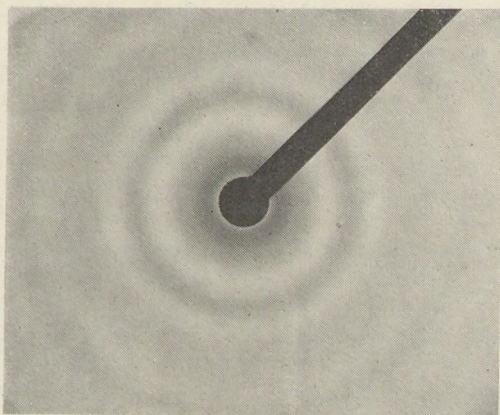
alakját például az $r = r_0(\theta/2\pi)^{\frac{1}{3}}$, illetve $r = r_0(\theta/\pi)^{\frac{1}{3}}$ egyenlet írja le, ahol r_0 a szektor maximális rádiusza, θ pedig a nyílásszög. A 7. ábra képe egy köbös, két darabból álló szektort [118], a 8. ábra pedig szektoros felvételeket mutat be.

A molekulaszervezet-meghatározás szempontjából lényeges, hogy minél nagyobb szórásszög-intervallumban



7. ábra. Kétlapú r^3 szektor [118]

nyerjünk intenzitásadatokat. Az intenzitáseloszlás külső, nagy szórási szögekhez tartozó része fontos a kötéstávolságok meghatározása, különösen pedig az egymáshoz közel eső atomtávolságok feloldása szempontjából. A nagy vázrezgés miatt az egymástól nagy távolságra levő atomok alkotta atompárok hatása a nagy szórásszögek tartományában már csekély. Az ilyen atompárok atomtávolságainak meghatározásához különösen értékes a kisszögű tartomány. A szórásszögtartomány kiterjesztését és egyúttal a parallel méréseket rendszerint különböző fűvóka-fotolemez távolságok, ritkábban pedig



8. ábra. A 7. ábrán bemutatott forgószektor, 50 cm-es és 19 cm-es fúvóka—fotolemez távolság és 60 kV-os gyorsítófeszültség alkalmazásával 1-klór-2,5-ditia-foszfolán gőzéről készült diffrakciós kép negatív másolata

különböző gyorsítófeszültségek alkalmazásával valósítják meg.

Az intramolekuláris hőmozgás tanulmányozása szempontjából, de egyes geometriai feladatok megoldásához is fontos az a kérdés, hogy mit is tekinthetünk az elektrondiffrakciós kísérlet hőmérsékletének, vagy más szóval a szóró gáz hőmérsékletének. A vizsgált gőz rezgési hőmérséklete annak a gőzmintának a hőmérséklete, amelynek rezgési állapoteloszlásából az elektrondiffrakcióval meghatározott rezgési amplitúdókkal egyenlő átlagos rezgési amplitúdók adódnak.

Az elektrondiffrakciós kísérlet hőmérsékleteként viszont általában a fúvóka végének a hőmérsékletét szokták megadni. A kettő között rendszerint jó egyezés van. Az összehasonlításra a spektroszkópiai adatokból számított értékek adnak lehetőséget [110].

RYAN és HEDBERG vizsgálatai szerint [42] a rezgési hőmérséklet kialakításában az elektrondiffrakciós kísérlet körülményei közül a fúvókakapillárisban lejátszódó folyamatok a meghatározók. A fúvókán keresztülhaladó gőzben a hőmérséklet-eloszlás a kapilláris geometriájától, az anyag tulajdonságaitól és az áramlás jellegétől, valamint a kapillárisban kialakuló hőmérséklet- és sebességgradienstől függ. A szokásosan használt kísérleti körülmények meglehetősen széles intervallumban a rezgési hőmérséklet a fúvóka hőmérsékletével azonosnak tekinthető.

BASTIANSEN és munkatársai megpróbálták az elektronsugárral találkozó, vagyis a diffrakciós pontban jelenlevő gőz hőmérsékletét kísérleti úton meghatározni [122]. Különböző fúvóka-hőmérsékleteken készítettek elektrondiffrakciós felvételeket brómgőzökről, és az így meghatározott közepes rezgési amplitúdókat összehasonlították a spektroszkópiai adatokból számított értékekkel. Az átlagos rezgési amplitúdó és a hőmérséklet között közvetlen összefüggés van, így kísérletileg

meghatározható a rezgési hőmérséklet. Különösen olyan esetekben van erre lehetőség, amikor az átlagos rezgési amplitúdó erősen hőmérsékletfüggő. A rezgési hőmérséklet meghatározásának egyik kísérletére a szén-szuboxid (C_3O_2) vizsgálatában került sor [123, 124]. Itt a szén-szuboxid-molekula hőmozgása során fellépő „shrinkage”-effektusok (lásd 110. oldal) jelentős hőmérséklet-függését használták ki.

A molekulák geometriájának tanulmányozására irányuló elektrondiffrakciós vizsgálatokban a kísérleti körülményeket igyekeznek úgy megválasztani, hogy a hőmozgás hatását minimalizálják. Erősebb hőmozgás nehezebbé teszi a geometriai paraméterek pontos meghatározását. Ezért célszerű azon a legalacsonyabb hőmérsékleten elkészíteni a felvételeket, amelyen már megfelelően nagy gőznyomás nyerhető. Egyes speciális feladatok megoldásával kapcsolatban, például konformációs egyensúlyok tanulmányozásához, szükség lehet többféle hőmérsékleten is elektronszórási kísérletekre.

A KÍSÉRLETI ELOSZLÁSOK

A molekulaszervezet az elektronszórási képből nyert kísérleti molekuláris intenzitáseloszlás, illetve Fourier-transzformáltja, a kísérleti radiális eloszlás és a különböző feltételezett modellekre kiszámított elméleti eloszlások összehasonlításával határozható meg. Egyszerűbb esetekben már a kísérleti radiális eloszlásról leolvashatók egyes geometriai paraméterek (atomtávolságok és közepes rezgési amplitúdók). A továbbiakban röviden áttekintjük a kísérleti eloszlások előállításának néhány módszerét.

A kísérleti eloszlások előállításának első lépése az elektrondiffrakciós felvételek feketedéseloszlásának meghatározása [125—127]. A felvétel középpontjától x távolságra a feketedés $D(x) = \log(a_0/a_x)$, ahol a_0 az

exponálatlan lemez fényáteresztése, a_x pedig az x -szel jellemzett helyhez tartozó áteresztés. Az elektron-diffrakciós kép körszimmetrikus. Az emulzióhibák, a szemcsézettség, az esetleges árnyékok hatásának kiegyenlítésére a fotolemezeket a fotometrálas során az elektrondiffrakciós kép középpontja körül forgatják vagy oszeillálják. A korszerű mérésekben a feketedés-adatokhoz integráló digitális voltméteren keresztül jutnak, ami lehetővé teszi, hogy az adatokat közvetlenül számítógépre vigyék.

A fotolemez adott pontjához tartozó feketedés az elektronintenzitás és az expozíciós idő közelítőleg lineáris függvénye. A linearitás rendszerint csak egy viszonylag kis intervallumban teljesül szigorúan, mégpedig a kis feketedésértékek tartományában. Sötétebb felvételek értékeléséhez a feketedés-intenzitás konvertálásból empirikusan meghatározott korrekció $[\beta(D)]$ alkalmazására van szükség [82, 128]. Figyelembe kell vennünk továbbá, hogy a sík fotolemeznek adott ϑ szórásszög értékhez tartozó intenzitása $\cos^3 \vartheta$ -szor gyengébb, mint a megfelelő fűvóka-fotolemez távolsághoz tartozó gömbfelületen az ugyanahhoz a szórásszöghöz tartozó intenzitás. Egyes kiértékelési módszerekben szükség van még az $\alpha(\vartheta)$ szektorfüggvény pontos ismeretére és figyelembevételére. A szektorral készített felvétel $D(\vartheta)$ feketedés-eloszlása és a valóságos $I(\vartheta)$ intenzitás között az

$$I(\vartheta) = D(\vartheta) \frac{\beta(D) \alpha(\vartheta)}{\cos^3 \vartheta}$$

összefüggés adja meg a kapcsolatot.

A teljes kísérleti intenzitás a szórási elméletnek megfelelően két tag összegeként írható fel (az E a felső indexben jelzi itt és a későbbiekben is, hogy kísérleti mennyiségekről van szó):

$$I_t^E(s) = I_m^E(s) + I_b^E(s), \quad (42)$$

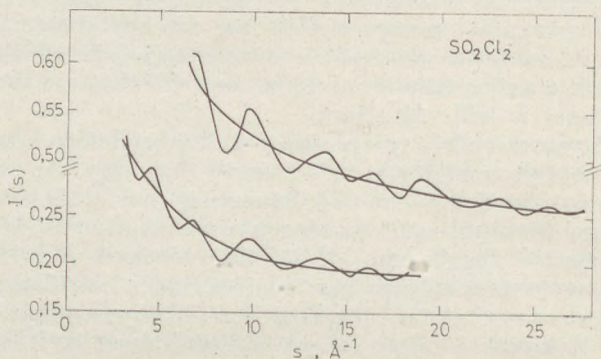
ahol $I_m^E(s)$ a kísérleti molekuláris intenzitás, amely a molekula szerkezetére vonatkozó információt tartalmazza, $I_b^E(s)$ pedig az úgynevezett kísérleti háttér, amely az $I_a^E(s)$ atomi szórásán kívül tartalmazza még az elektronszórási kísérlet körülményeitől függő úgynevezett idegen szórás is (például a diafragmák szórását). A szerkezetvizsgálat szempontjából az értékes információt jelentő kísérleti molekuláris intenzitáseloszlás előállításához a teljes kísérleti intenzitáseloszlásból a kísérleti háttérrel le kell választani.

Az atomi szórás tulajdonságainak megfelelően a kísérleti háttér rendszerint egy „sima” függvény. Az atomi szórás a rendelkezésre álló elméletnek megfelelő pontossággal kiszámítható. Az idegen szórás a kísérleti körülményektől függő, nem jól definiált tényező. A kísérleti háttérrel első változatban rendszerint e körülmények figyelembevételével, meglehetősen önkényesen rajzolják be. A kísérleti háttér sorozatos közelítéssel javítható a szerkezetanalízis során. A háttérmódosítások a kapott szerkezeti paramétereket rendszerint alig észrevehetően befolyásolják. A háttérmódosítás hatását azonban célszerű mindig figyelemmel kísérni. Végeztek olyan vizsgálatot is, amelyben független háttérberajzolásokkal viték végig a szerkezetanalízist [129].

A kísérleti háttér általában grafikusan határozható meg. A teljes kísérleti intenzitáseloszlás menetét követve az oszcillációkon keresztül sima vonalat rajzolunk be (lásd pl. a 9. ábrát). Kiegészítő feltételként figyelembe vehetjük néhány legvalószínűbbnek feltételezett molekulamodellre kiszámított elméleti molekuláris intenzitáseloszlás ún. zéruspontjainak helyzetét. A zéruspontok alkalmazása természetesen feltételezi, hogy már eleve rendelkezünk bizonyos előismeretekkel a molekula szerkezetére vonatkozóan.

A háttérfüggvény simaságának kritériumát egyes esetekben közvetlenül is alkalmazzák a szerkezetmeghatá-

rozásban. A teljes kísérleti intenzitáseloszlás és a vizsgált molekulamodellekre számított elméleti molekuláris intenzitáseloszlások felhasználásával azt a modellt fogadják el a molekula szerkezetéül, amelynek a legsimább háttérintenzitás felel meg [131].

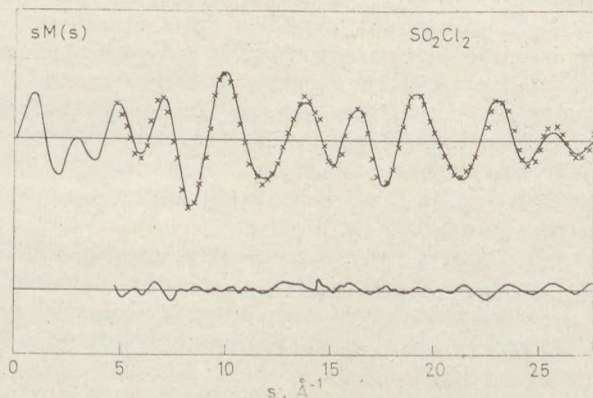


9. ábra. Kísérleti intenzitáseloszlások és háttérberajzolás a szulfuril-klorid esetében [130]

A kísérleti háttérintenzitásnak a kísérleti teljes intenzitástól történő leválasztása után a további számításokban és összehasonlításokban vagy az $I_m(s)$ molekuláris intenzitás, vagy pedig az $M(s) = I_m(s)/I_b(s)$ ún. redukált molekuláris intenzitást alkalmazzák.* Az $M(s)$ -függvény alkalmazásának előnye, hogy bizonyos hibák kioltódnak. A két módszer között azonban nincs elvi

* BARTELL szerint [120] ebből a szempontból az elektron-diffrakciós kutatócsoportokat két nagy iskolára lehet osztani. A kelet-amerikai—kelet-európai—japán iskola a redukált molekuláris intenzitást, a nyugat-amerikai—nyugat-európai iskola pedig lényegében magát a molekuláris intenzitást alkalmazza. Ez a felosztás azonban csak nagy vonalakban jellemző.

különbség, a fontos csak az, hogy a szerkezetanalízis során egymással ekvivalens jelentésű kísérleti és elméleti eloszlásokat hasonlítsunk össze. A 10. ábrán a szulfuril-klorid molekuláris intenzitáseloszlásai [132] [pontosabban az $M(s)$ -értékek s -szeresei] láthatók.



10. ábra. A szulfuril-klorid molekuláris intenzitásai
x: a kísérleti, a folytonos vonal az elméleti és a különbséggörbe [132]

Egyes kutatóhelyek nagy jelentőséget tulajdonítanak az ún. feloldási indexnek („index of resolution”), amelyet $I_m^E(s)/I_b^E(s)$ és $I_m^T(s)/I_a^T(s)$ arányával (k) definiálnak [133] (neve sajnos nem nagyon utal jelentésére). Az előző kifejezésben és ezután is a T index elméleti mennyiségre utal. Ideális kísérleti körülmények és helyes elméleti modell esetén k 1-hez közel áll, és s -től független. Ha k valamivel kisebb, mint 1 (még elfogadott esetekben is ez az eltérés jónéhány százaléknyi lehet), akkor rendszerint a kísérleti körülményekben, legtöbbször a megnövekedett háttérintenzitásban lehet keresni az okot. 1-nél nagyobb k az elméleti szórási függ-

vények tökéletlenségére utalhat, bár hasonló eltérést okozhat a legkisebb négyzetes finomításban a k menynység és egyes közepes rezgési amplitúdók közötti erős korreláció is [134].

A redukált kísérleti molekuláris intenzitáseloszlásból viszonylag csekély korrekcióval előállítható a csak az atommagok szórásának megfelelő intenzitáseloszlás. Ez pedig nagymértékben egyszerűsíti a Fourier-transzformációval nyert radiális eloszlás értelmezését. Az $M(s)$ -függvénynek is megvan azonban az a nagy hátránya, hogy egyszerű analitikai kifejezéssel nem állítható elő. Tartalmazza a csak a magok elektronszórásától származó intenzitáson kívül az elektronok elektronszórásának megfelelő intenzitást is.

A csak a magok elektronszórásának megfelelő molekuláris intenzitás előállításához a redukált molekuláris intenzitás alkalmasan például a következő alakban írható fel (lényegében követve a [133]-ban ajánlott módszert):

$$M(s) = \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N c_{ij} \mu_{ij}(s) \int_0^{\infty} P_{ij}(r) \frac{\sin sr}{sr} dr,$$

ahol $c_{ij} = Z_i Z_j / \sum_{i=1}^N (Z_i^2 + Z_i)$, és

$$\mu_{ij}(s) = \frac{|f_i(s)| |f_j(s)| \cos [\eta_i(s) - \eta_j(s)]}{c_{ij} \sum_{i=1}^N \{|f_i(s)|^2 + S_i\}}.$$

Olyan esetekben, amikor a vizsgált molekula egymáshoz közeli rendszámú atomokat tartalmaz, és a $\mu_{ij}(s)$ -függvénynek az egységtől való eltérése nem jelentős, kielé-

gítónek találták a következő korrekció alkalmazását:

$$M^E(s) - \Delta M_c^T(s) = M_c^E(s).$$

Itt $M_c^E(s)$ a csak a magok hatásának megfelelő redukált kísérleti molekuláris intenzitás, és

$$\Delta M_c^T(s) = M^T(s) - M_c^T(s).$$

Az elméleti $M_c^T(s)$ -függvény az ugyancsak elméleti $M^T(s)$ -től annyiban különbözik, hogy az előbbiben $\mu_{ij}(s) = 1$.

Ha a molekulát felépítő atomok rendszáma között nagy eltérések is előfordulnak, akkor $\Delta M_c(s)$ már jóval jelentősebb mennyiség, és az előbbi módszer rendszerint már nem kielégítő. A tapasztalat ugyanis az volt, hogy a $\Delta M_c(s)$ kiszámításához feltételezett szerkezet befolyásolta a kiszámított eloszlásokat. Ilyen esetekben jobb közelítést érhetünk el, ha a molekuláris intenzitást a következő kifejezéssel adjuk meg [135]:

$$M_N(s) = \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N c_{ij} N_{ij}(s) \int_0^{\infty} P_{ij}(r) \frac{\sin sr}{sr} dr,$$

és itt $\mu_{ij}(s)$ helyett a következő kifejezéssel megadott $N_{ij}(s)$ -függvény szerepel:

$$N_{ij}(s) = a_{ij} + b_{ij} \exp(-\beta_{ij}s^2).$$

Az $N_{ij}(s)$ -függvényben az együtthatókat úgy választják meg, hogy a szükséges szórásszög-intervallumban az $N_{ij}(s)$ minél jobban illeszkedjék a $\mu_{ij}(s)$ -függvényhez. Ebben az esetben azután a következő korrekciót alkalmazzák:

$$M^E(s) - \Delta M_N^T(s) = M_N^E(s),$$

ahol $\Delta M_N^T(s) = M^T(s) - M_N^T(s)$. A $\Delta M_N^T(s)$ korrekció sokkal kisebb, mint $\Delta M_c^T(s)$, és a felhasznált szerkezeti paraméterekre nem érzékeny. Ugyanakkor az $M_N(s)$ -nek megfelelő $f_N(r)$ radiális eloszlás pontosan ugyanolyan alakú analitikai kifejezéssel adható meg, mint az $M_c(s)$ eloszlásnak megfelelő $f_c(r)$ radiális eloszlás.

Az előbbi módszer igen előnyösen alkalmazható a radiális eloszláson alapuló szerkezetanalízisben, amikor csak a magok hatását vesszük figyelembe. Ilyenkor a radiális eloszlás egyszerű analitikai kifejezés segítségével számítható ki. Általában azonban a molekuláris intenzitásnak azt a formáját alkalmazzák, amely nemcsak a magok hatásától származik. Ebben az esetben a radiális eloszlást a molekuláris intenzitásból Fourier-transzformációval állítjuk elő a már említett (44. oldal) $\exp(-as^2)$ csillapító tényező alkalmazásával. Ez olyan hatást kelt, mintha a rezgési amplitúdók a valóságosnál nagyobbak lennének, ami ugyanazt jelenti, mintha magasabb lenne a kísérleti hőmérséklet, és ezért a szórási kép már kisebb szórási szögeknél elhalna. Ezért is nevezik ezt mesterséges hőmérsékleti tényezőnek. Ennek megfelelően a kísérleti radiális eloszlás:

$$f^E(r) = \int_0^{s_{\max}} s M^E(s) \exp(-as^2) \sin(sr) ds \quad (43)$$

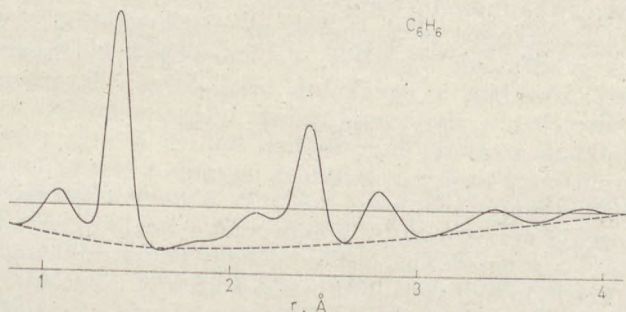
kiszámításához a értékét úgy választják meg, hogy

$$\int_{s_{\min}}^{\infty} s M^E(s) \exp(-as^2) \sin(sr) ds$$

elhanyagolhatóan kicsi legyen [81—83].

További problémát okoz azonban, hogy a kísérleti adatok nem $s = 0$, hanem valamilyen ennél nagyobb $s_{\min}$ -értéktől kezdve állnak rendelkezésre. Ez azt okozza, hogy a (43) kifejezésnek megfelelően előállított eloszlás

tekintélyes része a negatív tartományba kerül. Kétféle módszert alkalmaznak ennek a problémának a megoldására. Az egyiknek a lényege az, hogy egy burkoló görbét rajzolnak be (vö. 11. ábra). Ezzel helyettesítik azt az alapvonalat, amit akkor kellett volna kapni, ha az adatok $s = 0$ -tól álltak volna rendelkezésre. A másik,



11. ábra. A benzol kísérleti radiális eloszlása és a burkológörbe [46]

gyakrabban alkalmazott megoldásban a $0 \leq s \leq s_{\min}$ intervallumban hiányzó $M^E(s)$ adatokat feltételezett modellre számított elméleti értékekkel pótolják [81—83], és akkor a radiális eloszlást a következő összeg adja meg:

$$f(r) = \int_0^{s_{\min}} s M^T(s) \exp(-as^2) \sin(sr) ds + \\ + \int_{s_{\min}}^{s_{\max}} s M^E(s) \exp(-as^2) \sin(sr) ds.$$

Ha a szerkezeti paramétereket a kísérleti radiális eloszlás alapján határozzák meg, akkor fontos annak a vizsgálata, hogy a kapott értékek függnek-e annak a modellnek a megválasztásától, amelyet az említett pót-

láshoz használtak. Olyan extrapolációkat is megvizsgáltak, amikor az alkalmazott modell a valóságostól viszonylag durván eltérő paramétereket tartalmazott. Azt találták [136], hogy még ilyen modell felhasználása is a kísérleti bizonytalanság mellett elhanyagolható hibát okozott. Az extrapoláció hatását azonban a konkrét vizsgálatban mindig újra kell tanulmányozni, különösen olyan szerkezeti paraméterek meghatározásánál, amelyek a kisszögű adatokra érzékenyebbek. A kisszögű rész elsősorban a molekulák belső forgási formáinak, és általában a nagy amplitúdójú intramolekuláris mozgásoknak a tanulmányozásában fontos. A nagy rezgési amplitúdójú atompárok hatása ugyanis a szórási képen, éppen a nagy csillapodás miatt, csak nagyon kis szórás-szögekreig érvényesül. A konformációs analízisben tehát különösen ügyelnünk kell arra, hogy az extrapolációval ne kerüljön be hamis információ a kísérleti adatok közé. Az extrapolációhoz felhasználhatjuk még az előzőleg extrapoláció nélkül előállított kísérleti radiális eloszlás inverz Fourier-transzformációjával nyert kisszögű molekuláris intenzitásadatokat:

$$M(s) = \frac{2}{\pi s} \exp(+as^2) \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} f^E(r) \sin(sr) dr.$$

Természetesen a szerkezetanalízis során az extrapolációhoz felhasznált modell fokozatosan javítható.

A csak az atommagok elektronszórásának megfelelő radiális eloszlás minden r -nél pozitív. Általában azonban az atommag-elektronburok kölcsönhatásokat is tartalmazó $f(r)$ -görbén olyan tartományok is előfordulnak, amelyekhez negatív függvényértékek tartoznak. Gyakorlati szempontból azonban a szerkezetanalízisben nincs jelentősége annak, hogy az $f(r)$ -függvény értékei egyes tartományokban negatívak. Ez ugyanis, amint láttuk, az alkalmazott elektronszórási függvények tulaj-

donságaitól függően fordulhat elő. Arra kell csupán ügyelni, hogy a kísérleti és elméleti radiális eloszlások összehasonlításakor egyforma feltételeknek megfelelően előállított eloszlások szerepeljenek. Az előbbieknél megfelelően negatív függvényértékek az ún. nemszerkezeti tartományban is előfordulhatnak, vagyis az $r = 0$ és az első atomtávolság közötti szakaszon. Hullámok megjelenése azonban ebben az intervallumban rendszerint annak a jele, hogy a kísérleti háttér még javításra szorul.

A SZERKEZETANALÍZIS

A molekulák elektronszórására vonatkozó elmélettel összhangban a kísérleti molekuláris intenzitáseloszlás csillapodó szinuszoidok szuperpozíciójával állítható elő. Az egyes szinuszoidok periódusát az atomtávolságok, csillapodásukat pedig a közepes rezgési amplitúdók határozzák meg. A kétatomos molekula atomtávolsága a molekuláris intenzitás periódusából közvetlenül kiszámítható. A több atomos molekula szerkezetére vonatkozóan azonban a molekuláris intenzitásból nem nyerhető közvetlen információ, bár bizonyos jellegzetességekre ennek alakjából is következtetni lehet. Így például a molekuláris intenzitás gyors csillapodása jelentős intramolekuláris mozgásra utal.

Érdekes speciális eset az, amikor a molekuláris intenzitás bizonyos s -értéknél elhal, majd (fázisváltással) újra erősödik. Az ilyen ún. „nullázás” kétféle jelenségtől származhat:

1. A molekulát felépítő atomok közül legalább kettőnek jelentősen eltérő rendszáma van. Az ilyen atompár elektronszórási függvényében a $\cos [\eta_i(s) - \eta_j(s)]$ tényező már viszonylag kis s -értéknél zérussá válik. Ennek tipikus esete figyelhető meg például az ozmium-tetroxid molekuláris intenzitásán (12a ábra) [137].

2. A molekulában két egymáshoz közel eső, azonos típusú, azonos számban előforduló és azonos rezgési amplitúdójú r_1 és r_2 atomtávolság van. Az ezeknek megfelelő intenzitás ugyanis az

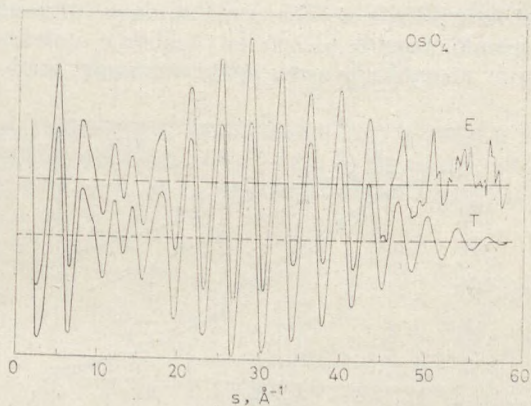
$$\left[\frac{1}{r_1} \sin(sr_1) + \frac{1}{r_2} \sin(sr_2) \right]$$

tényezővel arányos, melyet közelítőleg a következőképpen is felírhatunk:

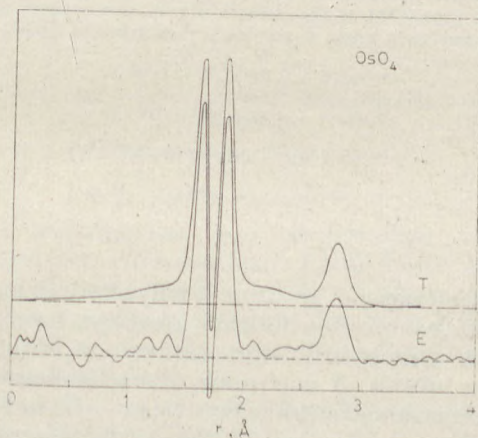
$$\frac{2}{r_1 + r_2} \sin\left(s \frac{r_1 + r_2}{2}\right) \cos\left(s \frac{r_1 - r_2}{2}\right).$$

A „nullázás” $s(r_1 - r_2)/2 = \pi/2$ esetében következik be. Ha például $r_1 - r_2 = 0,2 \text{ \AA}$, akkor az előbbi feltételnek az $s = 15,7 \text{ \AA}^{-1}$ érték felel meg. Megfigyelhetővé persze csak akkor válik a „nullázás”, ha a jelenség az elektron-szórásban megfelelően nagy súllyal részt vevő atompárokkal kapcsolatos. Az előbbiekkal összhangban a nagy rendszámkülönbségű atompárnak megfelelő maximum a radiális eloszláson felhasad, úgy mintha nem egy, hanem két atomtávolsághoz tartozna (12b ábra). Mivel a koszinuszos tényező hatása a „nullázási” pontot megelőzően csillapító jellegű, azután pedig éppen ellenkezőleg, erősítő, az egymáshoz közel eső atomtávolságok feloldásában különösen fontos a nagy szórásszögekhez tartozó intenzitáseloszlás ismerete. A jelentékeny koszinuszos tényező csillapító hatása a rezgési amplitúdó meghatározását is zavarja. Ezt a 13. ábra illusztrálja néhány, a $\cos[\eta_i(s) - \eta_j(s)] \exp\left(-\frac{1}{2} l_{ij}^2 s^2\right)$ kifejezésre

kiszámított függvény bemutatásával. Ezek jóval kevésbé érzékenyek a rezgési amplitúdó megváltozására abban az esetben, amikor az ij atompár például W és O, mint amikor az atompár azonos atomokból áll [$\cos(\Delta\eta) \equiv 1$] [138].

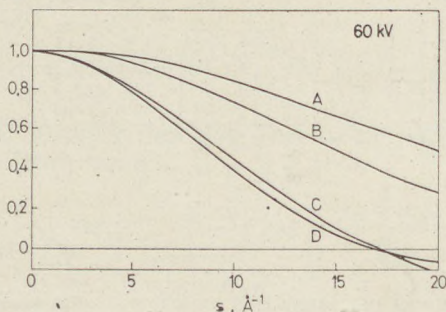


12a ábra. Az OsO_4 kísérleti (E) és elméleti (T) molekuláris intenzitáseloszlása [137]



12b ábra. Az OsO_4 kísérleti (E) és elméleti (T) radiális eloszlása ($a = 0,0009 \text{ Å}^2$) [137]

A kísérleti radiális eloszlás a molekuláris intenzitásnál sokkal szemléletesebb, hiszen lényegében a molekulában előforduló atomtávolságok spektrumának felel meg.



13. ábra. A $\cos(\Delta\eta) \exp\left(-\frac{1}{2}l^2s^2\right)$ tényező két különböző rezgési amplitúdó esetében, azonos rendszámú atomokból álló atompárra [$\cos(\Delta\eta) \equiv 1$], illetve olyan atompárra számítva, amelynek nagy a rendszámkülönbsége [138]

$$A \quad \exp\left(-\frac{1}{2}l_1^2s^2\right), \quad l_1 = 0,06 \text{ Å}$$

$$B \quad \exp\left(-\frac{1}{2}l_2^2s^2\right), \quad l_2 = 0,08 \text{ Å}$$

$$C \quad \cos[\eta_W(s) - \eta_O(s)] \exp\left(-\frac{1}{2}l_1^2s^2\right)$$

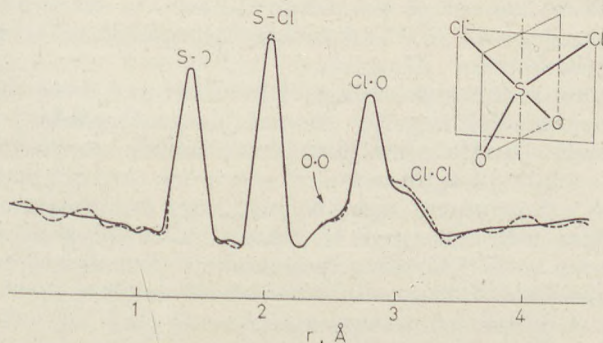
$$D \quad \cos[\eta_W(s) - \eta_O(s)] \exp\left(-\frac{1}{2}l_2^2s^2\right)$$

A radiális eloszlásból az atomok helyzetére és mozgására vonatkozóan közvetlen információkat nyerhetünk. Adott maximum helyzetének leolvasásával az atomtávolság értékéhez jutunk. A maximum félértékszélessége pedig a (38) kifejezésnek megfelelően $2\{(4a + l^2) \ln 2\}^{1/2}$, tehát az atompár rezgési amplitúdójára ad felvilágosítást. Ha a félértékszélesség megállapítása nehézségbe ütközik, akkor a szóban forgó maximum néhány pontpárjának

segítségével az ugyancsak a (38) összefüggésből származó

$$l_{ij} = \{[(\Delta n)^2 - (\Delta m)^2]/2 \ln(f_m/f_n) - \dots\} \quad (44)$$

kifejezés segítségével számíthatjuk ki a rezgési amplitúdó értékét, ahol $\Delta m = r_m - r_{ij}$, és $\Delta n = r_n - r_{ij}$, f_n és f_m pedig az $r = r_n$ és r_m helyhez tartozó függvényérték.



14. ábra. A szulfuril-klorid radiális eloszlásai és a molekula-modell

kísérleti - - - és elméleti —

Az egyes maximumok hozzárendelésében az egyéb kémiai-szerkezeti előismeretekeken kívül fontos támpont, hogy a radiális eloszláson a maximum alatti terület az $n_{ij}Z_iZ_j/r_{ij}$ mennyiséggel arányos. Itt n_{ij} azt fejezi ki, hogy a Z_i és Z_j rendszámú atom által alkotott r_{ij} atomtávolság hányszor fordul elő.

A radiális eloszlás maximumainak hozzárendelésére a példaként már szerepelt szulfuril-klorid radiális eloszlását mutatjuk be a 14. ábrán. A megfigyelhető három jelentős maximum közül az első (1,41 Å-nél) az S—O

kötéstávolsághoz, a második (2,01 Å-nél) pedig az S—Cl kötéstávolsághoz rendelhető. Az $r = 2,25 - 3,40$ Å intervallumban egy összetett maximum található, amely az O . . . O, Cl . . . O és Cl . . . Cl atomtávolságnak megfelelő maximumokat tartalmazza (a 14. ábra a molekulamodellt is bemutatja). Ez utóbbi három atomtávolság közül az elektronszórás szempontjából az $r(\text{Cl} \dots \text{O})$ a legnagyobb súlyú, és ehhez rendelhetjük a 2,78 Å-nél jelentkező csúcsot. A bal oldali váll az O . . . O, a jobb oldali pedig a Cl . . . Cl távolságnak megfelelő maximumot jelzi.

Sajnos, a legegyszerűbb molekuláktól és a bonyolultabb molekulák egy-egy atomtávolságától eltekintve, a radiális eloszláson megjelenő maximumok rendszerint több atomtávolságtól származó maximum összegét jelentik. Kvalitatively azt mondhatjuk, hogy két maximum feloldása már nehézségekbe ütközik, ha a súlypontjaik helyzete közötti távolság összemérhető félértékszélességük összegével, vagy annál kisebb. Ilyenkor előfordul, hogy a közel eső atomtávolságoknak csak súlyozott középértékét sikerül megbízhatóan meghatározni. Közel eső atomtávolságok feloldásához a mesterséges hőmérsékleti tényezőben célszerű az $a = 0$ értéket alkalmazni, vagy akár helyette egy $\exp[-\alpha(s_{\max} - s)]$ alakú (α alkalmasan megválasztott konstans) ún. anticsillapító tényezőt használni, mert ez a nagy szórásszögekhez tartozó intenzitásoknál nagyobb súlyokat ad. Az összetett maximumok feloldásában a spektroszkópiai adatokból számított közepes rezgési amplitúdók ismerete nagy segítséget nyújt [110].

Amint később még látni fogjuk, a radiális eloszlás hasznos lehet nagy amplitúdójú mozgások, forgási izoméria, továbbá az anharmonicitás és más jelenségek közvetlen detektálásában. Azt is meg kell azonban jegyezni a radiális eloszlással kapcsolatban, hogy az nem közvetlenül mért mennyiség, és előállításához esetenként

még a szerkezetre vonatkozó bizonyos elképzeléseket is felhasználnak.

A teljes szerkezet közvetlenül a kísérleti eloszlásokból csak a legegyszerűbb molekulák esetében deríthető fel. Bonyolultabb molekulák vizsgálatában, különösen korábban, szívesen alkalmaztak különféle ún. korrelációs módszereket. Ezek lényege abban foglalható össze, hogy az egyes paraméterek változásának hatását vizsgálták a kísérleti és elméleti eloszlások egyezésére. A korrelációs módszerek alkalmazásánál különösen a radiális eloszlások bizonyultak hasznosnak szemléletességük folytán. Még a korszerű vizsgálatokban is fontosak ezek a próbálgatásos módszerek, főleg olyan esetekben, amikor a molekula szerkezetéről csak kevés előismertünk van.

A szerkezeti paraméterek végső finomítására a legkisebb négyzetes illesztést alkalmazzák [139], rendszerint a molekuláris intenzitásokat [99, 100, 139, 140], ritkábban pedig a radiális eloszlásokat [141, 142] felhasználva. Az AsF_3 és az AsF_5 vizsgálata példa arra a ritka esetre, amikor a szerkezetanalízist mind a molekuláris intenzitáson, mind pedig a radiális eloszláson alapuló legkisebb négyzetes finomítással is elvégezték [143].

A molekuláris intenzitáson alapuló legkisebb négyzetes finomítás néhány fontos elemének áttekintéséhez írjuk fel a redukált molekuláris intenzitást a (40) kifejezésnek megfelelő következő alakban:

$$M(s) = k \sum_{i=1}^K \frac{g_i}{r_i} \exp \left(-\frac{1}{2} l_i^2 s^2 \right) \sin [s(r_i - \alpha_i s^2)], \quad (45)$$

ahol k a kísérleti és az elméleti eloszlás közötti arányossági tényező, másnéven skálafaktor, K a nemekvivalens atomtávolságok száma, g_i tartalmazza az i -edik atompárnak megfelelő elektronszórási függvényt és az i -edik távolság multiplicitását, r_i az i -edik atomtávolság, l_i és

κ_i pedig az i -edik atomtávolsághoz tartozó közepes rezgési amplitúdó és aszimmetriakonstants. A g_i -függvényeket ismertnek feltételezve, a keresett mennyiségek az r_i , l_i és κ_i paraméterek, valamint a k tényező.

Az $M^T(s)$ -függvény m számú paramétertől függ, amelyeknek ismert kiindulási értéke $p_1^0, p_2^0, \dots, p_m^0$. A mérési pontok száma n . $M^E(s)$ a kísérletben meghatározott intenzitáseloszlás. Defináljuk még a következő mennyiségeket:

$$\Delta_k(s_k, p_1, p_2, \dots, p_m) = M_k^E(s_k) - M_k^T(s_k, p_1, p_2, \dots, p_m) \\ k = 1, 2, \dots, n$$

$$N_k = \Delta_k(s_k, p_1^0, p_2^0, \dots, p_m^0)$$

és

$$V_k = \Delta_k(s_k, p_1^0 + \delta p_1, p_2^0 + \delta p_2, \dots, p_m^0 + \delta p_m).$$

A feladat azoknak a paramétereknek a meghatározása, amelyeknél a

$$\sum_{k=1}^n W_k V_k^2 \quad (46)$$

mennyiségnek minimuma van. Itt W_k egy diagonális súlymátrix eleme. A megoldáshoz a

$$\mathbf{BP} = \mathbf{Y}$$

normálegyenletek megoldásával jutunk, ahol a $\mathbf{P}$ mátrix elemei δp_i . $\mathbf{B}$ és $\mathbf{Y}$ elemei pedig a következők:

$$B_{ij} = \sum_{k=1}^n W_k \left(\frac{\partial M_k^T}{\partial p_i} \right)^0 \left(\frac{\partial M_k^T}{\partial p_j} \right)^0$$

$$Y_i = \sum_{k=1}^n W_k N_k \left(\frac{\partial M_k^T}{\partial p_i} \right)^0.$$

Az előbbi kifejezések tartalmazzák a független paraméterek szerinti deriváltakat. Ezek között a következő típusok fordulnak elő:

$$\left(\frac{\partial M^T(s)}{\partial r_i} \right)_{s=s_k}, \quad \left(\frac{\partial M^T(s)}{\partial l_i} \right)_{s=s_k}, \quad \left(\frac{\partial M^T(s)}{\partial \kappa_i} \right)_{s=s_k} \quad \text{és}$$

$$\left(\frac{\partial M^T(s)}{\partial k} \right)_{s=s_k}.$$

Itt a távolságparaméterek szerinti deriválás okozhat problémát, mivel figyelembe kell venni a $K - I$ számú függő, vagyis a független paraméterek által meghatározott $d_k [= d_k(r_1, r_2, \dots, r_I)]$ távolság megváltozását a geometriát meghatározó I számú távolság függvényében. A molekuláris intenzitáseloszlás felírható mint a kétféle távolságtípushoz tartozó eloszlások összege:

$$M^T = \sum_{i=1}^I M_i^T(\bar{r}) + \sum_{k=I+1}^K M_k^T(\bar{d}),$$

ahol K az előforduló összes különböző atomtávolságok száma, az $\bar{r}$ vektor jelöli a független távolságok összességét, a $\bar{d}$ vektor pedig a függő távolságokét, és

$$\frac{\partial M^T}{\partial r_i} = \frac{\partial M_i^T(\bar{r})}{\partial r_i} + \sum_{k=I+1}^K \left(\frac{\partial M_k^T(\bar{d})}{\partial d_k} \right) \left(\frac{\partial d_k}{\partial r_i} \right).$$

A $\partial d_k / \partial r_i$ mennyiségek számítása explicit kifejezésekből már egyszerűbb molekula esetében is viszonylag bonyolult lehet. Elvégezhető azonban numerikusan is a

$$\frac{\partial d_k}{\partial r_i} = \lim_{\delta r_i \rightarrow 0} \left[\frac{d_k(r_i + \delta r_i, \dots) - d_k(r_i)}{\delta r_i} \right]$$

kifejezés segítségével.

Független paraméterként bizonyos távolságok helyett esetenként valamilyen v_i szöget (kötésszöget vagy for-

gási szöget) is választhatunk, és akkor

$$\frac{\partial M^T}{\partial v_i} = \sum_{k=1+1}^K \left(\frac{\partial M_k^T(d)}{\partial d_k} \right) \left(\frac{\partial d_k}{\partial v_i} \right).$$

A meghatározott paraméterek $\sigma_{LN}(p_i)$ szórását és a paraméterek közötti $\varrho(p_i p_j)$ korrelációt a következő összefüggések fejezik ki [139, 140]:

$$\sigma_{LN}(p_i) = \left(\frac{\sum_{k=1}^n W_k \Delta_k^2}{n - m} \right)^{\frac{1}{2}} (B_{ii}^{-1})^{\frac{1}{2}} \quad (48)$$

$$\varrho(p_i p_j) = \frac{\sum_{k=1}^n W_k \Delta_k^2}{n - m} [\sigma_{LN}(p_i) \sigma_{LN}(p_j)]^{-1} (B_{ij}^{-1}). \quad (49)$$

A p_i és p_j paraméterek között erős a korreláció, ha $|\varrho(p_i p_j)|$ 1-hez közeli érték, míg p_i és p_j között nincs korreláció, ha $\varrho(p_i p_j) = 0$.

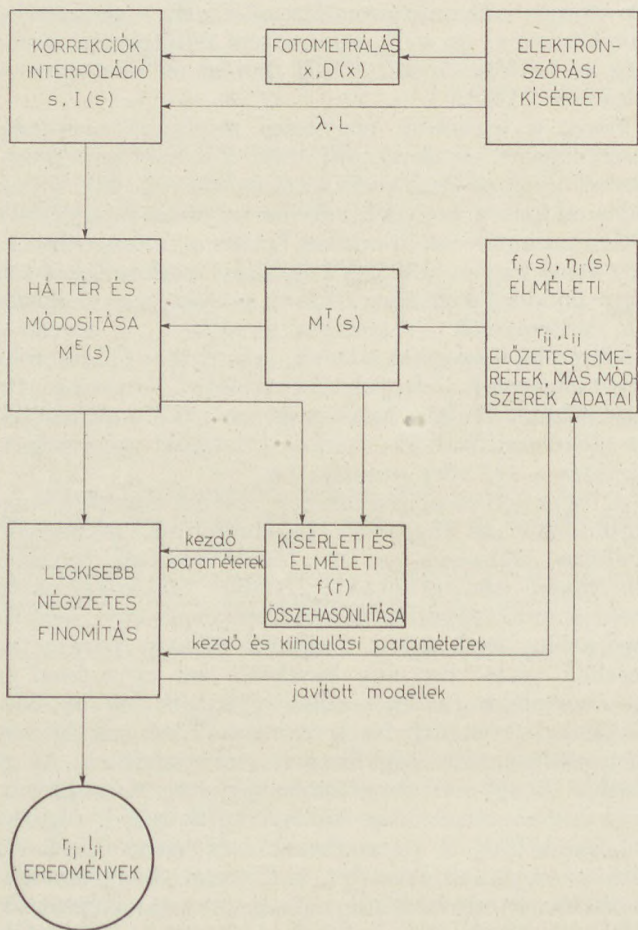
A független geometriai paraméterek megválasztásával kapcsolatban még megjegyezzük a következőt. Az N atomos molekulában $\frac{1}{2}N(N - 1)$ atomtávolság fordul

elő, és az N atomos nemlineáris molekula geometriájának leírására $3N - 6$ geometriai paraméter szükséges. A molekulaszimmetria ismeretében azonban a független geometriai paraméterek száma rendszerint jóval kisebb, mint $3N - 6$. A független paramétereket többféleképpen is kiválaszthatjuk, de rendszerint célszerű ide sorolni a különböző kötéshosszakat, egyes kötésszögeket és forgási szögeket. Az ötatomos szulfuril-klorid-molekulában például a C_{2v} szimmetria feltételezésével a geometriát négy paraméter határozza meg. Ezek egyik megválasztása lehet a következő: $r(\text{S—O})$, $r(\text{S—Cl})$, $\angle \text{Cl—S—Cl}$ és $\angle \text{O—S—O}$. Ugyancsak négy paraméter elegendő a

26 atomos adamantánmolekula ($C_{10}H_{16}$) geometriájának leírására, ha a T_d szimmetria feltételezése mellett még a kétféle típusú C—H kötést is ekvivalensnek tekintjük [144].

Mivel a legkisebb négyzetes módszert nemlineáris összefüggésre alkalmazzuk, mind a molekuláris intenzitáson, mind pedig a radiális eloszláson alapuló felhasználásnál fontos, hogy a kiindulási szerkezet, vagyis a független paraméterek kiindulási értéke a valósághoz már elég közel legyen [139]. A kiindulási szerkezeteket tehát nagy gonddal kell összeállítani az összes rendelkezésre álló információk — kísérleti eloszlások, a korrelációs módszerekkel szerzett adatok, más fizikai módszerekkel nyert ismeretek — figyelembevételével. Tanácsos a finomítást különféle kiindulási szerkezetekkel megismételni. Az elektrondiffrakciós szerkezetvizsgálat egyszerűsített vázlatát a 15. ábra mutatja be.

A független paraméterek nagy száma esetén (a rezgési amplitúdók is független paraméternek tekintendők) gyakran szükséges az ún. blokkfinomítás módszerét alkalmazni (lásd pl. [144]). Ilyenkor blokkokra osztjuk a variálандó független paramétereket, és egy finomítási sorozatban csak adott blokkba tartozó paraméterek vesznek részt. Egy-egy blokkban az egymással erősen korreláló paramétereket gyűjtjük egybe, és a blokkok között átfedések is vannak, vagyis bizonyos paraméterek több blokkban is szerepelhetnek. Az egymáshoz közel eső atomtávolságok rezgési amplitúdóit gyakran az amplitúdók közötti különbségek rögzítésével finomítjuk. A paraméterek szórásának meghatározásához azonban lehetővé kell tenni, hogy az összes független paraméterek egyidejűleg variálódhassanak a realisabb hibabecslés érdekében. Az elektronszórásban egészen kis relatív súllyal szereplő atomtávolságok rezgési amplitúdóira gyakran rögzített értékeket alkalmazunk a szerkezetanalízis teljes menetében.



15. ábra. Az elektrondiffrakciós szerkezetvizsgálat egyszerűsített vázlata

A független paraméterek közé tartoznak a κ_i aszimmetriakonstansok is. Mivel ezek igen érzékenyek a nagy szórásszögekhez tartozó és rendszerint kevésbé pontosan ismert intenzitásadatokra, meghatározásukra néhány kivételtől (kötések, hidrogénatomot tartalmazó atompárok) eltekintve nincs sok remény. Ilyen esetben is fontos lehet a finomítás megismétlése különböző κ -értékek alkalmazásával az atomtávolságok meghatározása szempontjából, mivel az r_a és κ paraméter között, különösen merev és nehéz atomot tartalmazó kötések esetében, erős korreláció lehet.

A paraméterek közötti korrelációval kapcsolatban még érdemes megjegyezni, hogy a k paraméter az r_a és κ paraméterekkel alig, a rezgési amplitúdókkal viszont erősebben korrelál. A paraméterek közötti korreláció különösen megnehezíti egymáshoz közel eső atomtávolságok r_a és l értékének meghatározását.

A molekuláris intenzitáseloszláson alapuló legkisebb négyzetes finomításban lényegében a folytonos elektron-diffrakciós felvétel n számú pontját választjuk ki és használjuk fel. A mérések szórásának reciproկ értékével arányos súlyok alkalmazása helyett leggyakrabban, az adatok minőségével kapcsolatban szerzett tapasztalatoknak megfelelően, súlyfüggvényeket alkalmazunk. Ilyen súlyfüggvény lehet az egyes mérési pontokhoz rendelt adott érték, vagy például egy $W = \text{konst} \cdot s \cdot \exp(-bs^2)$ alakú függvény, ahol b alkalmasan megválasztott állandó. Mivel rendszerint a legkisebb és legnagyobb szórásszögekhez tartozó intenzitásadatok a legbizonytalanabbak, igen elterjedt a következő súlyok alkalmazása [140]:

$$W = \exp[-W_1(s_1 - s)^2]; \quad s < s_1;$$

$$W = 1,0; \quad s_1 \leq s \leq s_2;$$

$$W = \exp[-W_2(s - s_2)^2]; \quad s > s_2;$$

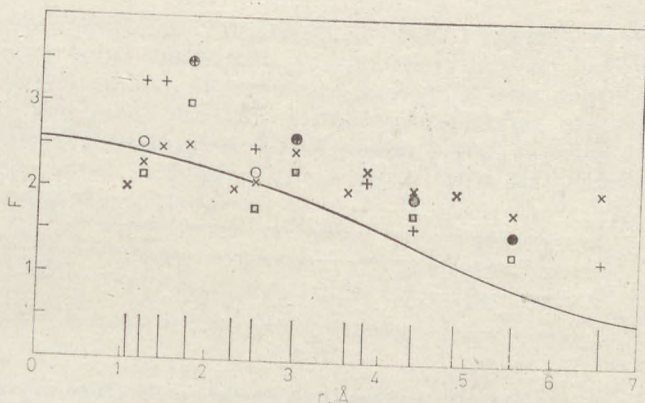
ahol s_1 és s_2 , valamint W_1 és W_2 az alkalmasan megválasztott tartományhatárok, illetve konstansok.

Diagonális súlymátrix alkalmazása feltételezi a mérések közötti korreláció elhanyagolását. Különbféle forrásokból, így például a háttérberajzolásból származóan azonban a mérési pontok között korreláció van. Ennek elhanyagolása valamelyest a paramétereket is módosítja, elsősorban pedig a paraméterekre kapott szórást csökkenti, tehát irreálissá teszi a hibabecslést. A korreláció természetesen csökkenthető a mérések közötti intervallum (Δs) növelésével, ami azonban kísérleti információ elvesztésével jár együtt. A megoldást olyan súlymátrix vagy legalábbis korrekciós eljárás alkalmazása jelenti, amely figyelembe veszi a mérések közötti korreláció hatását [139, 145—148]. A vonatkozó irodalom megjelölésén kívül a probléma érzékeltetésére itt csak a mérési adatok korrelációját figyelembe vevő és figyelmen kívül hagyó súlyozási rendszerek alkalmazásával nyert σ_1 és σ_2 paraméterszórások arányát mutatjuk be a 16. ábrán a bróm-butadiin-molekulában meghatározott atomtávolságok esetében [149]. Látható, hogy a távolságok növekedésével σ_1/σ_2 értéke csökken.

A kísérleti és elméleti eloszlás közötti egyezés mennyiségi jellemzésére például az ún. általánosított súlyozott „ R -tényezőt” alkalmazzák, amely (diagonális súlymátrix esetén) a következő kifejezéssel adható meg [139]:

$$R = \left\{ \frac{\sum_{k=1}^n [M^E(s) - M^T(s)]^2 W_k}{\sum_{k=1}^n [M^E(s)]^2 W_k} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (52)$$

Ezt a tényezőt azonban nem helyes a meghatározott geometria helyességére vonatkozó valamiféle abszolút jellemzésül tekinteni. Az R -tényező ugyanis érzékeny



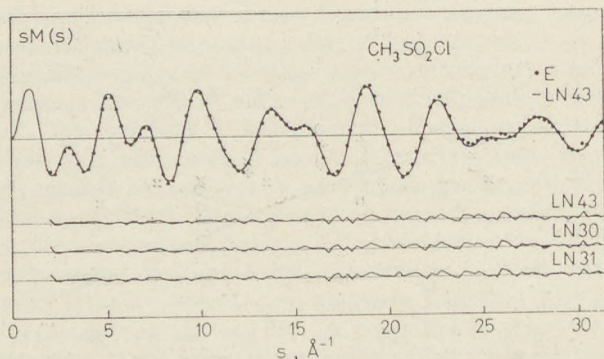
16. ábra. A bróm-butadiin vizsgálatában alkalmazott kétféle (I, II) szerkezetfinomítási eljárásnak (vö. 114. oldal és 11. táblázat) megfelelő $F = \sigma_1/\sigma_2$ értékek, az alábbi jelölések felhasználásával [149]

	I	II
atómtávolság	+	x
rezgési amplitúdó	○	□

A folytonos vonal empirikus összefüggés [146] szerint

lehet az adatfeldolgozás és szerkezetanalízis olyan rész-műveleteire, mint például a háttérberajzolás módosítása, amire egyébként maguk a szerkezeti paraméterek meg lehetőségen érzéketlenek. Úgy is mondhatjuk, hogy míg a például 25%-os R -faktor rendszerint valóban arra utal, hogy a modell javításra szorul, egy jó, például 10% alatti R -faktor még nem feltétlenül jelenti a szerkezet egyértelmű felderítését.

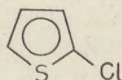
Előfordulhat azonban olyan eset is — és az utóbbi időkben egyre körütekintőbben végzett szerkezetanalízisek eredményeként nem is olyan ritkán —, hogy két vagy több, különböző paramétereket tartalmazó modell alkalmazása azonos vagy majdnem azonos R -faktor



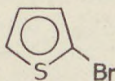
17. ábra. A $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ kísérleti és elméleti molekuláris intenzitáseloszlásai és a különbséggörbék. Az LN43, LN30 és LN31 modellben az O—S—O kötésszög sorrendben $120,8^\circ$, $124,2^\circ$ és $127,5^\circ$

megjelenését eredményezi. Matematikailag ezek bármelyike elfogadható megoldás, amelyekhez a kiindulási szerkezetek megválasztásától függően lehet jutni. Ilyenkor csak más bizonyítékok alapján, például más módszerektől származó kémiai vagy fizikai ismeretek segítségével lehet a modellválasztásban dönteni. Ilyenek hiányában pedig el kell ismerni, hogy a probléma legalábbis egy időre még nem oldható meg egyértelműen. Így például a metán-szulfonil-klorid, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$, molekula-geometriájának elektrondiffrakciós szerkezetanalízise három olyan modellt eredményezett, amelyek elsősorban az O—S—O kötésszög és néhány rezgési amplitúdó értékében különböznek. Mindhárom modellre kiszámított elméleti eloszlások a kísérleti eloszlásokkal egyformán kitűnő egyezésben vannak, amit a molekuláris intenzitásokkal kapcsolatban a 17. ábra illusztrál [150]. A három modell közül az O—S—O $120,8^\circ$ -hoz tartozót lehetett előnyben részesíteni egyrészt a másik két modell-

ben szereplőknél reálisabbnak tűnő közepes rezgési amplitúdó értékek alapján, másrészt figyelembe véve hasonló molekulák geometriájára vonatkozó adatokat. Egyértelműen dönteni azonban csupán az elektron-diffrakciós adatokra támaszkodva ebben a kérdésben nem lehet. A 2-klór-(I) és 2-bróm-tiofén (II) esetében BAUER és munkatársai



(I)



(II)

két-két különböző szerkezetet találtak [151, 152]. Az SOF_4 vizsgálata során [153—155] pedig négy (egymástól nem nagyon különböző) konfigurációval egyformán jól lehetett reprodukálni a kísérleti adatokat.

A MEGHATÁROZOTT PARAMÉTEREK BIZONYTALANSÁGA

A vizuális elektrondiffrakciós vizsgálatokban az atomtávolságokat néhány század Å bizonytalanság feltüntetésével adták meg a legegyszerűbb molekulák esetében is. A különböző korrelációs módszerek alkalmazása bonyolultabb molekulák vizsgálatát is lehetővé tette, és a szektor-mikrofotométeres technika bevezetésével a meghatározási hibák is csökkentek. A korrelációs módszerekkel a paraméterek bizonytalanságát lényegében azzal a legnagyobb Δr , illetve ΔI intervallummal jellemezhetjük, amelyet hozzáadva a legjobbnak elfogadott modell paraméterértékeihez vagy levonva azokból, a kiszámított elméleti eloszlások és a kísérleti eloszlások egyezése még nem romlik el észrevehetően.

A korszerű szerkezetanalízisben alkalmazott szektor-mikrofotométeres kísérleti és a legkisebb négyzetes számítási technika alkalmazásával az atomtávolságok meghatározása jóval pontosabbá vált; még közepesen bonyolult (10—20 atomos) molekulák esetében is ezred Å nagyságrendű lehet. Ugyanakkor a hibaforrások száma nagy, és a módszer fejlődésével egyre több hibaforrás hatását veszik figyelembe. Ezért is fontos a bizonytalansági értékek megadásánál egyértelműen felsorolni mindazokat a tényezőket, amelyeket az adott vizsgálat esetén a bizonytalansági értékek kiszámításában vagy becslésében figyelembe vettünk.

Ebben a fejezetben röviden ismertetjük a legfontosabb hibaforrásokat és lehetséges hatásukat. Jórészükkel már az eddigi tárgyalás során foglalkoztunk, másokkal pedig a következőkben fogunk még találkozni. A kísérleti hibák korszerű áttekintését legutóbb KUCHITSU [134] végezte el. A szisztematikus hibákat az alábbiaknak megfelelően csoportosította aszerint, hogy a szokásos kísérleti körülmények között mely szerkezeti paraméterre hatnak elsősorban:

a) Atomtávolság.

A skálatényező bizonytalansága (kísérleti lépték-hiba).

Szomszédos atomtávolsággal való esetleges korreláció.

Korreláció a κ aszimmetriaparaméterrel.

A vizsgált gáz kiterjedése a diffrakciós térben.

Az atomtávolság-paraméter fizikai tartalmának meghatározatlansága.

b) Közepes rezgési amplitúdó.

Idegen szórás.

Korreláció a skálafaktorral.

A feketedés-intenzitás kalibrálás bizonytalansága.

Az elektronszórási függvények bizonytalansága.

c) A κ aszimmetriaparaméter.

Idegen szórás.

Korreláció az atomtávolságokkal és a közepes rezgési amplitúdókkal.

A kísérleti skálahiba vagy léptékhiba meghatározásához felhasználják, hogy kis szögekre az

$$s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\vartheta}{2} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{1}{2} \left[\arctg \frac{x}{L} \right]$$

pontos kifejezése az $s \approx 2\pi x/\lambda L$ közelítő kifejezéssel helyettesíthető, ahol x a ϑ szórési szöghöz tartozó helytávolsága a fotolemezen a diffrakciós kép középpontjától, λ az elektronsugár hullámhossza és L a fúvóka-fotolemez távolság. Ennek megfelelően s meghatározási hibája, x hibáját elhanyagolva:

$$\sigma_s^2 = \frac{4\pi^2 x^2}{L^2 \lambda^4} \sigma_x^2 + \frac{4\pi^2 x^2}{L^4 \lambda^2} \sigma_L^2,$$

középértékének relatív hibája pedig:*

$$\frac{\sigma_s^2}{s^2} = \frac{\sigma_x^2}{\bar{x}^2} + \frac{\sigma_L^2}{\bar{L}^2}. \quad (53)$$

Az s változó, valamint az r_{ij} és l_{ij} paraméterek fontos tulajdonsága a relatív hibák közelítő egyenlősége [156]:

$$\frac{\sigma(s)}{s} \approx \frac{\sigma_s(r_{ij})}{r_{ij}} \approx \frac{\sigma_s(l_{ij})}{l_{ij}}.$$

* Ha az elektrondiffrakciós felvételek fotometrálásából a feketedésadatokat nem digitális voltméter közvetítésével dolgozzák fel, hanem kompenzográf segítségével papírra rajzolva kapják a feketedéseloszlást, akkor további hibaforrásként jelentkezik a fotométer m nagyítási tényezőjének hibája. Mivel

pedig $s = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{1}{2} \left[\arctg \frac{x}{Lm} \right]$, ennek megfelelően

$$\frac{\sigma_s^2}{s^2} = \frac{\sigma_x^2}{\bar{x}^2} + \frac{\sigma_L^2}{\bar{L}^2} + \frac{\sigma_m^2}{\bar{m}^2}.$$

Ennek megfelelően a p_i paraméter kísérleti skálahibája

$$\sigma_s(p_i) = \frac{\sigma(s)}{s} p_i. \quad (54)$$

Itt p_i atomtávolság vagy rezgési amplitúdó, és mindez természetesen vonatkozik a κ_i aszimmetriaparaméterre is, amelynek meghatározási bizonytalanságában azonban a kísérleti skálahiba elhanyagolható. A $\sigma_s(p_i)$ meghatározásához tehát a hullámhossz és az L távolság kísérleti hibáját használják fel. Ezen belül λ hibája is többféle tényezőből tevődik össze (ide tartozik például a gyorsítófeszültség fluktuációja, a hullámhosszmérés hibája). A kísérleti skálahiba a szokásos kísérleti körülmények között rendszerint 0,1–0,2%-ot tesz ki. A kísérleti skála (s -skála) ellenőrzésére és kalibrálására a legtöbbet ígérőnek olyan gőzminták vizsgálata látszik [134], amelyek molekulageometriája spektroszkópiai mérésekből pontosan ismert. A KUCHITSU által javasolt ilyen referenciamolekulák szerkezeti adatait a 4. táblázat tartalmazza.

A $\sigma_i(p_i)$ teljes hiba meghatározásához a kísérleti véletlen hibát is figyelembe kell venni, amely hibát például elég jól képvisel a legkisebb négyzetes finomításban a p_i paraméterrel együtt meghatározott $\sigma_{LN}(p_i)$ szórás. Másik lehetőség a független mérési adatsorok felhasználásával külön-külön végzett szerkezetfinomítások eredményei alapján meghatározni a véletlen hibát [157]. A teljes hiba:

$$\sigma_i(p_i) = \left\{ \sigma_{LN}^2(p_i) + \left(\frac{\sigma(s)}{s} \right)^2 p_i^2 \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (55)$$

Amint azonban már az előző fejezetben érintettük, $\sigma_{LN}(p_i)$ igen gyakran olyan finomítás eredménye, amelyet a mérések közötti korreláció elhanyagolásával

4. táblázat

Referenciamolekulák szerkezeti paraméterei [134]*

Molekula	Atompár	r_a (Å)	l_m (Å)	(Å ³ · 10 ⁻⁶)
N ₂	N—N	1,100 ₇	0,031 ₈	0,4 ₀
Cl ₂	Cl—Cl	1,993 ₁	0,044 ₅	1,5 ₅
Br ₂	Br—Br	2,286 ₃	0,045 ₂	1,9 ₈
CO ₂	C—O	1,164 ₆	0,034 ₈	0,5 ₁
	O...O	2,324 ₄	0,039 ₅	0,4 ₉
CS ₂	C—S	1,557 ₀	0,039 ₀	0,6 ₄
	S...S	3,108 ₅	0,041 ₂	0,4 ₉
SO ₂	S—O	1,435 ₂	0,034 ₈	0,5 ₈
	O...O	2,475 ₉	0,054 ₄	0,7 ₃
CH ₄	C—H	1,101 ₇	0,075	(9, ₉)
	H...H	1,803	0,12 ₂	(4, ₁)

* Az adatok szobahőmérsékletre vonatkoznak. Az r_a és l_m paraméterek bizonytalansága 0,001 Å vagy valamivel kisebb, a κ paraméteré 0,1 · 10⁻⁶ Å³ körüli.

kapunk. Ilyenkor célszerű a realisabb hibabecsléshez egy alkalmasan megválasztott q -koefficienssel megnövelni a véletlen hibát [158]:

$$\sigma_i(p_i) = \left\{ [q\sigma_{LN}(p_i)]^2 + \left(\frac{\sigma(s)}{s} \right)^2 p_i^2 \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (56)$$

A q -tényező megválasztása a kísérleti körülményektől és nem utolsósorban az alkalmazott Δs lépésköz nagyságától függ.

A szokásos kísérleti körülményeknek megfelelően a redukált molekuláris intenzitás meghatározásának véletlen hibái rendszerint legalább a következő nagyságú hibát okozzák a paraméterekben: r_{ij} 0,001 Å, l_{ij} 0,002 Å és κ_{ij} 1 · 10⁻⁵ Å³. Adott atompár távolság és rezgési

amplitúdó paraméterének véletlen hibája rendszerint hasonló nagyságú [134]. A κ paraméter már a véletlen hiba nagysága miatt is rendszerint csak a hidrogénatomot tartalmazó atompárok esetében határozható meg. Ilyen atompároknál ugyanis ez a paraméter $10^{-5} \text{ \AA}^3$ nagyságrendű, míg nem hidrogénatomot tartalmazó atompárok esetén ennél is kisebb.

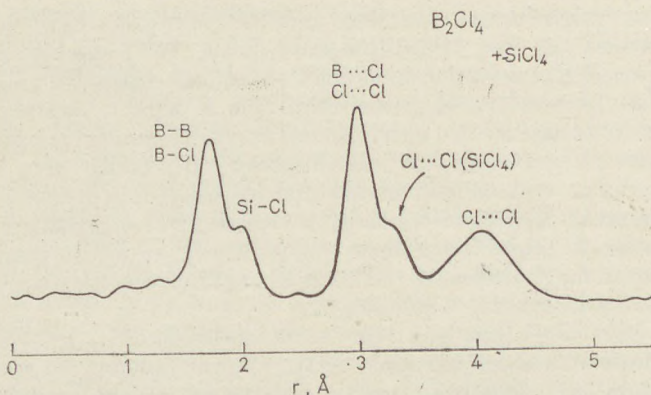
A kísérleti skálahibán kívül a többi szisztematikus kísérleti hiba rendszerint jóval kisebb hatású, és becslése igen bonyolult feladat. A kísérlet leírásánál foglalkoztunk azzal, hogy hogyan lehet az olyan szisztematikus hibákat, mint például az idegen szórás, detektálni, illetve csökkenteni. Egyes esetekben szükséges az alkalmazott elméleti közelítések — a felhasznált elektron-szórási függvények — hibáját is megvizsgálni. Így korábban részletesen tanulmányozták az első Born-féle közelítés elégtelenségét olyan molekulák esetében, amelyekben az atomok között nagy rendszámkülönbségek vannak [86, 159]. A parciális hullámok módszerével előállított komplex elektronszórási függvények a legtöbb szerkezetvizsgálatban kielégítőek, bár bizonyos speciális esetek kivételként szerepelhetnek. Így például nehéz atomok jelenléte esetén problémát okozhat az intramolekuláris többszörös szórás [160]. Általában minden egyes konkrét vizsgálatban helyes a különféle hibaforrások jelentőségét ismételten áttekinteni.

A paraméterek bizonytalanságának vizsgálatával kapcsolatban helyénvaló még egyszer szót ejteni az ún. *R*-tényező alkalmazásáról. Gyakran előfordul, hogy két olyan modell között kell választani, amelyek egymástól a szerkezet leírására alkalmazott paraméterek számában különböznek. Rendszerint azzal a modellel érhetünk el jobb egyezést a kísérleti adatokkal, amelyben nagyobb a változó független paraméterek száma. Felvetődik azonban a kérdés, hogy a paraméterek számának növelése a kísérleti és elméleti adatok egyezése-

ben szignifikáns javulást eredményezett-e. Erre ad választ az ún. Hamilton-teszt [139, 161], amely az $R = R/R_0$ hányados értékének alakulását vizsgálja valamely paraméter függvényében. Itt R arra a modellre vonatkozó tényező, amelyben az adott paraméterre bizonyos megszorításokat alkalmaztak, R_0 pedig arra a modellre vonatkozik, amely mentes ezektől a megszorításoktól. Megfelelő táblázatok segítségével meghatározhatók R szignifikanciaszintjei, amelyek az adott paraméter meghatározási bizonytalanságára vonatkozóan is fontos információt jelentenek.

Már foglalkoztunk az elektrondiffrakciós kísérlet hőmérsékletének kérdésével. Itt viszont helyénvaló szót ejteni a hőmérsékletmérés hibájának jelentőségéről. Ebben általában nincsenek szigorú követelmények. Az atomtávolság, de még a közepes rezgési amplitúdó sem változik nagyon meredeken a hőmérséklettel. A közepes négyzetes rezgési amplitúdó hőmérsékletfüggését például a (35) kifejezés adja meg. Ennek megfelelően a közepes négyzetes rezgési amplitúdó lényegében arányos a T hőmérséklettel, így közelítőleg igaz, hogy $l^2(T_1)/l^2(T_2) \approx T_1/T_2$. Ez az összefüggés különböző hőmérsékletekhez tartozó amplitúdók becslésénél is hasznos lehet. Az atomtávolság és a rezgési amplitúdó meghatározásánál a hőmérséklet $10\text{--}20^\circ$ pontossággal történő mérése rendszerint kielégítő. Nagyobb jelentősége van a hőmérséklet pontosabb ismeretének konformációs egyensúlyok tanulmányozásában (vö. 138. oldal).

A szerkezeti paraméterek meghatározási bizonytalanságával kapcsolatban fontos szerepet játszik a vizsgált minta tisztasága. Mint az elektrondiffrakciós vizsgálatok sok egyéb körülményével kapcsolatban, arra a kérdésre sem lehet általánosan, egyetlen számmal válaszolni, hogy milyen mennyiségű szennyezés zavar, és milyen mértékben. A szennyezés hatása függ a vizsgált molekulának és a szennyezés molekulájának anyagi minőségétől,



18. ábra. A 15% SiCl_4 szennyezést tartalmazó B_2Cl_4 minta esetében kapott kísérleti radiális eloszlás [42]

valamint a vizsgálat célkitűzésétől is. Nehéz atomot tartalmazó molekulák vizsgálatában gyengén szóró molekulák kevésbé zavarhatnak, míg fordított esetben a tisztaság jelentősége ugrásszerűen megnő. Ha szennyezésmentes minta előállítására nincs mód, és a szennyezés zavarja a vizsgálandó paraméterek meghatározását, akkor a szerkezetanalízis során a szennyezés jelenlétét figyelembe kell venni. Ez persze tetemesen megnöveli a kiértékelésre fordított munkát. Viszonylag kedvező a helyzet a szennyezés mennyiségének és molekulaszervezetének ismeretében. Ilyenkor például kiszámíthatjuk a szennyezésnek megfelelő elméleti eloszlásokat, és a megfelelő arányban kivonjuk őket a kísérleti eloszlásokból. Előfordulhat azonban, hogy a szerkezetanalízist a vizsgálat céljául eredetileg kitűzött molekulára és a szennyező anyag molekulájára egyidejűleg kell elvégezni. A szennyezés jelenléte előnyös is lehet olyan esetekben, amikor a kétféle molekulának eléggé eltérőek az atom-

távolságai. Ilyenkor ugyanis egyetlen szerkezetanalízissel lényegében két meghatározás végezhető el [162]. Így a B_2Cl_4 vizsgálatában [42] a mintegy 15 %-ban jelenlevő $SiCl_4$ geometriáját is meghatározták, kiváló egyezést érve el az $SiCl_4$ független szerkezetanalízisének eredményével [163]. A 18. ábra bemutatja a 15 % $SiCl_4$ -ot tartalmazó B_2Cl_4 -minta radiális eloszlását.

ÁTLAGOS SZERKEZETEK

Az elektrondiffrakcióval meghatározott átlagos atomtávolság a molekula rezgő- és forgómozgásának következtében különbözik az egyensúlyi atomtávolságtól. Először BARTELL [87] hívta fel a figyelmet arra, hogy a (39) kifejezéssel megadott aszimmetrikus valószínűségi eloszlásfüggvény esetében különbözőképpen definiált átlagos atomtávolságokról beszélhetünk. Az átlagos atomtávolságok rendszerint nagyobbak az r_e egyensúlyi atomtávolságoknál. BARTELL és KUCHITSU [87, 106] többek között a következő jelöléseket vezette be a különböző átlagos atomtávolságokra: az $f(r)$, és így a $P_T(r)/r$ -függvény maximumának helyzete $r_m(1)$, súlypontjái $r_g(1)$, a $P_T(r)$ -függvény súlypontjának helyzete pedig $r_g(0)$. Az átlagos atomtávolságoknak a (39) egyenletnek megfelelő kifejezéséhez bevezettek továbbá egy ϵ_n konstanssorozatot, amelynek tagjai a (39)-ben szereplő és az anharmonicitással kapcsolatos c_n együtthatók polinomjai [107]:

$$\epsilon_n = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{(n+2m)!}{2^m n! m!} d_{n+2m} l_h^{2m},$$

$$r_g(1) = \frac{\int_0^{\infty} r \left[\frac{P(r)}{r} \right] dr}{\int_0^{\infty} \frac{P(r)}{r} dr};$$

$d_0 = 1$, $d_n = c_n - \frac{d_{n-1}}{r_e}$. Az ϵ_0 paraméter közel egységyeni, a többi ϵ_n kiszámításában pedig az összeg gyorsan konvergál, ha n kicsi; l_h^2 a harmonikus közepes négyzetes rezgési amplitúdó [vö. (35) kifejezés].

Kimutatták [106, 107, 109], hogy a (40) kifejezésben szereplő r_a effektív atomtávolság azonos az $r_g(1)$ átlagos atomtávolsággal, ami a következőképpen fejezhető ki [107]:

$$r_a = r_g(1) = r_e + \delta r + \frac{\epsilon_1}{\epsilon_0} l_h^2 \quad (57)$$

$$r_g = r_g(0) = r_e + \delta r + \frac{\epsilon_0 + \epsilon_1 r_e + 2\epsilon_2 l_h^2}{\epsilon_0 r_e + \epsilon_1 l_h^2} l_h^2, \quad (58)$$

ahol δr a centrifugális megnyúlás. A (40) kifejezésben szereplő l_m effektív közepes rezgési amplitúdó és a harmonikus közelítésnek megfelelő l_h közepes rezgési amplitúdó közötti kapcsolat is az ϵ_n konstansok segítségével fejezhető ki [106]:

$$\begin{aligned} l_m^2 = l_h^2 &+ (2\epsilon_2/\epsilon_0 - \epsilon_1^2/\epsilon_0^2) l_h^4 + \\ &+ (2\epsilon_1\epsilon_3/\epsilon_0^2 + \epsilon_2^2/\epsilon_0^2 - 2\epsilon_4/\epsilon_0 - \\ &- 2\epsilon_1^2\epsilon_2/\epsilon_0^3 + \epsilon_1^4/2\epsilon_0^4) l_h^6 + \dots, \end{aligned}$$

amiből látható, hogy gyakorlati szempontból l_m azonosnak tekinthető l_h -val.

Még két fontos átlagos atomtávolság-kifejezést említünk meg [107]. Az egyik, a rotációs spektroszkópiában szereplő $\langle r^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ az alábbi módon írható fel:

$$\langle r^2 \rangle^{\frac{1}{2}} = r_e + \delta r + \left(c_1 + \frac{1}{2r_e} \right) l_h^2 + \frac{3c_3}{r_e^2} l_h^2 + \dots, \quad (59)$$

a másik pedig a már említett $r_m(1)$,

$$r_m(1) = r_e + \delta r + \left(c_1 - \frac{1}{r_e}\right) l_h^2 + \dots \quad (60)$$

Az elektrondiffrakciós szerkezetmeghatározásban a legnagyobb jelentősége az r_a vagyis $r_g(1)$ és az $r_g(0)$ (azaz r_g) átlagos atomtávolságnak van. Kéttomos molekula esetében a valószínűségi eloszlásfüggvényt a [107] dolgozat nagy pontossággal adja meg. Nem kevésbé fontosak azonban azok a közelítő kifejezések, amelyeket KUCHITSU és BARTELL [106] a különböző átlagos atomtávolságok egymásba történő átszámítására vezetett le. A részletes vizsgálatok szerint [107] az alábbi közelítő kifejezések [87] még jól alkalmazhatók:

$$r_g = r_e + \delta r + \frac{3}{2} a l_h^2 + \dots \quad (61)$$

$$r_a = r_g - \frac{l_h^2}{r_e}, \quad (62)$$

ahol a az anharmonicitással kapcsolatos konstans.

$A \approx \frac{1}{6} a l_h^4$ közelítő kifejezés (50. oldal) pontossága

a (61) és (62) kifejezés pontosságával mérhető össze.

Itt még két dolgot kell megjegyezni. Az egyik, hogy esetleges gyakorlati korrekciós számításokhoz a fentiekben szereplő közelítésekben nincs jelentősége annak, hogy a (61) és (62) kifejezésben a jobb oldalon szereplő harmadik, illetve második tag kiszámítására mely atomtávolság- és közepes négyzetes rezgési amplitúdófajta használjuk. A másik pedig, hogy az említett összefüggések érvényességét kéttomos molekulákra mutatták ki, de alkalmasak több atomos molekulák kötéstávolságainak becslésére is. A több atomos molekula tetszőleges atompárjára vonatkozóan sem a molekuláris intenzitás

kifejezése változik meg, hanem a különféleképpen definiált átlagos atomtávolságok fizikai tartalma. A több atomos molekula esetében ugyanis figyelembe kell venni az atomoknak azokat az elmozdulásait is, amelyek az atompárt egyensúlyi helyzetben összekötő irányra merőlegesek.

Több atomos molekula esetében az átlagos atomtávolságnak kétféle definíciója lehetséges (lásd pl. [164]), s ezek mindegyikének jól meghatározott és egymástól eltérő fizikai tartalma van:

1. a termikus egyensúlyhoz tartozó átlagos atomtávolság (r_g),

2. az atommagok átlagos helyzetei közötti távolság, amelynek jelölésére r_x^0 , továbbá r_v és r_z szolgál, annak megfelelően, hogy a rezgési alapállapotról, egy adott (v) rezgési állapotról vagy a termikus egyensúly állapotáról van szó.

Az r_g átlagos atomtávolság kifejezéséhez a molekula tetszőleges ij atompárja esetére nyújt segítséget a 19. ábra, amelynek megfelelően:

$$(r_{ij})^2 = (\Delta x_{ij})^2 + (\Delta y_{ij})^2 + (r_e + \Delta z_{ij})^2$$

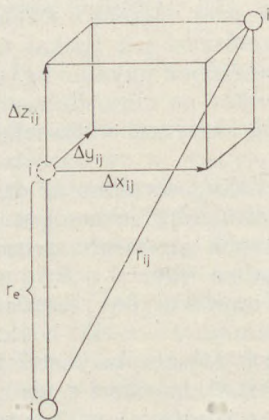
(a továbbiakban Δx , Δy és Δz mellől az ij indexet elhagyjuk),

$$r_{ij} = (r_e + \Delta z) \left[1 + \frac{(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2}{(r_e + \Delta z)^2} \right]^{\frac{1}{2}}.$$

Mivel pedig $(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2 \ll (r_e + \Delta z)^2$, felírhatjuk, hogy

$$\begin{aligned} r_{ij} &\approx (r_e + \Delta z) \left[1 + \frac{(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2}{2(r_e + \Delta z)^2} \right] \approx \\ &\approx r_e + \Delta z + \frac{(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2}{2(r_e + \Delta z)}. \end{aligned}$$

A nevezőben r_e mellett Δz -t elhanyagolva fejezzük ki az



19. ábra. Illusztráció az átlagos atomtávolság bemutatásához

átlagértéket, és figyelembe vesszük még a centrifugális megnyúlás hatását, δr -t is:

$$r_g \equiv r_g(0) = \langle r_{ij} \rangle \approx r_e + \langle \Delta z \rangle + \frac{\langle (\Delta x)^2 + (\Delta y)^2 \rangle}{2r_e} + \delta r. \quad (63)$$

Az atommagok átlagos helyzetei közötti távolság kiszámításában hasonló kiindulásból a következő kifejezéshez juthatunk (a T hőmérséklethez tartozó termikus egyensúly esetében):

$$\begin{aligned} r_\alpha &= [\langle \Delta x \rangle_T^2 + \langle \Delta y \rangle_T^2 + (r_e + \langle \Delta z \rangle_T)^2]^{1/2} \approx \\ &\approx r_e + \langle \Delta z \rangle_T + \frac{\langle \Delta x \rangle_T^2 + \langle \Delta y \rangle_T^2}{2r_e}, \end{aligned}$$

ahol $\langle \Delta z \rangle$ a rezgés anharmonicitása miatt nem hanyagolható el, míg $\langle \Delta x \rangle^2$ stb. 10^{-4} Å nagyságrendű vagy kisebb, és elhanyagolható. Így kapjuk, hogy

$$r_\alpha \approx r_e + \langle \Delta z \rangle_T. \quad (64)$$

r_g és r_α kifejezését összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy a rezgés anharmonikus jellegével kapcsolatos $\langle \Delta z \rangle$ tag felel meg az atommagok átlagos helyzetében bekövetkező reális megváltozásnak, míg az egyensúlyi helyzeteket összekötő irányra merőleges irányú (harmonikus) rezgések az atommagok átlagos helyzetét nem módosítják [21].

A (64) kifejezéshez hasonlóan felírható még a rezgési alapállapot, illetve a v rezgési szint esetére:

$$\text{és} \quad r_\alpha^0 \approx r_e + \langle \Delta z \rangle_0 \quad (65)$$

$$r_v \approx r_e + \langle \Delta z \rangle_v. \quad (66)$$

A fentieknek megfelelően a kétféle átlagos atomtávolság között a következő összefüggés áll fenn:

$$r_\alpha = r_g - \frac{\langle (\Delta x)^2 + (\Delta y)^2 \rangle}{2r_e} - \delta r. \quad (67)$$

A szokásos elektrondiffrakciós szerkezetanalízis az r_α szerkezetet szolgáltatja.* A szintén elektrondiffrakciós mérésekből meghatározott vagy spektroszkópiai adatok alapján számított [110] közepes négyzetes rezgési amplitúdók segítségével az r_g szerkezet előállítható a (62) kifejezés felhasználásával. Az r_g szerkezetből r_α^0 -t többféle, egymástól nem lényegesen különböző úton lehet előállítani.

Az egyik szerint az első lépésben a (67) összefüggés alapján előállítjuk az r_α szerkezetet. Ezután az r_α atomtávolságból, amely az atommagok átlagos helyzete közötti távolság termikus egyensúlyban és forgásmentes

* Itt és a továbbiakban az r_a , r_g , r_α stb. szerkezetben azt értjük, hogy a molekula atomtávolságait r_a -nak, r_g -nek, r_α -nak stb. megfelelően adtuk meg.

molekulában, az abszolút zérus ponthoz tartozó átlagos távolságra lehet extrapolálnunk:

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} r_{\alpha} = r_{\alpha}^0. \quad (68)$$

Ehhez azonban szükség van arra, hogy r_{α} értékét néhány hőmérsékletre ismerjük. Másik módja lehet az $r_{\alpha}^0 - r_{\alpha}$ korrekció kiszámításának az anharmonicitás közelítő értékeinek felhasználása:

$$r_{\alpha}^0 \approx r_{\alpha} - (\langle \Delta z \rangle_T - \langle \Delta z \rangle_0) \quad (69)$$

Az r_g szerkezet r_{α}^0 szerkezetbe konvertálásának egy másik útja szerint először az abszolút zéruspontnak megfelelő r_g szerkezetet állítjuk elő:

$$r_g(0 \text{ K}) = \lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} r_g. \quad (70)$$

Ezután az r_{α}^0 átlagos szerkezethez a centrifugális korrekció és a merőleges amplitúdóknak megfelelő tag kivonásával jutunk:

$$r_{\alpha}^0 = r_g(0 \text{ K}) - \delta r - \frac{\langle (\Delta x)^2 + (\Delta y)^2 \rangle}{2r_e}. \quad (71)$$

Az r_{α}^0 szerkezetnek az ad különleges jelentőséget, hogy lényegében azonos tartalmú a forgási spektroszkópiával meghatározott r_z szerkezettel, ezért az r_{α}^0 és r_z szerkezet szolgál összehasonlítási alapul a két módszerrel meghatározott geometriai paraméterek között. Azokban az esetekben, amikor mindkét forrásból rendelkezésre áll a lényegében azonos fizikai tartalmú r_{α}^0 , illetve r_z átlagos szerkezet, rendszerint jó egyezést tapasztalunk.

Konkrét példák bemutatása előtt még áttekintjük az átlagos szerkezetekkel történő reprezentáció elő-

nyeit [24]. A molekulageometria legteljesebb és egyértelmű leírása az r_e egyensúlyi szerkezet lenne. Néhány legegyszerűbb molekulától eltekintve azonban az r_e szerkezet nem áll rendelkezésünkre. A többi molekulára a geometria kiváló reprezentációja az r_g és r_α^0 (azaz r_z) *átlagos* szerkezet, mivel 1. mindkettőnek jól definiált fizikai tartalma van, és 2. kísérleti úton meghatározható.

Az r_g atomtávolság a pillanatnyi atomtávolságok átlagos értéke. Amikor tehát egy kémiai kötés átlagos hosszúságáról van szó, az r_g az $r_\alpha^0(r_z)$ szerkezetnél is alkalmasabb reprezentáció. Kötésben nem levő atomok közötti távolság kifejezésében azonban az r_g szerkezetnek nincs a kötéséhez hasonló szemléletes geometriai jelentése, például lineáris molekulában a kötésben nem levő atomok közötti távolság nem azonos a kötések hosszának összegével.

A molekula teljes geometriájának leírására alkalmasabb az $r_\alpha^0(r_z)$ szerkezet, amely az atomok átlagos helyzete közötti távolságoknak felel meg egy, a molekulához rögzített, koordináta-rendszerben; azonban egy kötés r_α^0 távolságát a kötésnek a két atom egyensúlyi helyzetét összekötő irányra vonatkozó vetületeként ($r_e + \langle \Delta z \rangle$) kell értelmezni, s ez nem egyezik meg a valóságos átlagos kötéstávolsággal ($r_e + \langle \Delta r \rangle$).

Általában (mint konkrét vizsgálatok példáján látni fogjuk) az r_g és $r_\alpha^0(r_z)$ reprezentáció közötti különbség a jelenleg elérhető kísérleti bizonytalanságon belül marad, kivéve azokat az eseteket, amikor a molekula nagy amplitúdójú mozgásokat végez. Erre a későbbiekben szintén lesznek majd példák.

Szót kell ejteni a kötésszögek átlagos értékéről is [25]. Az elektrondiffrakciós szerkezetanalízis a termikus egyensúlyhoz tartozó átlagos atomtávolságokat, tehát az r_g szerkezetet szolgáltatja. Az r_g reprezentációban pedig, amint láttuk, a nem kötésben levő atompár magtávolságának nincs szemléletes, a kötés-

távolságéhoz hasonló geometriai jelentése. Mégis, nagyon kevés kivételtől eltekintve az r_g , pontosabban a (40) kifejezésnek megfelelő effektív r_a szerkezet szerint kiszámított kötősszögeket közlik, ami azért megengedett, mert az eltérés rendszerint jóval kisebb, mint a kísérleti hiba. A következő fejezetben tárgyalt shrinkage-effektusok fellépése miatt azonban az r_a szerkezet alapján kapott effektív kötősszög eltérése az r_e vagy r_z reprezentációnak megfelelő kötősszögtől fontos jellemzője lehet a molekulageometriának.

Az $r_g - r_a^0$ korrekciók meghatározásának a kémiai szerkezet tanulmányozása szempontjából különösen akkor van jelentősége, amikor a molekulageometria lényeges jellegzetességeit (lásd következő fejezetek) a molekularezgések hatása elfedi. Az átlagos szerkezetek előállítására azután szükség van még abból a célból is, hogy a különböző fizikai módszerekkel kapott adatokat jól definiált fizikai tartalmú paramétereken keresztül hasonlíthassuk össze; ez pedig újabb gyakorlati alkalmazáshoz, az elektrondiffrakciós és spektroszkópiai adatok kombinálásához vezet el.

A továbbiakban az átlagos szerkezeteket néhány konkrét vizsgálat példájával illusztráljuk. A kén-dioxid-molekula átlagos szerkezetét az utóbbi években két elektrondiffrakciós vizsgálatban is meghatározták [165, 166], és lehetőség van a mikrohullámú spektroszkópiai adatokból nyert r_z szerkezettel [167] való összehasonlításra is. Az elektrondiffrakciós vizsgálatok eredményeinek összehasonlítását az a tény is érdekessé tette, hogy az egyik munkában a szerkezetanalízis a radiális eloszláson [165], a másikban pedig a molekuláris intenzitáson [166] alapult. A közvetlenül előállított két eredmény tehát az $r_m(1)$, illetve az $r_a(=r_g(1))$ szerkezetnek felel meg. A kétféle átlagos atomtávolság között lényegében az (57) és (60) kifejezés teremt kapcsolatot. Az elektrondiffrakciós r_a^0 szerkezet előállításához az $r_m(1)$ paraméte-

5. táblázat

Az SO_2 -molekula elektrondiffrakcióval (ED) és mikrohullámú spektroszkópiával (MSP) meghatározott átlagos szerkezetei*

r^{**}			$r_{\alpha}^0(r_z)$ (Å)		r_e (Å)	
			S—O	O...O	S—O	O...O
ED	[165]	$r_m(1)$	1,435 ₅ (0,001)	2,466 ₄ (0,001)	1,431 ₈ (0,001)	2,458 ₈ (0,001)
ED	[166]	r_a	1,431 ₁ (0,002)	2,460 ₉ (0,012)	1,427 ₄ (0,002)	2,453 ₃ (0,012)
MSP	[167]	r_o	1,4349	2,4774	1,4308	2,4700

* Az atomtávolságok Å-ben, zárójelben a közölt bizonytalanságok.

**A közvetlenül meghatározott atomtávolság-fajta.

reket első lépésként $\frac{1}{2} a \langle (\Delta z)^2 \rangle$ hozzáadásával r_a paraméterekké alakították [166]. Itt a spektroszkópiai adatokból nyert anharmonicitási konstans, $\langle (\Delta z)^2 \rangle$ pedig a közepes négyzetes párhuzamos rezgési amplitúdó. A zéruspontrezgéseknek megfelelő átlagos szerkezeteket és az ezekből becsléssel előállított egyensúlyi szerkezeteket az 5. táblázat mutatja be. Az egyezés a [165] elektrondiffrakciós és a [167] mikrohullámú spektroszkópiai eredmények között a S—O távolság esetében kitűnő. Szembetűnő, de nem szignifikáns eltérés van a két elektrondiffrakciós eredmény között. Ennek okát nem a közvetlenül meghatározott átlagos atomtávolságok jelentésbeli eltéréseben kell keresnünk, hiszen a jól definiált r_{α}^0 szerkezetet hasonlították össze. Az sem valószínű, hogy a korrekciók számításának hibája okozna jelentős eltérést. Ezzel kapcsolatban érdekes megjegyezni, hogy az $r_m(1)$ -ből r_{α}^0 -t [166]-ban az eredeti munkától kissé eltérően konvertálták, ami azonban az eredményekben alig okozott változást. Inkább valószínű,

hogy a mintegy 0,2%-os eltérés felderítetlen eredetű kísérleti skálahiba következménye.

A mikrohullámú adatokból származó r_z távolsággal való összehasonlítás érzékelteti, hogy a SO_2 -molekula $\text{O} \dots \text{O}$ távolsága esetében a [165] munkában megadott 0,001 Å bizonytalanság túlságosan kicsi. Ezzel szemben a Cl_2O elektrondiffrakciós és spektroszkópiai átlagos szerkezetének összehasonlítása [168] olyan kitűnő (még az $\text{O} \dots \text{O}$ távolság esetében is két ezred Å-ön belüli) egyezést mutat, hogy bizonyos mértékig pesszimistának tűnik [168] az eredeti elektrondiffrakciós munkában az $r_a(\text{O} \dots \text{O})$ paraméterhez rendelt 0,022 Å bizonytalanság [169].

A tionil-fluorid-molekula esetében az elektrondiffrakciós r_α^0 [170] és a mikrohullámú spektroszkópiai r_z [171] atomtávolságok közötti eltérés az elektrondiffrakciós munkában közölt bizonytalanságon belül van. A 6. táblázat az $r_a \rightarrow r_\alpha^0$ konvertálás néhány részeredményét is bemutatja. Hiányosabbak az adatok a SOCl_2 -molekula esetében. Az elektrondiffrakciós r_α szerkezet (7. táblázat) kiszámításában a centrifugális megnyúlás hatását elhanyagoltuk. A SOF_2 esetében az $r_\alpha^0 - r_z$ korrekciók elhanyagolhatóan kicsik voltak, feltehetően a SOCl_2 esetében sem nagyon jelentősek, bár az elektrondiffrakciós kísérlet ez utóbbi esetében valamivel magasabb hőmérsékleten történt [172]. A 8. táblázat a SOCl_2 -molekula esetében CYVIN által számított adatokkal illusztrálja a párhuzamos [173] és merőleges [174] rezgési amplitúdókkal kapcsolatos korrekciós tagok hőmérsékletfüggését is.

Néhány foszforvegyület esetében [175–177] kiszámították az elektrondiffrakciós r_α^0 szerkezetnek megfelelő forgási állandót. Ezt a mikrohullámú spektroszkópiával közvetlenül meghatározott, a rezgési alapállapothoz tartozó B_0 forgási állandóból a rotációs-vibrációs kölcsönhatásokat figyelembe vevő korrekciókkal kapott

6. táblázat

A SOF_2 -molekula elektrondiffrakcióval és mikrohullámú spektroszkópiával meghatározott átlagos szerkezetei

Elektrondiffrakciós eredmények* [171]			
	r_a	r_g	r_α^0
S—O, Å	$1,4199 \pm 0,0034$	1,4206	1,4188
S—F, Å	$1,5833 \pm 0,0034$	1,5846	1,5838
O...F, Å	$1,4035 \pm 0,0057$	2,4053	2,4032
F...F, Å	$2,2821 \pm 0,0076$	2,2842	2,2823

Mikrohullámú spektroszkópiai eredmények [171]

	r_o	r_z
S—O, Å	$1,4127 \pm 0,0003$	$1,4159 \pm 0,0006$
S—F, Å	$1,5854 \pm 0,0002$	$1,5868 \pm 0,0004$
O—S—F	$92,83 \pm 0,02^\circ$	$92,79 \pm 0,04^\circ$
F—S—F	$106,82 \pm 0,03^\circ$	$106,66 \pm 0,06^\circ$

* Az r_a szerkezetre megadott bizonytalanságok vonatkoznak a többi szerkezetre is. Az r_a atomtávolságoknak megfelelő kötőszögek: O—S—F $106,2 \pm 0,2^\circ$, F—S—F $92,2 \pm 0,3^\circ$.

7. táblázat

A SOCl_2 -molekula elektrondiffrakcióval meghatározott atomtávolság-paraméterei* (Å)

	r_a [132]	$r_g = r_a + \langle (\Delta z)^2 \rangle / r_a$	r_α
S—O	$1,442_5 \pm 0,005$	$1,443_4$	$1,442_0$
S—Cl	$2,075_5 \pm 0,006$	$2,076_8$	$2,076_4$
Cl...O	$2,840_2 \pm 0,012$	$2,842_1$	$2,841_9$
Cl...Cl	$3,087_1 \pm 0,017$	$3,090_1$	$3,090_1$

* Az r_a szerkezetre megadott bizonytalanságok vonatkoznak a többi szerkezetre is. Az r_a atomtávolságoknak megfelelő kötőszögek: O—S—Cl $106,3 \pm 0,6^\circ$, Cl—S—Cl $96,1 \pm 0,7^\circ$.

8. táblázat

A SOCl_2 -molekulára spektroszkópiai adatokból számított $\langle(\Delta z)^2\rangle/r_a$ és K korrekció hőmérsékletfüggése [174]

	$\langle(\Delta z)^2\rangle/r_a$ (Å)				$K = \frac{\langle(\Delta x)^2 + (\Delta y)^2}{2r_a}$ (Å)			
	0 K	298 K	323 K	373 K	0 K	298 K	323 K	373 K
S—O	0,0009	0,0009	0,0009	0,0009	0,0009	0,0014	0,0014	0,0016
S—Cl	0,0014	0,0013	0,0014	0,0015	0,0002	0,0004	0,0004	0,0004
Cl...O	0,0014	0,0021	0,0022	0,0025	0,0001	0,0002	0,0002	0,0003
Cl...Cl	0,0014	0,0030	0,0032	0,0036	0,0000	0,0000	0,0001	0,0001

9. táblázat

A POF_3 -, POCl_3 - és PSCl_3 -molekula r_α^0 szerkezete és forgási állandója (ED—elektrondiffrakciós, MSP—mikrohullámú spektroszkópiai adatokból) [177]

POF_3

$r_\alpha^0(\text{P—F}), \text{Å}$	$1,522_6 \pm 0,003$
$r_\alpha^0(\text{P—O}), \text{Å}$	$1,443_3 \pm 0,006$
$\angle_\alpha^0 \text{F—P—F}$	$101,3 \pm 0,2^\circ$
$B_z(\text{ED}), \text{MHz}$	4600
$B_z(\text{MSP}), \text{MHz}$	4589

POCl_3

$r_\alpha^0(\text{P—Cl}), \text{Å}$	$1,990_6 \pm 0,003$
$r_\alpha^0(\text{P—O}), \text{Å}$	$1,446_5 \pm 0,005$
$\angle_\alpha^0 \text{Cl—P—Cl}$	$103,3 \pm 0,2^\circ$
$B_z(\text{ED}), \text{MHz}$	2018
$B_z(\text{MSP}), \text{MHz}$	2013

PSCl_3

$r_\alpha^0(\text{P—Cl}), \text{Å}$	$2,008_9 \pm 0,003$
$r_\alpha^0(\text{P—S}), \text{Å}$	$1,882_7 \pm 0,005$
$\angle_\alpha^0 \text{Cl—P—Cl}$	$101,8 \pm 0,2^\circ$
$B_z(\text{ED}), \text{MHz}$	1403
$B_z(\text{MSP}), \text{MHz}$	1402

B_z forgási állandóval hasonlították össze. Magának az r_z szerkezetnek a meghatározására a spektroszkópiai adatok önmagukban nem elégségesek. A 9. táblázat bemutatja a POF_3 -, POCl_3 - és PSCl_3 -molekula r_α^0 szerkezetét és a kétféle módszerrel meghatározott, kitűnően egyező forgási állandókat. A forgási állandók összehasonlítása önmagában, további részletes szerkezeti információ hiányában is fontos segítség lehet a szerkezetanalízisben, például az elektrondiffrakciós kísérleti skála kalibrálásában (pl. [178]), de még a spektroszkópiai hozzárendelések felülvizsgálatában is (pl. [179]).

10. táblázat

Az 1,3,4-tiadiazol elektrondiffrakcióval (ED) és mikrohullámú spektroszkópiával (MSP) meghatározott geometriai paraméterei

	r_α (ED) [181]	r_s (MSP) [182]	r_z (MSP) [182]
$r(\text{C-H})$, Å	$1,081 \pm 0,028$	$1,079 \pm 0,002$	1,084
$r(\text{N-C})$, Å	$1,304 \pm 0,010$	1,302*	1,303
$r(\text{N-N})$, Å	$1,381 \pm 0,016$	1,371*	1,373
$r(\text{S-C})$, Å	$1,722 \pm 0,006$	1,721*	1,724
$\angle \text{C-S-C}$	$86,4 \pm 0,4^\circ$	$86,4^\circ$ *	
$\angle \text{S-C-N}$	$114,8 \pm 0,5^\circ$	$114,6^\circ$ *	
$\angle \text{C-N-N}$	$112,0 \pm 0,4^\circ$	$112,2^\circ$ *	
$\angle \text{S-C-H}$	$124,1 \pm 3,0^\circ$	$121,9 \pm 0,5^\circ$	
$\angle \text{H-C-N}$	$121,1 \pm 3,0^\circ$	$123,5 \pm 0,5^\circ$	

* 0,001 Å-nél, illetve $0,1^\circ$ -nál kisebb kísérleti bizonytalanság [182].

Az egyik első szerves molekula, amelyre meghatározták az átlagos szerkezeteket, az etilén volt [180]. Az elektrondiffrakciós r_α^0 ($\text{C}=\text{C}$) atomtávolság-érték $1,335_6 \pm 0,002$ Å, kitűnő egyezésben van a mikrohullámú, infravörös és Raman forgási spektrumokból meghatározott r_z -értékkel.

A gyűrűs molekulák köréből is bemutatunk egy példát, amely az 1,3,4-tiadiazolra vonatkozik. A 10. táblázat összehasonlítja a centrifugális megnyúlás hatásának elhanyagolásával előállított [181] elektrondiffrakciós r_α és a mikrohullámú spektroszkópiai r_z szerkezetet [182]. Az egyezés itt is kitűnő.

REZGÉSI EFFEKTUSOK

Az elektrondiffrakciós molekuláris intenzitáseloszlás alapján meghatározott r_a , illetve a radiális eloszlás alapján meghatározott r_g (1) átlagos atomtávolság, mint láttuk, a rezgési és forgási effektusok hatása miatt eltér az r_e egyensúlyi atomtávolságtól. Felírhatjuk az alábbi általános összefüggést:

$$r_a = r_e + \delta r_{\text{vib}} + \delta r, \quad (72)$$

amely megfelel a (61) és (62) kifejezésnek. A δr tag a centrifugális megnyúlást jelenti, és

$$\delta r_{\text{vib}} = \langle \Delta z \rangle + \frac{\langle (\Delta x)^2 + (\Delta y)^2 \rangle}{2r_e} - \frac{\langle (\Delta z)^2 \rangle}{r_e}, \quad (73)$$

ahol $\langle \Delta z \rangle$ az anharmonicitással, a második és harmadik tag pedig a merőleges, illetve párhuzamos közepes négyzetes rezgési amplitúdóval kapcsolatos.

A továbbiakban a rezgési effektusokat mutatjuk be néhány konkrét példán, és megvizsgáljuk azt is, hogy az egyes effektusok hogyan jelentkeznek a különböző definíciójú átlagos szerkezetekben.

A SHRINKAGE-EFFEKTUS*

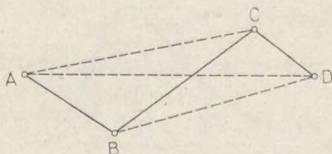
Lineáris molekulák elektrondiffrakciós tanulmányozásakor tapasztalták, hogy az r_g szerkezetnek megfelelően két egymáshoz közvetlenül nem kapcsolódó atom közötti távolság kisebbnek adódik, mint az az érték, amelyet az egyes kötéstávolságok összeadásával kapunk. Ezt nevezik shrinkage-effektusnak, és fizikai tartalmát a következő kvalitatív képpel jellemezhetjük [185]. Ha egy lineáris molekula atomjai szigorúan egyensúlyi helyzetükben maradnak, akkor a végatomok közötti távolság egyenlő lesz az összekötő atompárok távolságainak összegével. Valójában azonban az atomok a hőmozgás során az őket összekötő irányra merőleges irányban is rezgőmozgást végeznek, és ezért például a 20a ábrának megfelelően az A—B—C—D molekula esetében** az A...C távolság rövidebb, mint A—B + B—C, és A...D rövidebb, mint A...C + C—D, ami továbbá rövidebb, mint A—B + B—C + C—D. Ez az oka lényegében a lineáris molekulák tanulmányozásakor megfigyelt shrinkage-effektusnak, és az előbbiekből az is következik, hogy a nagyobb távolságoknál rendszerint a shrinkage mértéke is nagyobb.

A shrinkage-effektus magyarázata tehát az atomok intramolekuláris mozgásában rejlik. Elméletét, valamint számítását spektroszkópiai adatokból, amelyhez a közepes négyzetes merőleges amplitúdók meghatározása szükséges, MORINO [186] dolgozta ki. MORINO azt is

* Magyarul rövidülési vagy zsugorodási [183] effektusnak mondhatjuk (orosz neve эффект сокращения), de a szakirodalomban annyira elterjedt az angol változat, hogy javasolható átvétele. Bastiansen—Morino shrinkage-effektusnak is nevezik [110, 184].

** Itt is és a továbbiakban is az atomok közötti folytonos vonal kötést jelez, míg a pontok azt, hogy az atompárt alkotó két atom nem közvetlenül kapcsolódik egymáshoz.

megmutatta, hogy lineáris szerkezeteknél az anharmonicitás hatása a shrinkage szempontjából kiegyenlítődik, elegendő tehát csak a harmonikus tagokat figyelembe venni. Hasonló a helyzet sok más szimmetrikus konfiguráció esetén is [110].

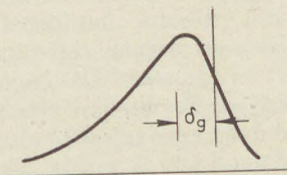


20a ábra. A—B—C—D molekula

A shrinkage-effektus tanulmányozása annak kísérleti felfedezése nyomán indult meg. KARLE és KARLE [83] megfigyelte, hogy a szén-dioxid-molekulában (CO_2) az elektrondiffrakcióval meghatározott $\text{O} \dots \text{O}$ távolság ($2,310 \pm 0,020 \text{ \AA}$) valamivel rövidebb a C—O kötéshossz ($1,162 \pm 0,010 \text{ \AA}$) kétszeresénél. A meghatározás bizonytalansága azonban összemérhető volt ezzel az eltéréssel. BASTIANSEN és munkatársai figyeltek meg először a kísérleti hibahatáron kívül eső mértékű shrinkage-effektust egész sor lineáris molekulában. Az első a dimetil-diacetilén-molekula ($\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{C—C}\equiv\text{C—CH}_3$) volt [187], amelyben a négy legnagyobb $\text{C} \dots \text{C}$ atomtávolság (közülük a leghosszabb $6,7 \text{ \AA}$) a kísérleti radiális eloszláson rövidebbnek adódott, mint a kötéstávolságok alapján a lineáris konfiguráció feltételezésével várható lett volna. Hasonló rövidülést figyeltek meg az allén-molekula ($\text{H}_2\text{C=C=CH}_2$) $\text{C} \dots \text{C}$ atomtávolságán [188]. A butatrién vizsgálata során pedig azt is megfigyelték [189], hogy a shrinkage-effektussal terhelt atomtávolságnak megfelelő maximum a kísérleti radiális eloszláson aszimmetrikus, a 20b ábrának megfelelően. Az aszimmetria megfelel a hajlító rezgések hatásának.

Az A—B—C-molekula lineáris δ_g shrinkage-effektusa az alábbi módon írható fel:

$$\delta_g = r_g(\text{A—B}) + r_g(\text{B—C}) - r_g(\text{A} \dots \text{C}). \quad (74)$$



20b ábra. A radiális eloszláson megjelenő maximum aszimmetriája a shrinkage-effektus hatására

Felhasználva az r_g atomtávolság (63) kifejezését, és a

$$K = \frac{\langle (\Delta x)^2 + (\Delta y)^2 \rangle}{2r_e}$$

jelölést alkalmazva:

$$r_g = r_e + \langle \Delta z \rangle + \delta r + K + \dots, \quad (75)$$

és

$$\delta_g = K(\text{A—B}) + K(\text{B—C}) - K(\text{A} \dots \text{C}), \quad (76)$$

mivel a (75) kifejezésben a jobb oldalon szereplő első három tag a shrinkage kifejezésében kioltódik. A shrinkage kiszámítása lényegében egyenértékű az r_g szerkezet konvertálásával az r_α szerkezetbe, amihez a közepes négyzetes merőleges amplitúdók ismerete szükséges [110]. Az r_α szerkezet már mentes a shrinkage hatásától, és természetesen ugyanez elmondható az $r_\alpha^0(r_z)$ és r_e szerkezetről is.

A lineárishoz hasonlóan shrinkage-effektus fellépése várható nemlineáris konfigurációk tanulmányozásakor

is [190]. Szimmetrikus síkbeli szerkezetekre és szabályos poliéderek molekulakonfigurációkra a shrinkage geometriai kifejezése különösen egyszerű. Így például a síkbeli szimmetrikus AB_3 -molekula $B \dots B$ atomtávolságának shrinkage-effektusa:

$$\delta_g(B \dots B) = \sqrt{3} r_g(A-B) - r_g(B \dots B),$$

az AB_4 tetraéderek molekulában pedig:

$$\delta_g(B \dots B) = \frac{2}{3} \sqrt{6} r_g(A-B) - r_g(B \dots B)$$

a szimmetriából következő geometriai összefüggések alapján. Hasonló molekulákban azonban még nem sok esetben mutattak ki kísérletileg megbízhatónak tekinthető shrinkage-effektust.

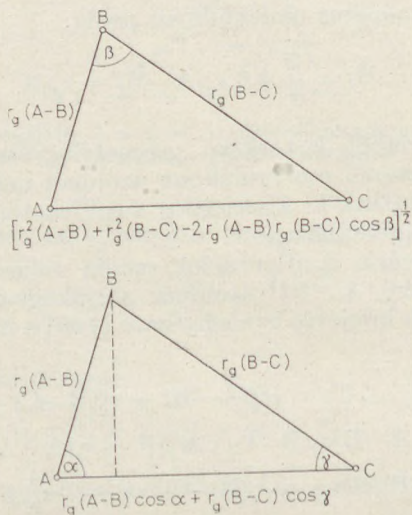
A nemlineáris konfigurációk esetén valamilyen nem kötésben levő $A \dots C$ atompár shrinkage-effektusára általánosabb kifejezés is megadható [190] a 20c ábrának megfelelően:

$$\begin{aligned} \delta_g(A \dots C) &= [r_g^2(A-B) + r_g^2(B-C) - \\ &- 2r_g(A-B)r_g(B-C) \cos \beta]^{\frac{1}{2}} - r_g(A \dots C) \approx \\ &\approx r_g(A-B) \cos \alpha + r_g(B-C) \cos \gamma - r_g(A \dots C), \end{aligned}$$

ahol β az egyensúlyi $A-B-C$ kötésszög (gyakran a szimmetriából ismert), α és γ is megfelel az egyensúlyi szerkezetnek. $\delta_g(A \dots C)$ pontos kifejezését „természetes” („natural”), gyakorlati-számítási szempontból előnyösebb közelítő kifejezését pedig „gyakorlati” („practical”) shrinkage-nek nevezik. A kettő közötti eltérés, lényegében:

$$\begin{aligned} &\{[r_g(A-B) - r_e(A-B)] \sin \alpha - \\ &- [r_g(B-C) - r_e(B-C)] \sin \gamma\}^2 / 2r_e(A \dots C), \end{aligned}$$

a kísérleti eredmények szempontjából elhanyagolható. Az egyensúlyi szögek használata folytán azonban a nem-lineáris shrinkage-effektus számításában nem mindig elhanyagolható az anharmonicitás hatása [190]. Ilyenkor a shrinkage kiszámítására alkalmasabb lehet az r_g szerkezet r_x szerkezetbe konvertálásának útját választani,



20c ábra. A „természetes” és „gyakorlati” shrinkage-effektus bemutatásához [110]

amihez csak harmonikus korrekciók szükségesek. Az r_x szerkezet már minden esetben mentes a shrinkage-effektus hatásától.

Lineáris molekula vizsgálatában a shrinkage hatását feltétlenül figyelembe kell venni. Erre az elektrondiffrakciós szerkezetanalízisben kétféle módszer használatos [149]. Az egyik szerint (I) a lineáris molekulamodellben

a kötéstávolságok szerepelnek független paraméterként, és a többi atomtávolsággal a linearitás feltételezése teremt kapcsolatot. A modell azonban tartalmazza a spektroszkópiai adatokból számított shrinkage-értékeket is. A másik módszer (II) szerint minden atomtávolság független paraméterként szerepel, és így a shrinkage-értékek kísérleti meghatározására is lehetőség nyílik. A 11. táblázat bemutatja a bróm-butadiin-molekula fontosabb atompárjaira a kétféle módszerrel (I és II) meghatározott paramétereket. Az atompárok jelölése megfelel a 21. ábrának, amelyen a bróm-butadiin radiális eloszlása látható.

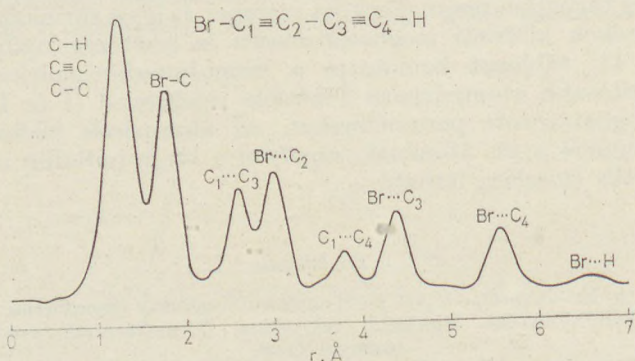
11. táblázat

A $\text{Br}-\text{C}_1=\text{C}_2-\text{C}_3\equiv\text{C}_4-\text{H}$ -molekula néhány geometriai paraméterértéke legkisebb négyzetes finomításának eredményei [149].

	I		II	
	Lineáris modell és spektroszkópiai shrinkage-értékek δ_g (SP) alkalmazásával r_a^*	δ_g (SP)	Minden atomtávolságot független paraméterként kezelve r_a^*	A meghatározott shrinkage-értékek δ_g (ED)
C—H, Å	1,107	—	1,103	—
C $\equiv$ C, Å	1,224	—	1,229	—
C—C, Å	1,382	—	1,394	—
Br—C, Å	1,794	—	1,796	—
C ₁ ...C ₃ , Å	2,597	0,010	2,594	0,029
Br...C ₂ , Å	3,012	0,006	3,008	0,017
C ₁ ...C ₄ , Å	3,805	0,026	3,829	0,024
Br...C ₃ , Å	4,380	0,020	4,375	0,044
Br...C ₄ , Å	5,580	0,043	5,581	0,067
Br...H, Å	6,644	0,088	6,645	0,106

* A vizsgálat végeredményeként megadott atomtávolságok 0,25%-kal kisebbek az itt szereplőknél, egy kísérleti skálakorrekció következtében [149]

A hexafluor-benzol-molekula a nemlineáris shrinkage-effektusra nyújt példát [191]. Síkbeli hexagonális konfigurációt feltételezve, a C—C és C—F kötéstávolság ismeretében a többi atómtávolság kiszámítható.

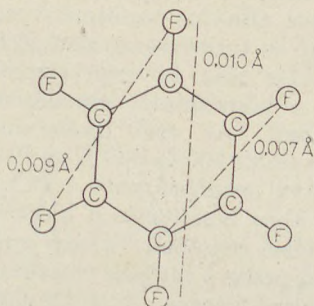


21. ábra. A bróm-butadiin kísérleti radiális eloszlása és a maximumok hozzárendelése a fontosabb atómtávolságokhoz

Az ily módon előállított elméleti radiális eloszláson azonban a távoli atomok közötti távolságok maximuma nagyobb értéknél jelentkezett, mint a kísérleti eloszláson. Az eltérést, amely lényegében a kísérletileg meghatározott shrinkage, néhány atómtávolságra a 22. ábra mutatja be. Hasonló jellegű, de szignifikánsnak nem tekinthető shrinkage-effektust tapasztaltak a hexaklór-benzol esetében [192, 193].

A nemlineáris shrinkage-effektus figyelembevétele különösen fontos lehet olyan esetekben, amikor a tanulmányozott molekula nagy amplitúdójú mozgásokat végez. Ide tartozik például valamilyen kötés körül torziós mozgás vagy a síkból kitérő (*puckering*) mozgás, például gyűrűs molekulák esetében. Mivel az elektron-

diffrakciós szerkezetanalízis tárgya lényegében az r_g szerkezet, a legkisebb négyzetes finomításban az elfogadott molekulaszimmetria hamis geometriai összefüggéseket „kényszeríthet” a geometriai paraméterekre. Hasznos lehet a spektroszkópai adatokból számított



22. ábra. A C_6F_6 -molekula esetében meghatározott néhány shrinkage-érték

shrinkage-ek bekapcsolása a szerkezetfinomításba. Ennek hiányában pedig tanácsos az atomtávolságokat — tehát nemcsak a kötéstávolságokat — minél nagyobb számban geometriai kényszer nélkül, független paraméterként kezelni. Ilyen esetekben az elektrondiffrakciós adatok önmagukban elégtelennek bizonyulhatnak a jól definiálható molekulageometria teljes felderítésére [65].

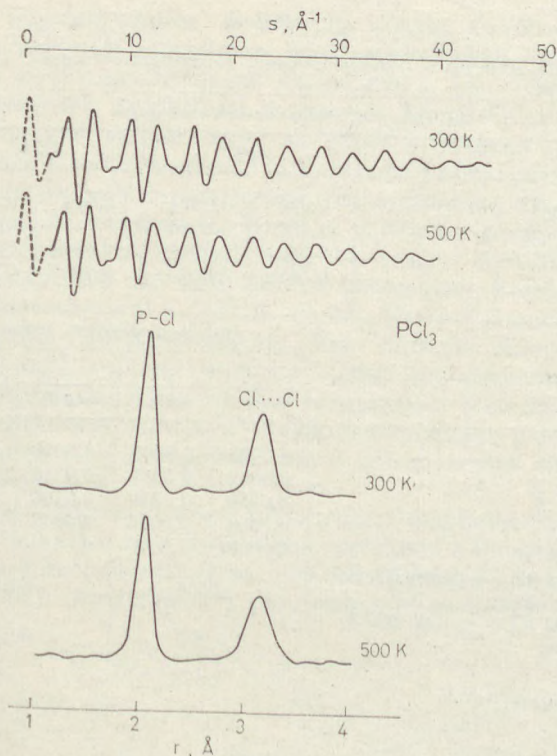
A HŐMÉRSEKLETI EFFEKTUS

Az elektrondiffrakciós atomtávolság adott hőmérsékleten a termikus egyensúlynak megfelelő átlagos érték. A hőmérséklet megváltozása megváltoztatja a molekulák eloszlását a rezgési szintek között. Ennek megfele-

lően az átlagos atomtávolság is megváltozik. Különösen az r_a atomtávolság (72), (73) kifejezésében szereplő és az anharmonicitással összefüggő $\langle \Delta z \rangle$, továbbá a $\langle (\Delta z)^2 \rangle$ közepes négyzetes párhuzamos rezgési amplitúdó és a δr tag érzékeny a hőmérsékletre, mivel lényegében az abszolút hőmérséklettel arányos mennyiségek.

A hőmérsékleti effektus tanulmányozására kis frekvenciákkal rezgő és termikusan igen stabilis molekulák alkalmasak. Eddig csak kevesen vizsgálták az atomtávolságoknak a hőmérséklet emelkedésével bekövetkező megnyúlását. Az első ilyen munkában [158] HEDBERG és IWASAKI 300 és 500 K-es fűvóka-hőmérséklet alkalmazásával meghatározta a PCl_3 -molekula szerkezetét. A 23. ábra bemutatja a kísérleti eloszlásokat. Mind az ábra felső részében látható molekuláris intenzitásokon, mind pedig a radiális eloszlásokon megfigyelhető a hőmérséklet hatása. A molekuláris intenzitáson ez abban nyilvánul meg, hogy a magasabb hőmérséklethez tartozó eloszlás gyorsabban csillapodik. A radiális eloszláson pedig a maximumok, különösen a $\text{Cl} \dots \text{Cl}$ atomtávolsághoz tartozó, a magasabb hőmérsékletnek megfelelő esetben kiszélesednek. A meghatározott szerkezeti paramétereket a 12. táblázat tartalmazza. Az atomtávolságokra kapott eredmények jó egyezésben vannak a hőmérsékleti effektusra számított és a 12. táblázatban feltüntetett értékekkel. Az AsBr_3 -on végzett hasonló kísérlet nem mutatott szignifikáns eltérést a 370 és 473 K hőmérsékleten meghatározott atomtávolságok között [162]. A rezgési amplitúdók, különösen $l(\text{Br} \dots \text{Br})$ azonban itt is jelentősen megváltoztak (370 K $0,113 \pm 0,005$ Å, 473 K $0,135 \pm 0,005$ Å).

A I_2 -molekula atomtávolságát és közepes rezgési amplitúdóját három különböző hőmérsékleten határozták meg. A kapott elektrondiffrakciós eredményeket spektroszkópiai konstansok felhasználásával — az anharmonikus oszcillátor modelljét alapul véve [vö. az r_g



23. ábra. A foszfor-triklorid 300 és 500 K hőmérsékleten végzett elektronszórási kísérlete nyomán kapott molekuláris intenzitás és radiális eloszlás [158]

atomtávolság (58) kifejezése] — számított értékekkel hasonlították össze. A paramétereket a 13. táblázat mutatja be [194].

Az elektrondiffrakcióval meghatározott paraméterek közül az atomtávolság a legkevésbé érzékeny a hőmér-

12. táblázat

A PCl_3 -molekula paramétereinek hőmérsékletfüggése [158]

Az elektrondiffrakciós kísérleti eredmények				
	300 K		505 K	
$r(\text{P}-\text{Cl})^*, \text{ \AA}$	$2,039 \pm 0,0014$		$2,045 \pm 0,0016$	
$r(\text{Cl} \dots \text{Cl}),^* \text{ \AA}$	$3,130 \pm 0,0026$		$3,142 \pm 0,0038$	
$l(\text{P}-\text{Cl}), \text{ \AA}$	$0,0501 \pm 0,0013$		$0,0594 \pm 0,0017$	
$l(\text{Cl} \dots \text{Cl}), \text{ \AA}$	$0,0834 \pm 0,0023$		$0,1097 \pm 0,0035$	
	Számított korrekciós értékek			
	P—Cl		Cl...Cl	
	300 K	505 K	300 K	505 K
$\langle (\Delta z)^2 \rangle, \text{ \AA}^2$	0,0025	0,0035	0,0070	0,0120
$\langle \Delta z \rangle, \text{ \AA}$	0,0062	0,0087	0,0172	0,0298
$\delta r_{\text{vib}}, \text{ \AA}$	0,0050	0,0070	0,0150	0,0259
$\delta r, \text{ \AA}$	0,0004	0,0006	0,0011	0,0019
$r_a - r_e, \text{ \AA}$	0,0054	0,0076	0,0161	0,0278
$r_a(505 \text{ K}) - r_a(300 \text{ K}), \text{ \AA}$	0,002 ₂		0,011 ₇	
számított				
$r_a(505 \text{ K}) - r_a(300 \text{ K}), \text{ \AA}$	0,006		0,012	
mért				

* r_a -értékek.

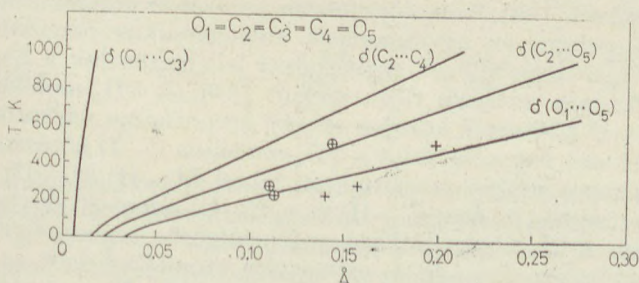
13. táblázat

A I_2 -molekula szerkezeti paramétereinek változása a hőmérséklettel [194]

	80 °C	300 °C	500 °C
$r_g, \text{\AA}$	$2,672_3 \pm 0,003_4$	$2,679_0 \pm 0,001_8$	$2,687_2 \pm 0,002_3$
$l_m, \text{\AA}$	$0,061_5 \pm 0,005_2$	$0,070_5 \pm 0,004_3$	$0,077_1 \pm 0,005_1$
$\alpha, \text{\AA}^3$	$3,9 \pm 8,4$ ($\cdot 10^{-6}$)	$10,0 \pm 11,2$ ($\cdot 10^{-6}$)	$13,0 \pm 10,2$ ($\cdot 10^{-6}$)

séklet megváltozására. A közepes rezgési amplitúdók sokkal nagyobb mértékben hőmérsékletfüggők [110]. Ennek következményeként különösen a kis frekvenciájú rezgések amplitúdói magasabb hőmérsékleteken olyan nagyra válnak, hogy az ebből következő nagy csillapítás miatt a megfelelő atomtávolság hozzájárulása az elektronszórási intenzitáshoz már viszonylag kis szórásszögeknél megszűnik. Mivel a kötésben nem levő atompárokhoz rendszerint nagyobb rezgési amplitúdó és atomtávolság tartozik, mint a kötésekhez, a szórásszög növekedésével a diffrakciós kép elveszti finomabb szerkezetét, jellegzetességeit. Ezt nevezik kimosási effektusnak („washing out effect”, „эффект вымывания”) [195]. Ennek az effektusnak a megjelenése természetesen megakadályozhatja a molekulageometria, például a kötésszög meghatározását, már a háromatomos molekula esetében is.

Már utaltunk a kísérleti hőmérséklet meghatározásával kapcsolatban arra, hogy egyes esetekben a shrinkage-effektus hőmérsékletfüggése igen jelentős lehet. Ezt itt a 24. ábrán illusztráljuk a szén-szuboxid-molekula pél-



24. ábra. A szén-szuboxid-molekula (C_3O_2) shrinkage-értékeinek változása a hőmérséklettel

A folytonos vonalak számított eredmények [124], + és ⊕ mért értékek az $O \cdots O$, ill. $C_2 \cdots O_5$ atomtávolság esetében [123]

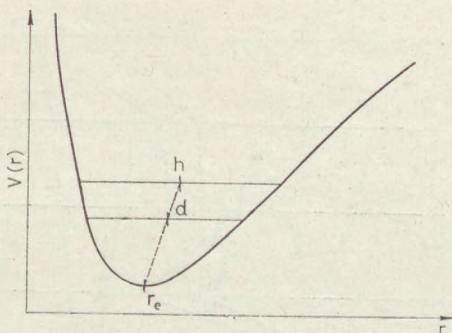
dájával. A három különböző hőmérsékleten kísérletileg meghatározott shrinkage-értékek bemutatása mellett az ábra feltünteti a spektroszkópiai számítások alapján kapott eredményeket is [123, 124].

A különböző hőmérsékleteken végzett szerkezetmeghatározásoknak különösen a konformációs analízisben van nagy jelentőségük.

AZ IZOTÓPEFFEKTUS

Az elektrondiffrakcióval meghatározott atomtávolság a közepes rezgési amplitúdó és az anharmonicitással kapcsolatos $\langle \Delta z \rangle$, valamint a δr tag tömegfüggése miatt izotóphelyettesítés hatására megváltozik. Az effektus kicsi, ezért elsősorban hidridek esetében volt remény kimutatására, mivel ezeket különösen nagy amplitúdójú és aszimmetrikus rezgések jellemzik, és ezeknél a legnagyobb a tömeg viszonylagos megváltozása az izotóphelyettesítés alkalmával.

Az első ilyen vizsgálatot BARTELL és munkatársai végezték a metán és deuterometán szerkezetmeghatározásával [196]. Az izotópeffektus hatását az átlagos atomtávolságra az egydimenziós anharmonikus oszcillátor potenciálgörbéjének segítségével jellemezhetjük a 2. és 25. ábra vázlatos rajza szerint [64]. A CH_4 -molekula C—H kötésének közepes rezgési amplitúdója várhatóan 1,2-szer nagyobb, mint a CD_4 -molekula C—D kötésének közepes rezgési amplitúdója, mivel $l(\text{C—H})/l(\text{C—D}) = = (m_{\text{D}}/m_{\text{H}})^{1/2}$. Az $r_g(\text{C—H})$ és $r_g(\text{C—D})$ eltérését lényegében a 25. ábrán látható potenciálgörbe aszimmetriája határozza meg. Az r_e egyensúlyi atomtávolságot az r_g extrapolációjával kaphatjuk meg egy C—M atompárra, ahol M végtelen nagy tömeget jelent. A metán és a deuterometán szerkezeti paramétereit a 14. táblázat tartalmazza, amelyek alapján megállapíthatjuk, hogy



25. ábra. A CH_4 - és CD_4 -molekula egydimenziós anharmonikus oszcillátornak megfelelő egyszerűsített potenciálgörbéje [64], h és d $r(\text{C}-\text{H})$, illetve $r(\text{C}-\text{D})$ értékét jelzi

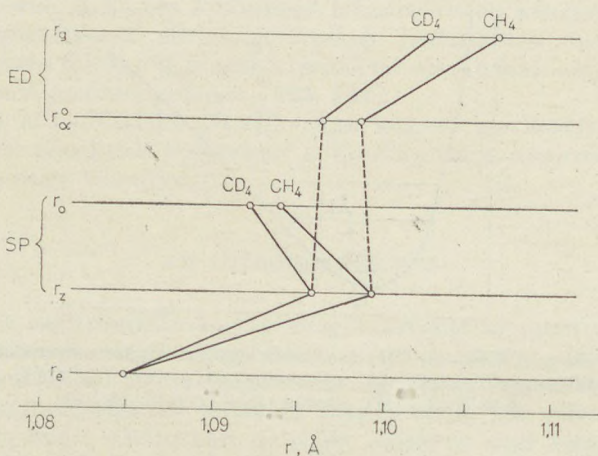
14. táblázat

A CH_4 - és CD_4 -molekula elektrondiffrakcióval meghatározott atomtávolság- és közepes rezgési amplitúdó értékei (Å) [196]

	CH_4		CD_4	
	C—H	H...H	C—D	D...D
$r_g(1)$	1,101 ₄	1,803	1,098 ₆	1,801
$r_g(0)$	1,106 ₈	1,811	1,102 ₇	1,805
l^g	0,076	0,119	0,068	0,104

legalábbis a bemutatott esetben az izotópeffektusnak valószínűs és elektrondiffrakcióval érzékelhető hatása van.

A 26. ábrán összehasonlítjuk a metán és a deuterometán elektrondiffrakcióval és spektroszkópiával meghatározott átlagos szerkezeteit [64]. Mindkét molekula esetében az elektrondiffrakciós r_g mintegy 0,01 Å-mel nagyobb a spektroszkópiai r_0 -nál. Az r_α^0 és r_z szerkezet azonban már jól egyezik, de a C—H és C—D kötés



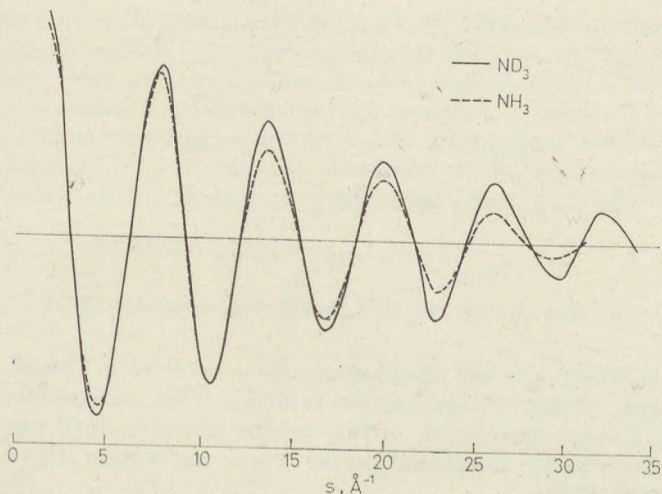
26. ábra. A metán szén-hidrogén atomtávolság-paraméterei [64]

hossza között még itt is szembetűnő az eltérés, amit az izotóphelyettesítésnek megfelelően az anharmonicitásbeli eltérés okoz. Az r_e egyensúlyi atomtávolság viszont már azonos, jelezve, hogy semmiféle rezgési effektust nem tartalmaz.

A metánon kívül még a következő vegyületepárokat is vizsgálták:

NH_3, ND_3	[197, 198]
$\text{CH}_3\text{NH}_2, \text{CD}_3\text{ND}_2$	[199]
$\text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_2\text{D}_6$	[200]
$\text{B}_2\text{H}_6, \text{B}_2\text{D}_6$	[201]
$\text{H}_2\text{O}, \text{D}_2\text{O}$	[202]
$\text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{D}_4$	[203]
$(\text{HCOOH})_2, (\text{HCOOD})_2$	[204].

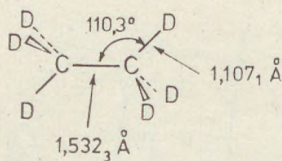
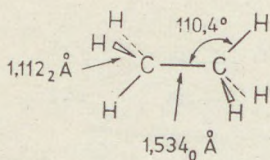
Az izotóphelyettesítés jellegzetes hatással van az elektrondiffrakciós kísérleti eloszlásokra. A molekuláris



27. ábra. Az NH_3 és ND_3 kísérleti molekuláris intenzitás-eloszlása [197]

intenzitáson a legszembetűnőbb a kisebb tömegű izotóp-hoz tartozó nagyobb csillapítás, amely a nagyobb rezgési amplitúdó következménye. Ezt illusztrálja a 27. ábra, az NH_3 — ND_3 vegyülepár esetében [197]. Ennek megfelelően a radiális eloszláson a könnyebb molekula atomtávolságaihoz nagyobb félértékszélességű maximumok tartoznak.

Az előbbieken említett vizsgálatok célja elsősorban az ún. primer izotópeffektus meghatározása volt, amikor is a tanulmányozott kötés valamelyik atomját helyettesítik izotóppal. Érdekes azonban a szekunder izotópeffektusról is információt nyerni, ami az izotóphelyettesítéses molekulában olyan kötés tanulmányozását jelenti, amelynek egyik atomjában sem történik változás. Bár az etán-deuteroetán vegyülepár esetében meghatáro-



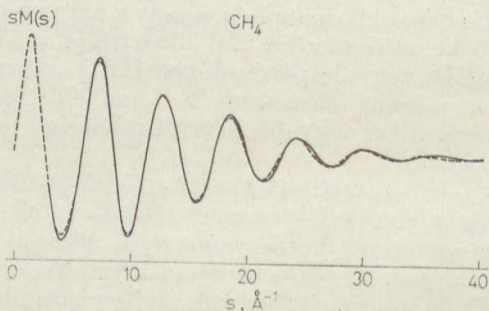
$$r(\text{C}-\text{H}) - r(\text{C}-\text{D}) = 0,005_0 \pm 0,0006 \text{ \AA}$$

$$r(\text{C}-\text{C})_{\text{C}_2\text{H}_6} - r(\text{C}-\text{C})_{\text{C}_2\text{D}_6} = 0,001_6 \pm 0,0007 \text{ \AA}$$

28. ábra. A C_2H_6 és C_2D_6 molekulageometriája [205]

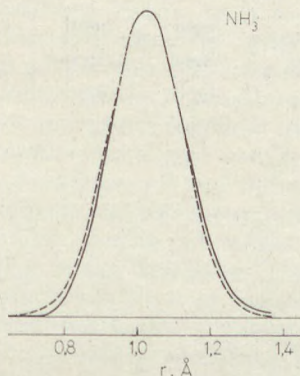
zott effektusok a 28. ábra szerint igen csekélyek, a különbségek előjelét jó egyezésben találták azzal a molekulageometriai elmélettel, amely a nem kötésben levő atomok közötti taszítóhatásokat veszi elsősorban figyelembe [205].

A hidrogénatomot tartalmazó kötések vizsgálatában a rezgési effektusok hatása a nagymértékű anharmonicitás miatt is fontos. Általában az anharmonicitás a molekuláris intenzitás (40) kifejezésének α aszimmetria-



29. ábra. A metán kísérleti molekuláris intenzitása (—) és a csak harmonikus rezgéseket tartalmazó modellre számított elméleti eloszlás (- - -) [196]

paraméterén keresztül jelentkeznek. A molekuláris intenzitáseloszláson ez frekvenciamodulációban nyilvánul meg, amit a 29. ábra illusztrál a CH_4 esetében. Itt a folytonos vonal a kísérleti eloszlás, a szaggatott pedig a harmonikus rezgések feltételezésével kiszámított elméleti eloszlás [196]. A radiális eloszláson az anharmonicitás hatása abban nyilvánul meg, hogy a kisebb r -értékek



30. ábra. Az NH_3 N—H kötésének megfelelő maximum a kísérleti radiális eloszláson (—) és a harmonikus közelítésnek megfelelő elméleti eloszlás (- - -) [198]

felől meredekebb, a nagyobb r -értékek felé pedig lankásabb lefutású az eloszlás. A 30. ábra az NH_3 -molekula N—H kötésének megfelelő kísérleti eloszlást (folytonos vonal) is bemutatja az azonos atomtávolság és rezgési amplitúdó felhasználásával, harmonikus közelítésnek megfelelően kiszámított elméleti eloszlással (szaggatott vonal) együtt [198].

Az anharmonicitás és ennek megfelelően az izotópeffektus még az abszolút zérusponthoz tartozó $r_\alpha^0(r)_z$ szerkezetben, vagyis a rezgési alapállapotnak megfelelő

átlagos szerkezetben is észlelhető, és csak a hipotetikus r_e egyensúlyi szerkezet mentes tőle. A rezgési effektusokat a különböző átlagos szerkezetekben összefoglalóan az alábbiakban mutatjuk be KUCHITSU és CYVIN nyomán [164]:

	r_g	r_α	$r_\alpha^0(r_z)$	r_e
Shrinkage-effektus	igen	nem	nem	nem
Hőmérsékleti effektus	igen	igen	nem	nem
Izotópeffektus	igen	igen	igen	nem

Az előző fejezetben láttuk, hogy a rezgési effektusok közül az elektrondiffrakcióval meghatározott atomtávolság esetén a legszembetűnőbb a shrinkage-effektus. Nem kevésbé fontos szerepet játszik ez az effektus olyan intramolekuláris mozgások fellépése esetén, amelyek kis harmonikus oszcillációkkal már nem írhatók le. A molekulageometria általában jobban definiált és pontosabban meghatározható, ha az intramolekuláris mozgások kis amplitúdójúak, amire jó példa az adamantán-molekula ($C_{10}H_{16}$) merev kalitkája [144]. A nagy amplitúdójú mozgások nehezítik a geometria pontos felderítését, de a kémiai szerkezetkutatásban gyakran éppen a legérdekesebb jelenségek tartoznak ide, mint például torziós mozgás, forgási izoméria, pszeudorotáció stb. Nagy gyakorlati jelentősége miatt közülük is kiemelhető a forgási izoméria, illetve a következményeként fellépő konformációs egyensúlyok tanulmányozása [33]. Ezen a helyen azonban, mivel tanulmányunk jellegének megfelelően elsősorban a meghatározott atomtávolság értelmezésének kérdéseivel foglalkozunk, csak néhány jellegzetes példát említünk meg a nagy amplitúdójú mozgások legfontosabb típusainak köréből.

TORZIÓS MOZGÁSOK

A torziós mozgások az elektronszórási intenzitás-eloszlást és a radiális eloszlást bonyolultabbá teszik, de ugyanakkor ezeknek az eloszlásoknak az alapján lehetőség van a torziós mozgásokra vonatkozó fontos információk összegyűjtésére [206—208]. Az elektrondiffrakciós módszerrel az olyan gátolt forgást a legalkalmasabb tanulmányozni, amelyben a forgási gát elég magas ahhoz, hogy a szerkezetet jól meghatározott belső elfordulási szöggel jellemezzük. Ilyenkor az egyensúlyi helyzet környezetében a forgási gát magasságától függően torziós mozgás lép fel. Mivel a molekula elektronszórási intenzitása az atomtávolságok molekulán belüli eloszlásától függ, torziós mozgás esetén egyes atomtávolságokat a forgási szög függvényében kell megadni. Egy ilyen, a forgástól függő r_{ij} atomtávolság hozzájárulása a molekuláris intenzitáshoz a következő kifejezéssel arányos:

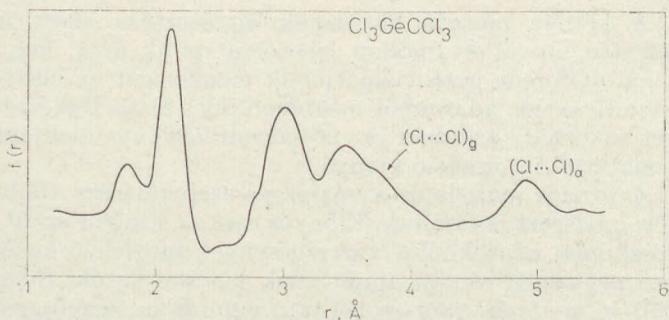
$$g_{ij}(s) \int_0^{2\pi} \exp \left[-\frac{1}{2} l_{ij, \text{váz}}^2(\Phi) s^2 \right] \cdot \frac{p(\Phi)}{r_{ij}(\Phi)} \sin [r_{ij}(\Phi) s] d\Phi, \quad (77)$$

ahol $p(\Phi)d\Phi$ annak a valószínűsége, hogy a torziós szög Φ és $\Phi + d\Phi$ között található, és

$$p(\Phi) = K \exp \left[-\frac{V(\Phi)}{kT} \right]. \quad (78)$$

Itt $V(\Phi)$ a forgást akadályozó potenciál és K normálási tényező.

A forgástól függő atomtávolság hozzájárulását a molekuláris intenzitáshoz az összes lehetséges Φ szögek-



31. ábra. A $\text{Cl}_3\text{GeCCl}_3$ kísérleti radiális eloszlása, jelezve a $(\text{Cl} \dots \text{Cl})_{\text{gauche}}$ és $(\text{Cl} \dots \text{Cl})_{\text{anti}}$ atomtávolság megjelenési helyét

hez tartozó hipotetikus torziómentes modell megfelelő súlyozású keverékének hozzájárulásával helyettesíthetjük. A keverék minden egyes modelljében a rezgési amplitúdó csak a torziómentes vázrezgés hatását tartalmazza. A torziós mozgás következményeként a kísérleti radiális eloszláson a forgási szögtől függő atomtávolságnak megfelelő maximum kiszélesedik. Jól látható ez például a $\text{CCl}_3\text{GeCl}_3$ -molekula $(\text{Cl} \dots \text{Cl})_{\text{gauche}}$ atomtávolságának megfelelő maximumán, amely a szomszédos atomtávolságokkal egybeolvad (31. ábra) [209].

A kísérleti adatokból közvetlenül egy ún. effektív rezgési amplitúdó határozható meg, amely magába foglalja mind a torziós mozgás, mind pedig a vázrezgés hatását. Az l_{eff}^2 effektív közepes négyzetes amplitúdóra a következő összefüggés írható fel

$$l_{\text{eff}}^2 = l_{\text{váz}}^2 + l_{\text{tor}}^2, \quad (79)$$

ahol $l_{\text{váz}}^2$ és l_{tor}^2 a vázrezgés, illetve a torziós rezgés hozzájárulását fejezi ki az effektív közepes négyzetes amplitúdóhoz. A (77) kifejezés alkalmazásához szükség van a torziós rezgés és a vázrezgés hatásának szeparálására.

A kétféle mozgás hatásának elválasztása azért is jelentős, mivel ily módon lehetőség nyílik arra, hogy a gátolt forgás potenciálgátjának magasságát az elektromosdiffrakciós adatokból megbecsüljük [210]. Nehézséget okozhat azonban a potenciálfüggvény alakjára vonatkozó információ hiánya.

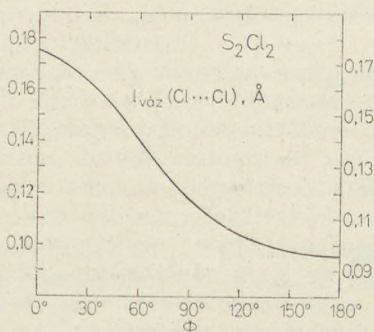
A torziós mozgás és a vázrezgés szeparálására többféle módszert javasoltak. Előnyös eset az, amikor spektroszkópiai adatokból a vázrezgéseknek megfelelő közepes négyzetes rezgési amplitúdók kiszámíthatók. Sikertült jó eredményeket szolgáltatató empirikus összefüggéseket is felállítani egyes molekulatípusokra [211]. Így például az $Y-X-X-Y$ -molekulában az $X-X$ kötés körüli forgási szög függvényében CYVIN és munkatársai a következő összefüggést javasolták a vázrezgési amplitúdó kifejezésére:

$$l_{váz}^2 = (\alpha + \beta \cos \Phi + \gamma \cos^2 \Phi) / \varrho, \quad (80)$$

ahol α , β és γ konstans, ϱ az $Y \dots Y$ atomtávolság, amint az a *szin*-helyzettől ($\Phi = 0$) az *anti*-helyzetig ($\Phi = 180^\circ$) változik. A vázrezgés amplitúdójának erős forgásszögfüggését illusztrálja a dikén-diklorid példája a 32. ábrán.

Hasonló empirikus összefüggést alkalmazott például KVESETH, SEIP és STØLEVIK a hexafluor-2-butin ($F_3C-C \equiv C-CF_3$) vizsgálatában [212]. A legkisebb négyzetes finomítást mind a nyitott és a fedő állású konformerre, mind pedig a szabad forgás esetére elvégezték, és nem tapasztaltak lényeges eltérést. Empirikus összefüggésből [213] származó vázrezgési amplitúdó értékeket, valamint a (77) kifejezést alkalmazva, és feltetelezve, hogy a belső forgás potenciálfüggvénye

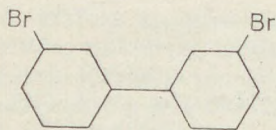
$$V(\Phi) = \frac{1}{2} V_0 (1 - \cos 3\Phi) \quad (81)$$



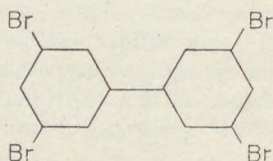
32. ábra. Az S_2Cl_2 -molekula $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ atompárjának vázrezgési amplitúdója az S—S kötés körüli elfordulás szögének függvényében ($T = 298 \text{ K}$) [211]

alakú, a kísérleti és elméleti eloszlások között a legjobb egyezést a $V_0 = 0,1 \text{ kcal} \cdot \text{mól}^{-1}$ érték alkalmazásával kapták. Ez azonban nem különbözött szignifikánsan zérustól. Gyakorlatilag tehát a vizsgálat a szabad forgás megállapítását eredményezte, jól illusztrálva azt, hogy a szabad forgás és az igen alacsony potenciálgát esete elektrondiffrakcióval nem különböztethető meg. Ebben a vizsgálatban figyelembe vették a forgástól függő $F \cdots F$ atomtávolságok shrinkage-effektusát is. A shrinkage elhanyagolásának és az $l_{\text{vib}}(\Phi)$ konstans feltételezésének hatása az előbbi vizsgálat eredményéhez képest az atomtávolságokban néhány ezred Å eltérést okozott a hexafluor-2-butin egy másik vizsgálatában [214], amely egyébként szintén a szabad forgás jelenlétét állapította meg.

Szellemes, bár igen munkaigényes eljárást alkalmazott BASTIANSEN és SKANCKE a torziós mozgás vizsgálatára a nem *orto*-szubsztituált bifenilek esetében [215]. A 3,3'-dibróm-bifenil (I) és a 3,5,3',5'-tetrabróm-bifenil (II)

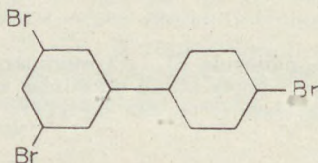


(I)



(II)

forgásszögfüggő távoli Br . . . Br atomtávolságának torziós mozgását a 3,5,4'-tribróm-bifenil (III) távoli,



(III)

forgástól független Br . . . Br távolság rezgési amplitúdójának felhasználásával tanulmányozták. Ez utóbbi ugyanis tisztán vázrezgéstől származik, tehát elfogadták (I) és (II) távoli Br . . . Br vázrezgésének jellemzéséül is. Felhasználták továbbá azt a megállapítást, hogy mindhárom molekulában a két hatos gyűrű egymáshoz viszonyított elfordulása közelítőleg egyforma, 45° körüli. Az (I) és a (II) molekulára az $l_{\text{váz}}$ (Br . . . Br) és a σ_ϕ torziós szögamplitúdó számos kombinációjára kiszámították az elméleti radiális eloszlást. Ezeknek az eloszlásoknak a Br . . . Br atomtávolsághoz rendelt maximuma alapján leolvasott „effektív” l -értéket azután összehasonlították a kísérleti radiális eloszlásból meghatározott l_{eff} (Br . . . Br)-értékkel. Az egyezést adó értékpárok közül pedig azt választották ki, amelyekben $l_{\text{váz}}$ (Br . . . Br) a (III) molekulára meghatározott effektív (de csak vázrezgési) amplitúdóval egyezett meg.

(σ_Φ értékét ily módon $15-20^\circ$ közöttinek állapították meg mindkét molekulában.)

A torziós mozgás és a vázrezgés szeparálására KARLE által javasolt módszer [210] alkalmazásához szükség van a forgást akadályozó potenciált leíró függvény alakjának ismeretére. Ennek birtokában viszont a forgási gát magassága a molekulageometria és legalább két forgástól függő atomtávolság effektív közepes rezgési amplitúdójának ismeretében meghatározható. Olyan két atomtávolság jöhet számításba, amelyekről feltételezhetjük, hogy vázrezgési amplitúdójuk egyenlő nagyságú. Felhasználva a (77) kifejezést, kiszámítják a torziós amplitúdót a $V(\Phi)$ függvényben szereplő V_0 gátmagasság különböző értékeinél az alábbi összefüggés alapján:

$$l_{\text{tor}}^2 = \frac{\int_{-a}^a [r(\Phi) - r_e]^2 \exp [-V(\Phi)/kT] d\Phi}{\int_{-a}^a \exp [-V(\Phi)/kT] d\Phi}. \quad (82)$$

Ezt az összefüggést mindkét forgástól függő atomtávolság torziós amplitúdójára alkalmazzák. A V_0 -értékek függvényében ábrázolt $l_{\text{váz}}^2 = l_{\text{eff}}^2 - l_{\text{tor}}^2$ görbék metszéspontja azután megadja a molekulára jellemző V_0 - és $l_{\text{váz}}^2$ -értéket. A (82) kifejezésben

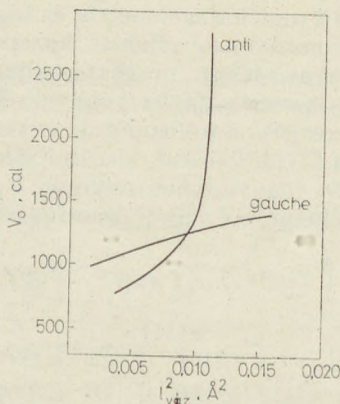
$$r(\Phi) = [c_1 + c_2 \cos (\Phi_e + \Phi)]^{\frac{1}{2}},$$

$$r_e = [c_1 + c_2 \cos \Phi_e]^{\frac{1}{2}},$$

$$c_1 = \frac{1}{2} (R_2^2 + R_1^2), \quad c_2 = \frac{1}{2} (R_2^2 - R_1^2).$$

R_2 és R_1 a forgásfüggő atomtávolság maximális, illetve minimális értéke a forgás során, Φ_e pedig az egyensúlyi szerkezethez tartozó forgási szög. Az integrálás határai

(82)-ben a potenciálminimumot határoló maximumokhoz tartozó szögek. Utalva arra, hogy a módszer alkalmazhatóságának részletes indoklása megtalálható KARLE eredeti közleményében [210], itt példaként még egy konkrét alkalmazási eredményt említünk meg. A

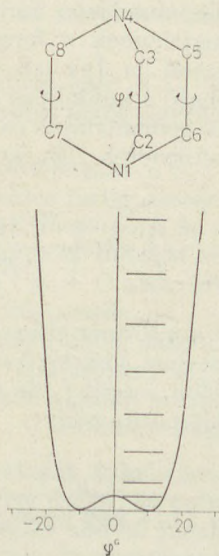


33. ábra. Grafikus megoldás potenciálgát meghatározására a $\text{Cl}_3\text{GeCCl}_3$ esetében

$\text{Cl}_3\text{GeCCl}_3$ -molekula esetében, feltételezve, hogy a potenciál (81) alakú, és ennek megfelelően $\alpha = \pi/3$, a numerikus integrálás a 33. ábrán bemutatott grafikus megoldáshoz vezetett, s ez a $V_0 = 1,1 \text{ kcal} \cdot \text{mól}^{-1}$ értéket szolgáltatotta [209].

Az utóbbi időben gyűrűs molekulákban fellépő torziós mozgást is sikerült tanulmányozni. Így például a trietilén-diamin- vagy az 1,4-diaza-biciklo(2.2.2)oktán-molekula (hidrogénatomok nélküli vázát a 34. ábra mutatja be) a D_{3h} szimmetriájú merev konfigurációhoz képest a C—C kötések körül torziós mozgást végez, ami D_3 szimmetriájú szerkezet kialakulását eredményezi

[60]. A kísérleti radiális eloszláson ez abban nyilvánul meg, hogy a $C_2 \dots C_8$ és a $C_3 \dots C_7$ atomtávolságnak megfelelő maximum kiszélesedik. A „kvázi- D_{3h} ” szerke-



34. ábra. A trietilén-diamin-molekula modellje és a torziós mozgás potenciálja a torziós szög függvényében [60]

zetnek megfelelő, 34. ábrán bemutatott potenciálnak dupla minimuma van $\Phi = 10^\circ$ -nál és egy kis púpja $\Phi = 0^\circ$ -nál, ahol Φ az $N_1-C_2-C_3$ és $C_2-C_3-N_4$ sík által bezárt szög. Hasonlóan „kvázi- D_{3h} ” szerkezetűnek találták a biciklo(2.2.2)oktán-molekulát is [216], míg a biciklo(2.2.2)oktén és biciklo(2.2.2)oktadién meglehetősen merev rendszer a C_{2v} szimmetriának megfelelő helyzetben éles energiaminimummal [217].

KONFORMÁCIÓS EGYENSÚLYOK

Két vagy több forgási izomer, más néven konformer vagy rotamer együttes jelenléte a torziós mozgás speciális esete. A radiális eloszláson mindegyik konformernek megfelelően megjelennek a forgástól függő atomtávolságok maximumai is. Így az elektrondiffrakciós módszerrel detektálható a különböző konformerek jelenléte, meghatározható geometriájuk és relatív arányuk is. Ez utóbbiból a konformerek ΔE_m energiakülönbsége is kiszámítható:

$$\frac{N_1}{N_2} = n \frac{f_1}{f_2} \exp \left(- \frac{\Delta E_m}{RT} \right), \quad (83)$$

ahol N_1/N_2 az 1 és 2 konformer aránya, n az 1 konformer súlya a 2 konformerhez viszonyítva a molekulaszimmetriának megfelelően, végül f_1 és f_2 a két konformer rezgési és forgási állapotösszege;

$$f = \frac{(I_A I_B I_C)^{\frac{1}{2}}}{\prod_i [1 - \exp(-h\nu_i/kT)]}.$$

Itt I_A , I_B és I_C a fő tehetetlenségi nyomaték, ν_i pedig a normálfrekvenciák. Az f_1/f_2 hányados rendszerint egyhez közeli értékű.

A konformációs egyensúlyok közül azok alkalmasabbak elektrondiffrakciós vizsgálatra, amelyekben a minél kisebb számú konformert magas potenciálgát választja el. Ilyenkor ugyanis az átmeneti forgási formák hozzájárulása az intenzitás- és radiális eloszláshoz elhanyagolható. Ez az eset ugyanakkor az esetleges gátmagasság-meghatározás szempontjából előnytelen.

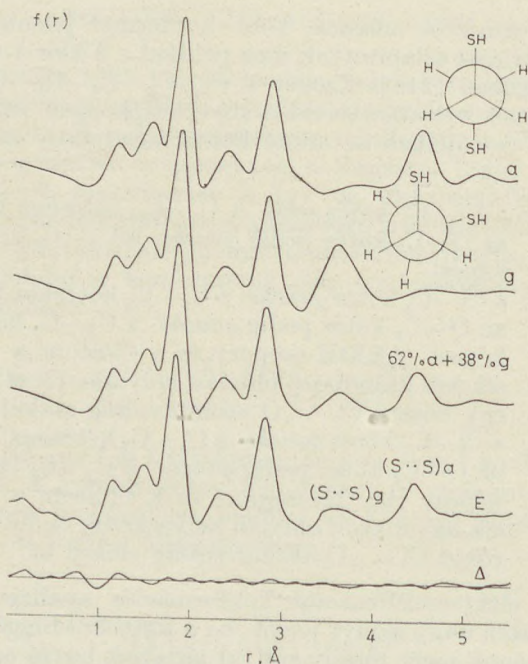
Kettőnél több forgási izomer jelenléte nagyon megnehezíti a vizsgálatot, ha egyáltalán még lehetséges

a konformációs analízis. Több konformer jelenlétét és geometriáját állapítottuk meg például a 3-klór-1-propanol gőzében [218]. Ezeket a $\text{Cl}-\text{C}_3-\text{C}_2-\text{C}_1-\text{O}$ lánc kötéseinek orientációjával a következőképpen jellemezhetjük (zárójelben az adott konformer relatív mennyisége):

- (17 %): a $\text{Cl}-\text{C}_3$ kötés *anti*- a C_1-C_2 kötéshez képest, az $\text{O}-\text{C}_1$ kötés pedig *gauche*- a C_2-C_3 kötéshez képest.
- (64 %): a $\text{Cl}-\text{C}_3$ kötés *gauche*- a C_1-C_2 kötéshez képest, az $\text{O}-\text{C}_1$ kötés pedig *gauche*- a C_2-C_3 kötéshez képest. Az OH-csoport és a Cl-atom a $\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3$ sík két különböző oldalán helyezkedik el, és így egy hosszú $\text{Cl} \dots \text{O}$ atomtávolság alakul ki.
- (19 %): a $\text{Cl}-\text{C}_3$ kötés *gauche*- a C_1-C_2 kötéshez képest, az $\text{O}-\text{C}_1$ kötés pedig *gauche*- a C_2-C_3 kötéshez képest. Az OH-csoport és a Cl-atom a $\text{C}_1\text{C}_2\text{C}_3$ sík ugyanazon oldalán helyezkedik el, és így egy rövid $\text{Cl} \dots \text{O}$ atomtávolság alakul ki.

Az elektrondiffrakciós konformációs analízis szempontjából nagy előnyt jelent, ha a forgástól függő atomtávolságok nagy relatív súllyal járulnak hozzá az eloszlásokhoz, és az egyes konformerekhez tartozó forgásfüggő atomtávolságok egymástól és a többi atomtávolságtól jól szeparálódnak. Mindez igen jól teljesül például az etán-1,2-ditiol esetében [31, 32], amint azt a 35. ábrán bemutatott radiális eloszlás illusztrálja, feltüntetve a $\text{C}-\text{C}$ kötés körüli *anti*- és *gauche*-rotamernek megfelelő $\text{S} \dots \text{S}$ atomtávolság 4,4 és 3,5 Å körül jelentkező maximumát.

Az elektrondiffrakciós felvételeket rendszerint azon a legalacsonyabb hőmérsékleten készítik, amelyen már elegendő gőznyomás van, hogy így különféle zavaró körülmények (pl. nagyobb rezgési amplitúdók, többszörös szórás) hatását csökkentse. Ettől az elvtől azonban



35. ábra. Az etán-1,2-ditiol radiális eloszlásai

$a = \text{anti}, g = \text{gauche}$

a konformációs analízisek esetén gyakran eltérnek. Olyan esetben van erre szükség, amikor például valamelyik tanulmányozandó konformer az alacsonyabb hőmérsékleten túlságosan csekély vagy nem is észlelhető mennyiségben van jelen. Így az etilén-klór-hidrin ($\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$) gőzével szobahőmérsékleten végzett kísérletből előállított radiális eloszláson csak a *gauche*-konformernek megfelelő maximumok jelentek meg [219], míg a 200 °C-os fűvóka-hőmérsékleten vég-

zett kísérlet radiális eloszlásán $4 \text{ \AA}$ körül határozott maximum jelezte az *anti*-konformer (15—25 %-os) jelenlétét, a $(\text{Cl} \dots \text{O})_{\text{anti}}$ atomtávolságnak megfelelően [220].

A konformációs analízis különböző hőmérsékleteken való megismétlésére a forgási potenciál részletes tanulmányozásához is szükség lehet. Így például a B_2Cl_4 -ot 251, 295, 331, 376 és 423 K-en [42], az oxalil-kloridot pedig 0, 80 és 190 °C-on [221] is megvizsgálták.

PSZEUDOROTÁCIÓ

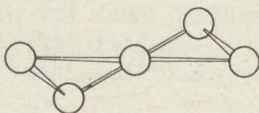
Gyűrűs rendszerek vizsgálatát igen bonyolulttá tehetik a nagy amplitúdójú mozgások, különösen ha pszeudorotációra is lehetőség van. Pszeudorotáció esetén a kötések körüli torziós szögek megváltoznak, de ezzel a kötésszögeknek csak minimális megváltozása jár együtt, így a pszeudorotációs energiagát viszonylag kicsi (lásd pl. [222]).

Hatos gyűrűk esetében gyakran még egyszerűbb a helyzet, mivel a leggyakrabban előforduló székkonformáció (szimmetriaviszonyai miatt) nem vesz részt pszeudorotációban [222]. Így például az 1,4-dioxán gőzében csak székkonformer van jelen [223].

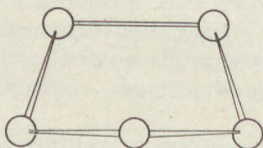
Ötös gyűrűk esetében már ritkábban fordul elő, hogy a körültekinthető vizsgálat csak egyetlen olyan statikus modellt találjon, amely jól reprodukálja a kísérleti eloszlásokat, a többi modell pedig nagy biztonsággal elvethető legyen. A tetrahidro-tiofén [224] és a tetrahidro-szelenofén [225] esetében az energiaszámításokkal összhangban a C_2 szimmetriájú modellre (36. ábra) számított eloszlások jó egyezésben voltak a kísérleti eloszlásokkal, míg a C_s szimmetriájú modellre (36. ábra) nem sikerült ilyen egyezést elérni. Az 1-klór-2,5-ditia-foszfolán esetében pedig a C_s szimmetriájú modell

(axiális helyzetű klóratommal) adott jó egyezést, szemben a C_2 szimmetriájú modellel [226].

Az 1,2,4-trioxa-ciklopentán vizsgálatában ezzel szemben a C_2 és C_s szimmetriájú modell lényegében egyformán kiválóan egyezett a kísérleti adatokkal [227].



„fél szék” vagy „csavart” modell, C_2



„boríték” modell, C_s

36. ábra. Az ötös gyűrű atomvázának két modellje

Ennek megfelelően feltételezték, hogy szimmetria nélküli statikus modellek és gátolt vagy szabad pszeudorotáció-nak megfelelő modellkeverékek is jó egyezést adnak. Egyedül az elektrondiffrakciós adatok alapján tehát ebben az esetben nem lehet a modellek között egyértelműen választani. A konformációsenergia-számítások szerint a C_2 szimmetriájú *csavart* modell részesíthető előnyben. Ezt támasztotta alá a 3-karbometoxi-5-anizil-1,2,4-trioxa-ciklopentán kristályos fázisú röntgen-diffrakciós vizsgálata is [228]. Az elektrondiffrakciós

vizsgálat szabad pszeudorotáció lehetőségét állapította meg a tetrahidrofurán [229] és a ciklopentán [230] esetében, ami jó összhangban van az előbbi esetében a mikrohullámú, az utóbbi esetében pedig az infravörös [231] spektroszkópiai mérések eredményeivel.

A nagy amplitúdójú mozgások következményeként fellépő pszeudorotáció lehetősége nem korlátozódik gyűrűs molekulákra. Különösen szervesetlen fluoridok esetében figyeltek meg olyan nagy amplitúdójú mozgásokat, amelyek pszeudorotációra emlékeztetnek. A IF_7 -molekula elektrondiffrakciós vizsgálata nagy vonalakban a pentagonális bipiramisos modell (D_{5h}) megvalósulására utalt [232]. A részletesebb szerkezetanalízis azonban [233] a kísérleti és az elméleti eloszlásnak az $\text{F} \dots \text{F}$ atomtávolságok tartományában jelentkező kisméretű eltéréseit is figyelembe vette, és azt állapította meg, hogy a kísérleti eloszlásokat egyaránt jobban reprodukálták a C_2 és C_s szimmetriájú modellekre számított elméleti eloszlások. Hasonlóan jobb egyezést értek el a szabad pszeudorotációt jellemző modellkeverék alkalmazásával. Ugyanilyen eredményre vezetett a ReF_7 vizsgálata is [234]. Ezeknek a pentagonális bipiramisos molekuláknak az ekvatoriális helyzetben levő ligandumai lényegében ötös gyűrűt képeznek, és ennek megfelelően mozgásuk az ötös gyűrűk pszeudorotációjával teljesen analóg.

A XeF_6 esetében a $\text{Xe}-\text{F}$ és $\text{F} \dots \text{F}$ atomtávolságoknak a kísérleti eloszláson megjelenő maximumai szokatlanul diffúzak voltak [235], utalva a nagy amplitúdójú mozgások jelenlétére. A szerkezetet valóban nemcsak torzult oktaéderes modellel lehetett leírni, hanem olyan dinamikus modellel is, amelyben a fluorligandumok és a Xe-atom magános elektrópárja sajátos pszeudorotáció jellegű mozgásban vesz részt [236].

Az előbbi példáktól eltérően, a PF_5 -molekula esetében az elektrondiffrakciós eloszlásokat kitűnően reprodu-

kálták a statikus D_{3h} szimmetriájú trigonális bipiramisos modellel, amelyben kétféle, szignifikánsan különböző (axiális és ekvatoriális) kötéstávolság szerepel [237]. Más fizikai módszerek (pl. NMR) azonban itt is állandó gyors pszeudorotációs átrendeződéseket mutattak ki (vö. [238]).

MOLEKULÁK SÍKBELISÉGE ÉS LINEARITÁSA

Az elektrondiffrakciós vizsgálat eredményeként határozottan síkbelinek vagy nem síkbelinek adódó geometriák mellett gyakran előfordulnak olyan esetek, amikor az adott termikus egyensúlyhoz tartozó átlagos szerkezet a síkbelitől a síkra merőleges irányú (*out-of-plane*) nagy amplitúdójú rezgések következtében tér el. A molekula síkbeliségéről megbízhatóan dönteni csak a rezgési alapállapotnak megfelelő $r_\alpha^0(r_z)$ szerkezet alapján lehet, amely az elektrondiffrakcióval közvetlenül meghatározott r_g szerkezettől eltérően már nem tartalmazza sem a síkra merőleges irányú rezgésektől származó shrinkage-, sem pedig a hőmérsékleti effektust.

A triszilil-aminről, $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$, már az elektrondiffrakció vizuális technikájával megállapították [239], hogy síkbeli Si_3N váza van. Pontosabban, az átlagos $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ kötésszögre $119,6 \pm 1,0^\circ$ -ot határoztak meg. A síkbeliségnek megfelelő 120° -tól az eltérés tehát a kísérleti hibahatáron belül maradt. Ez természetesen nem jelent feltétlenül síkbeli egyensúlyi szerkezetet, hiszen az említett átlagos szerkezet nemcsak valamivel nagyobb, hanem valamivel kisebb egyensúlyi $\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ kötésszöggel is összeegyeztethető. A spektroszkópiai adatok szerint is [240] a molekula síkbeli, és újabb elektrondiffrakciós vizsgálat eredményének ($\text{Si}-\text{N}-\text{Si}$ $119,7 \pm 0,1^\circ$) megfelelően az átlagos szerkezet eltérése a sík-

belítől a Si . . . Si atomtávolságban jelentkező 0,007 Å-ös shrinkage-effektussal magyarázható [241].

Lényegében az előbbihez hasonló eset a trimetil-alumínium, $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ [242], amelyre síkbeli C_3Al vázat feltételezve (D_{3h} szimmetria) végezték el a szerkezetanalízist, és $\delta(\text{C} \dots \text{C})$ 0,012 Å shrinkage-effektust határoztak meg. Ilyenkor azonban megnyugtatóbb, ha spektroszkópiai adatok is rendelkezésre állnak a molekulaszimmetria eldöntéséhez, illetve lehetőség van az r_g szerkezetre megállapított shrinkage-effektus értékét a számítottal összehasonlítani.

A monomer alumínium-triklorid (AlCl_3) egyensúlyi szerkezetének vagy legalábbis r_z szerkezetének megállapításához sem áll ma még minden adat rendelkezésre. A 800 K-es elektronszórási kísérletből kapott radiális eloszlás alapján ZASZORIN és RAMBIDI meghatározta az $\text{Al}-\text{Cl}$ $2,06 \pm 0,01$ Å és $\text{Cl} \dots \text{Cl}$ $3,53 \pm 0,01$ Å atomtávolságot [$r_g(1)$ értékek], ami $118 \pm 1,5^\circ$ $\text{Cl}-\text{Al}-\text{Cl}$ kötésszögnek, tehát lapos piramisos konfigurációnak felel meg [243]. Figyelembe véve a lehetséges jelentős shrinkage-effektust, az egyensúlyi szerkezetet síkbeli konfigurációval jellemezték, és a kapott átlagos szerkezet eltérését a síkbelítől a nagy amplitúdójú, kis frekvenciájú, síkra merőleges rezgésekkel értelmezték. A síkra merőleges rezgés frekvenciáját normálkoordináta-analízissel kiszámították. A számításokban feltételezték a síkbeli egyensúlyi konfigurációt, és felhasználták a mért shrinkage, valamint a közepes rezgési amplitúdók értékét. Két egymástól független számítás 95 [244], illetve 110 cm^{-1} [110, 245] körüli értéket eredményezett.

Később az AlCl_3 argon-mátrix izolációs technikával előállított infravörös spektrumában megfigyelt 382 cm^{-1} és 183 cm^{-1} frekvenciát LESIECKI és SHIRK a ν_1 és ν_2 rezgéshez rendelte [246]. Ezeket a megfigyeléseket normálkoordináta-analízissel kiegészítve, az AlCl_3 -molekulát $110-112^\circ$ -os kötésszögű, tehát meglehetősen hegyesen

piramisos konfigurációval, 183 cm^{-1} inverziós frekvenciával és 2—3 rezgési kvantum magasságú inverziós gáttal jellemezték [246]. Az elektrondiffrakciós eredmények azonban nem egyeztethetők össze egy ilyen modellel [247]. Az említett értelmezésnek megfelelően ugyanis a molekulának mintegy fele a két legalacsonyabb rezgési állapotban lenne, aminek — a 112° -os Cl—Al—Cl kötésszöget alapul véve — $3,42\text{ \AA}$ Cl...Cl atomtávolság felelne meg. A többi rezgési állapotban azután már nem lenne elegendő számú molekula ahhoz, hogy a kísérleti radiális eloszláson a megfigyelt, lényegében szimmetrikus maximum jelenjék meg $3,53\text{ \AA}$ környezetében. Ugyanakkor az elektrondiffrakciós adatok egyedül nem elégségesek a síkbeli és például 118° -os Cl—Al—Cl szöggel jellemzett lapos piramisos modell megkülönböztetésére [247]. Ehhez szükség van a shrinkage-effektus megbízható erőterén alapuló, számított értékeinek ismeretére és ennek nyomán az r_z szerkezet meghatározására.

Gyűrűs molekulákban nemcsak a pszeudorotáció okozhat nehézséget a konformáció meghatározásában. A gyűrű síkjára merőleges irányú rezgések következtében jelentős shrinkage-effektusok léphetnek fel.

Míg a bórazin ($\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$) vizuális metodikájú elektrondiffrakciós vizsgálata nyomán [248] a hatos gyűrű síkbelisége eldöntöttnek látszott, a korszerű elektrondiffrakciós technikával nem sikerült egyértelműen megállapítani a bór-nitrogén gyűrűváz konfigurációját [249]. Az újabb vizsgálatban a síkbeli (D_{3h}), a széki (C_{3v}) és a csavart (C_2) modellek közül a nem síkbeliek adtak jobb egyezést a kísérleti adatokkal. A nem síkbeli szerkezetekre számított shrinkage-effektus nagysága (a benzolban meghatározott többszöröse) arra utalhat, hogy a szerkezet nagy *out-of-plane* rezgéseket végző síkbeli és nem síkbeli csavart forma között lehet. A székkonfigurációt azért kellett elvetni, mert kísérletileg azt talál-

ták, hogy a molekulának nincs dipólusmomentuma. A kérdést csak a rezgőmozgáshoz tartozó potenciál-függvény alakjának ismeretében lehet eldönteni.

Valószínűleg jóval merevebb a hatos gyűrű a bóroxin ($\text{H}_3\text{B}_3\text{O}_3$) esetében, és ez az elektrondiffrakciós adatok egyszerűbb értelmezését tette lehetővé [250]. Síkbeli szerkezetet (D_{3h}) állapítottak meg elhanyagolhatóan kis shrinkage-effektussal.

A trimer volfrám-trioxid (W_3O_9) nem síkbeli gyűrűs, C_{3v} szimmetriájú modellje szintén jobb egyezést adott a kísérleti eloszlásokkal, mint a síkbeli gyűrűs modell [251]. A C_{3v} modell azonban csak egyike azoknak a nem síkbeli szerkezeteknek, amelyek hasonló eloszlásokat szolgáltatnak. Másrészt a szerkezet valószínűleg leírható síkbeli gyűrűkonformáció és rendkívül nagy shrinkage-effektusok feltételezésével. Ez utóbbi az elektronszórási kísérletben alkalmazott igen magas hőmérséklet (1400°C) miatt indokolt*. A legvalószínűbbnek az tűnik, hogy a bonyolult, nagy amplitúdójú mozgások során egész sor konformáció megvalósul. A trimer molibdén-trioxid esetében a síkbeli gyűrű feltételezésével számított radiális eloszlás a kísérletivel jól egyezik [252]. A króm-trioxid összetett (főleg tetramer és trimer molekuláktól származó) elektronszórási képe viszont jobban reprodukálható nem síkbeli gyűrűs modellekkel [253]. Ugyancsak nem síkbeli, S_4 szimmetriájú modellekre tett javaslatot MIJLHOFF a szelén-trioxid gőzfázisú tetramerjének elektrondiffrakciós szerkezetanalízise eredményeként [51].

A ciklobutánban és egész sor származékában a négyes gyűrűt nem síkbelinek találták. Magában a ciklobután-

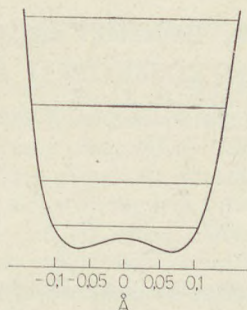
* Nagyon közelítő jellegű spektroszkópiai számítások azonban arra utalnak, hogy a shrinkage-effektus nem okozhatja a kísérleti adatok alapján megfigyelt mértékű gyűrűvetődést [CYVIN, B. N.—HARGITAI, M.—CYVIN, S. J.—HARGITAI, I.: Acta Chim. (Budapest) Megjelenés alatt].

ban, $(C_1H_2C_2H_2C_3H_2C_4H_2)$ például a $C_1-C_2-C_3$ és $C_3-C_4-C_1$ sík által bezárt szög 35° [254]. Sok esetben azonban, különösen heteroatomot tartalmazó négyes gyűrűkben, a síkbeliségtől való eltérés jóval kisebb. Ilyenkor az elektrondiffrakciós adatok alapján nem mindig lehet egyértelműen megkülönböztetni a valószínűságon nem síkbeli szerkezetet az olyan síkbeli konfigurációtól, amelyben nagy amplitúdójú merőleges rezgések lépnek fel [255, 256]. Ezzel kapcsolatban különösen értékesek BRUNVOLL [257] effektív diéderes szögek hőmérsékletfüggésére vonatkozó számításai négyes gyűrűs molekulákon, figyelembe véve a molekulák eloszlását a rezgési szintek között. Eredményei ugyanis közvetlenül összehasonlíthatók az elektrondiffrakcióval meghatározott átlagos szerkezeteknek megfelelő diéderes szögekkel. Illusztrációul bemutatunk néhány eredményt. A számított értékek 300 K hőmérsékletre vonatkoznak:

				
Számított [257]	31,9°	32,0°	25,4°	15,4°
Elektrondiffrakcióval meghatározott	$31 \pm 1^\circ$ [258]	34° [259]	$26 \pm 4^\circ$ *	—

Az oxetánmolekula érdekessége, hogy a spektroszkópiai vizsgálatok nyomán a gyűrűvetődésre kialakított potenciálfüggvénynek [260] széles minimuma van a síkbeli gyűrű környezetében. Pontosabban, a síkbeli helyzetnek egy kis púp felel meg, néhány század Å-re pedig egy dupla minimum található, amint azt a 37. ábra mutatja. A síkbeli szerkezethez tartozó potenciálgát igen alacsony, még a rezgési alapállapot szintjét sem éri el. Az ilyen szerkezetet *kvázisíkbeli*-nek is nevezik. Előre

* KARAKIDA, K.—KUCHITSU, K.—BOHN, R. K.: Chemistry Letters 159 (1974).



37. ábra. Az oxetán gyűrűvetődési potenciáljának alakja [33]

látható, hogy az oxetán esetleges elektrondiffrakciós vizsgálatában interpretációs nehézségek lesznek.

A síkbeliséghez hasonlóan a molekula linearitásának kérdését sem lehet mindig eldönteni az elektrondiffrakciós vizsgálatokból közvetlenül származó r_g szerkezet alapján. Amikor azonban az $r_\alpha^0(r_z)$ szerkezetben is eltérés van a kötésben nem levő atomok közötti távolság és az őket összekötő kötések összege között, akkor a molekula valóban nem lineáris.

Közbenső helyzetet foglalnak el a lineáris és a valószínűságon hajlított molekulák között az ún. *kvázilineáris* szerkezetek*. Legrészletesebben tanulmányozott képviselőjük a szén-szuboxid (C_3O_2), amelyről már volt szó nagymértékű shrinkage-effektusával kapcsolatban. Két független vizsgálat megállapításai szerint is a hajlító mozgás potenciálfüggvényének $\alpha = 11-12^\circ$ -nál dupla minimuma van, ahol $\alpha = \frac{1}{2} (180^\circ - \angle C=C=C)$. A line-

áris konfigurációnak megfelelő $\alpha = 0^\circ$ helyen a potenciálfüggvénynek kis ($50-100 \text{ cm}^{-1}$) púpja van [261, 262].

* *Kvázilineáris* molekulák szerkezetéről l. részletesebben Спиридонов, В. П.—Ищенко, А. А.—Засорин, Е. З.: Изв. высш. учебн. зав. Химия и химическая технология 17, 643 (1974).

ELEKTRONDIFFRAKCIÓS ÉS SPEKTROSKÓPIAI ADATOK KOMBINÁLÁSA

Ebben a fejezetben az elektrondiffrakciós és a spektroszkópiai adatok kombinálásának csak egyik fajtáját érintjük, mégpedig azt, amelyik a rotációs spektrumokból származó adatok alkalmazására vonatkozik az elektrondiffrakciós szerkezetanalízisben. Előtte azonban még egyszer emlékeztetünk a rezgési spektroszkópiai adatok jelentőségére.

Azt az eddigiek folyamán is többször hangsúlyoztuk, hogy a molekulageometria és a molekularezgések tanulmányozása egymástól elválaszthatatlan, és ez különösen vonatkozik az elektrondiffrakciós vizsgálatokra. A molekulaszimmetria megállapításán kívül további két fontos kérdés tartozik ide. Az egyik a legkisebb négyzetes szerkezetfinomításban a spektroszkópiai adatokból számított közepes rezgési amplitúdók alkalmazása akár a kiindulási szerkezetekben, akár a szerkezetanalízis egész folyamatában elfogadott paraméterként (ez utóbbi elsősorban az elektronszórás szempontjából kevésbé jelentős atompárok esetében). A megbízható, számított közepes rezgési amplitúdók alkalmazásának jelentősége a geometria meghatározásának szempontjából különösen olyan esetekben nagy, amikor a geometriai paraméterek és a közepes rezgési amplitúdók között erős a korreláció [263]. A rezgési spektroszkópiából származó információ másik igen fontos alkalmazása a különböző átlagos szerkezetek egymásba történő átszámítása, és ennek megfelelően különösen szorosan kapcsolódik az elektron-

diffrakciós és a forgási spektroszkópiai adatok együttes alkalmazásához.

Az elektrondiffrakciós és a forgási spektroszkópiai adatok kombinálása a szerkezet egyértelmű felderítéséhez előnyös és sokszor elengedhetetlen lehet olyan molekulák vizsgálatában, amelyek összefoglalónk bevezető részében említett négy kategória közül a *c*) és *d*) kategóriába tartoznak (vö. 29. oldal). Még abban az esetben is, amikor elvileg az elektrondiffrakciós adatokönmagukban is egyértelmű molekulageometria produkálására képesek (*c*) kategória), a kísérleti skálahiba vagy a paraméterek erős korrelációja miatt nagy jelentősége van (az akár részleges) forgási spektroszkópiai információnak. Abban az esetben azután, mikor már egyik módszer sem alkalmas önállóan a teljes szerkezet felderítésére, a két módszer kombinálásának jelentősége különösen szembe-tűnő.

Az elektrondiffrakciós és a forgási spektroszkópiai adatok kombinálásának különböző útjai lehetségesek, egyrészt aszerint, hogy milyen mennyiségeket vetünk egybe (például átlagos szerkezeteket vagy forgási állandókat), másrészt pedig a szükséges pontosság szempontjából. Általános esetben a kétféle technikától származó információ a következőképpen kombinálható. A legkisebb négyzetes szerkezetfinomításban a minimizálandó mennyiség kifejezésében a molekuláris intenzitásokon kívül például a tehetetlenségi nyomatékok (vagy a forgási állandók) is szerepelnek:

$$S(p_i) = \sum_{k=1}^n W_k [M_k^E(s_k) - M_k^T(s_k)]^2 + \sum_{j=a,b,c} W_j (I_j^E - I_j^T)^2, \quad (84)$$

ahol $M(s)$ molekuláris intenzitás és I_j tehetetlenségi nyomaték. Ezzel kapcsolatban két kérdésre kell nagy gondot fordítani. Az egyik a W_k és W_j súlyok megválasztása, a másik pedig az, hogy a p_i paraméterek

mely szerkezetnek (r_z vagy r_g stb.) feleljenek meg. Ha a kétféle módszertől származó adatok nem ekvivalens tartalmú szerkezetekhez tartoznak, akkor az adatok kombinálása súlyos szisztematikus hibák behozatalát eredményezheti.

Mivel a spektroszkópiai r_s és r_0 paramétereket r_g paraméterekbe konvertálni nehéz, gyakran alkalmasabb az elektrondiffrakciós r_g szerkezet alapján kiszámított forgási állandókat felhasználni összehasonlításra [64]. A forgási állandók rezgési korrekcióinak kiszámítására rendszerint elegendő azokat a harmonikus erőter alapján megbecsülni, esetenként pedig el is hanyagolhatók ezek a korrekciók. A forgási állandók összehasonlításában rendszerint az elektrondiffrakciós adatokból származó paraméterek bizonytalansága a korlátozó tényező. Jóval nagyobb a rezgési korrekciók jelentősége azokban az esetekben, amikor a molekula nagy amplitúdójú mozgásokat végez [64].

Az egyik legelső vizsgálat, amelyben az elektrondiffrakciós és a forgási spektroszkópiai adatokat kombinálták a pontosabb átlagos szerkezet meghatározása céljából, a butadién, az akrolein és a glioxál vizsgálata volt [264]. Ezekre a molekulákra lényegében elegendő információ állt rendelkezésre mind az elektrondiffrakciós, mind pedig a spektroszkópiai mérésekből (az utóbbiaknál izotóphelyettesítéses mintákat felhasználva) ahhoz, hogy a teljes szerkezetet külön-külön is meghatározzák. Ugyanakkor ezek a molekulák kitűnő modellül szolgáltak a kétféle módszerrel nyert adatok konzisztenciájának vizsgálatára. Ezt azokon a standard deviációkon lehetett lemérni, amelyeket az adatok kombinálásával kialakított szerkezetfinomítással meghatározott paraméterekre állapítottak meg.

Az adatok kombinálásában KUCHITSU, FUKUYAMA és MORINO [264] az elektrondiffrakciós r_α^0 , illetve spektroszkópiai r_z szerkezetet vette alapul. Ehhez szükség volt

egyrészt az r_a szerkezetnek r_a^0 szerkezetbe történő konvertálására, másrészt pedig az (izotóphelyettesítés minták segítségével meghatározott) A_0, B_0, C_0 effektív forgási állandók konvertálására az A_z, B_z, C_z forgási állandókba. Ezután a legkisebb négyzetes szerkezetfinomítási módszert alkalmazták a molekuláris intenzitás-adatokra és a forgási állandókra. A minimizálandó mennyiség tehát a molekuláris intenzitásokon kívül a forgási állandókra vonatkozó súlyozott négyzetes eltéréseket is tartalmazta [hasonlóan a (84) kifejezéshez]. A kombinált szerkezetanalízis során természetesen az izotóphelyettesítés miatt fellépő bizonyos eltéréseket kellett föltételezni az egyes geometriai paraméterek között, mivel az r_z szerkezet nem mentes az izotópeffektustól. A meghatározott átlagos szerkezet a butadién és a glioxál esetében pontosabb volt, mint külön-külön az r_a^0 vagy az r_z szerkezet, amint ezt várni lehetett a felhasznált kísérleti információ mennyiségének növelése nyomán. Az akrolein esetében azonban nem ez volt a helyzet. Később a gondos hibaelemzés kiderítette [265], hogy a szisztematikus hibát az izotóphelyettesítés hatásának helytelen figyelembevétele (illetve figyelmen kívül hagyása) okozta.

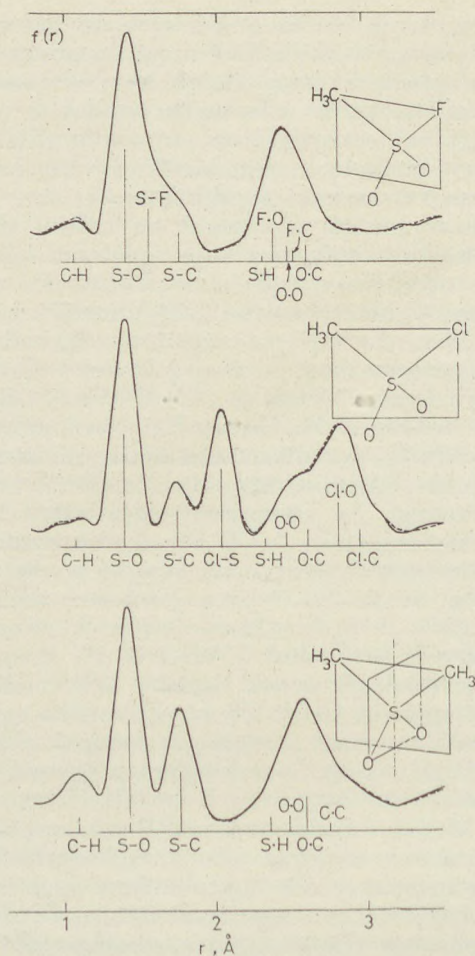
Az elektrondiffrakciós szerkezetanalízisben jelentkező különféle nehézségek miatt az elektrondiffrakciós és a spektroszkópiai adatokat sokszor olyankor is érdemes kombinálni, amikor nincs lehetőség az adatok összehasonlítására szigorúan ekvivalens alapon. Ez utóbbi tényrt természetesen a hibabecslésekben figyelembe kell venni. A kétféle módszerből származó információ együttes alkalmazása különösen hasznos lehet a paraméterek közötti erős korrelációk fellelése esetén. A kérdés tanulmányozására a JACOB, THOMPSON és BARTELL választotta XeOF_4 nagyon alkalmas modellanyag volt [266], mivel mindkét módszer alkalmas teljes geometriájának felderítésére, de a kétféle módszer esetében különbözők

az interpretációs nehézségek, és eltérő az egyes paraméterek érzékenysége a különböző vizsgálati körülmények iránt. Az elektrondiffrakciós vizsgálatban a legnagyobb nehézséget az okozza, hogy a Xe—O és a Xe—F kötéshossz egymáshoz igen közeli érték, és a két kötésnek megfelelő közös maximum alakját a radiális eloszláson még bonyolultabbá teszi az a tény, hogy a Xe- és az O-, illetve a F-atom között nagy a rendszámkülönbség. Az adatok kombinálását a szerkezetanalízisben úgy valósították meg, hogy a legkisebb négyzetes finomításba beépítették a tehetetlenségi nyomatékot is. A szerkezetfinomításban szereplő paraméterek az r_g szerkezetnek feleltek meg. A tehetetlenségi nyomatékok kiszámítására alkalmazott atomtávolságokat a megfelelő r_g -értékekből 0,003 Å levonásával állították elő, figyelembe véve más molekulák spektroszkópiai és elektrondiffrakciós vizsgálatával meghatározott távolságparaméterei között észlelt eltéréseket.

Az elektrondiffrakciós és a spektroszkópiai adatok kombinálásával kapcsolatban az egyik legnehezebb feladat az adatok súlyozása, mivel különböző jellegű adatok együttes alkalmazásánál például a mérési adatok szórásának reciprok értékéből következő súlyok mechanikus alkalmazása értelmét veszti. Reálisabbnak tűnik az interpretálással kapcsolatos bizonytalanságokat figyelembe venni, ha ezek nagyobbak, mint a mérések direkt hibái. A XeOF_4 vizsgálatának tárgyalásunk szempontjából legizgalmasabb eredménye éppen az adatok súlyozásával kapcsolatos. Azt tapasztalták ugyanis, hogy az elektrondiffrakciós és a mikrohullámú adatok különféle súlyozásai a paraméterek q_{ij} (vö. 78. oldal) korrelációs koefficienseire jelentős hatással voltak. A mikrohullámú adatok bekapcsolása a szerkezetanalízisbe nem egyszerűen a mérési adatok számát növelte meg (nem is nagyon jelentékenyen), hanem a paraméterek közötti korreláció megváltozását (csökkenését) eredményezte.

A paraméterek közötti erős korreláció más esetekben is akadályozza a szerkezetfelderítést. Az elektrondiffrakciós és a spektroszkópai adatok kombinálásának egyszerű módját sikerült alkalmazni szulfonok molekula-geometriájának vizsgálatában. A szulfonmolekulákban a kénatom kötéseinek elrendeződése tetraéderes, és a tetraéderes rendszerekben általában a nem kötésben levő atomok közötti távolságok egymástól viszonylag kevésbé különböznek, ami a paraméterek között erős korrelációt eredményez az elektrondiffrakciós szerkezetanalízisben. Gyakori, hogy az XSO_2Y szulfonok $\text{X} \dots \text{O}$, $\text{Y} \dots \text{O}$, $\text{X} \dots \text{Y}$ és $\text{O} \dots \text{O}$ atomtávolságai mind lényegében ugyanazon maximumban jelennek meg a radiális eloszláson, amint a $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{F}$, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ és $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_3$ példáján látható a 38. ábrán. Ezen az ábrán a kötéstávolságokén kívül a tetraéderes konfigurációt meghatározó atomtávolságok relatív súlyát is feltüntettük, valamint közelsége és viszonylag nagy súlya miatt az $\text{S} \dots \text{H}$ távolságét is. A $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ elektrondiffrakciós szerkezetanalízise három olyan modellt produkált, amelyek főleg az $\text{O}-\text{S}-\text{O}$ szög értékében különböztek ($120,8^\circ$, 124° , 127°) és a kísérleti adatokkal egyformán kitűnő egyezésben voltak [150] (vö. 17. ábra).

Még kevésbé várhattuk egyedül elektrondiffrakciós adatok alapján a $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{F}$ szerkezetének egyértelmű felderítését, mivel ez a molekula kompaktabb a klórszármazéknál, az atomtávolságok így egymáshoz közelebb vannak, ami még erősebb korrelációt okoz a paraméterek között. A metán-szulfonil-fluorid esetében azonban bizonyos korlátozott mennyiségű szerkezeti információ rendelkezésre állt mikrohullámú spektroszkópai vizsgálatból [267], nevezetesen az $r(\text{O} \dots \text{O})$ atomtávolságot igen nagy pontossággal meghatározták. További geometriai paraméterek meghatározásához azonban a mikrohullámú spektroszkópai vizsgálatban olyan lényeges feltételezéseket kellene tenni, hogy a meghatározás

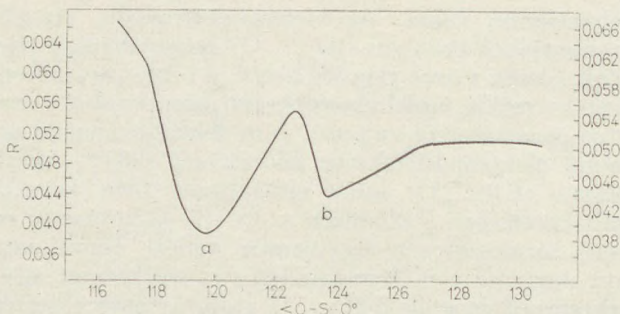


38. ábra. A $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{F}$, $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ és $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_3$ kísérleti (—) és elméleti (---) radiális eloszlása. A fontosabb atom-távolságok helyét és relatív súlyát a függőleges vonalak jelölik

értelmetlenné válna. Az elektrondiffrakciós vizsgálat szempontjából azonban $r(\text{O} \dots \text{O})$ ismerete nagy jelentőségű, hiszen viszonylag kis súlyú, a többi paraméterrel erősen korreláló, molekulaszervezeti szempontból viszont fontos paraméterről van szó. A molekulageometria egyértelmű elektrondiffrakciós felderítését [268] a mikrohullámú $r(\text{O} \dots \text{O})$ adat elfogadása tette lehetővé. A hibabecslésben (különösen az $\text{O}—\text{S}—\text{O}$ kötőszög esetében) természetesen figyelembe kellett venni azt a tényt, hogy az elektrondiffrakciós r_a szerkezetet egy r_0 szerkezetnek megfelelő $\text{O} \dots \text{O}$ atomtávolság rögzítésével határoztuk meg.

Hasonló eljárás segítette a dimetil-szulfon esetében is a kénatom kötéskonfigurációjának egyértelmű elektrondiffrakciós felderítését [54]. Ebben az esetben azonban csak a szerkezetanalízis első részében szerepelt a mikrohullámú spektroszkópiai r_0 szerkezetnek megfelelő $\text{O} \dots \text{O}$ atomtávolság rögzített paraméterként. Az így kapott geometriát felhasználva azután kiindulási paramétersorként a további szerkezetanalízisben az $\text{O} \dots \text{O}$ atomtávolságra alkalmazott kényszert megszüntetve egy teljes r_a szerkezetet sikerült előállítani. Ebben a modellben az $\text{O}—\text{S}—\text{O}$ kötőszög közel 120° . Érdekes összehasonlítani az erre a modellre kapott R -tényezőt olyan modellekre vonatkozó R -tényezőkkel, amelyek különböző rögzített $\text{O}—\text{S}—\text{O}$ szögekre alkalmazott szerkezetfinomításból származnak.

A 39. ábrán bemutatott görbén két minimum is van. A dimetil-szulfon $\text{O}—\text{S}—\text{O}$ szögének nemcsak azért fogadhatjuk el a 120° körüli értéket, mivel ehhez a modellhez tartozik a minimális R -tényező (a minimum), hanem mert az ennek megfelelő $2,48 \text{ \AA}$ $\text{O} \dots \text{O}$ távolság van összhangban a mikrohullámú adatokkal ($2,49 \text{ \AA}$). Meg kell jegyezni, hogy a b minimumnak megfelelő modell környezetében levő paramétersort használva kiindulási szerkezetként, sose juthattunk volna el az



39. ábra. A $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_3$ szerkezetvizsgálatával meghatározott modellhez tartozó R -tényező (az a minimumnak megfelelően), valamint további R -értékek görbéje, amely az $\text{O}-\text{S}-\text{O}$ kötés-szög különböző értékeinek rögzítésével végzett szerkezetfinomításokhoz tartozik

a minimumba. Ennek megfelelően a dimetil-szulfon egy korábbi elektrondiffrakciós vizsgálatának [269] eredményeként közölt szerkezet, amelyben az $\text{O} \dots \text{O}$ atomtávolság $2,55 \text{ \AA}$ és az $\text{O}-\text{S}-\text{O}$ szög 127° , csak egynek tekinthető a kísérettel jól egyező modellek közül, de nem a valódi szerkezet. Bár a $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ -molekula esetében a mikrohullámú spektrum adataiból nem sikerült közvetlenül meghatározni az $\text{O} \dots \text{O}$ atomtávolságot, a forgási állandókra kapott adatok megerősítik az elektrondiffrakciós vizsgálat [150] következtetéseinek helyességét [270]. A vizsgált XSO_2Y szulfonok elektrondiffrakcióval meghatározott geometriai paramétereit a 15. táblázat mutatja be (az adatok mind r_a szerkezetnek felelnek meg).

Az elektrondiffrakciós és a spektroszkópiai adatok kombinálásának leghatékonyabb módját mindig az adott szerkezetanalízis követelményeinek megfelelően kell kialakítani. Gyakran nincs lehetőség olyan komplett

15. táblázat

A kénatom kötéskonfigurációja
XSO₂Y szulfonmolekulákban (*r_a* szerkezetek)

	CH ₃ SO ₂ CH ₃ [54]	CH ₃ SO ₂ Cl [150]	CH ₃ SO ₂ F [268]	ClSO ₂ Cl [132]
S—O, Å	1,435 ± 0,003	1,424 ± 0,003	1,410 ± 0,003	1,404 ± 0,004
S—C, Å	1,771 ± 0,004	1,763 ± 0,005	1,759 ± 0,006	2,011 ± 0,004
S—Y, Å		2,046 ± 0,004	1,561 ± 0,004	123,5 ± 1,0
O—S—O, fok	119,7 ± 1,0	120,8 ± 2,4	123,1 ± 1,5	100,0 ± 0,7
X—S—Y, fok	102,6 ± 1,0	101,0 ± 1,4	98,2 ± 1,5	
O—S—Y, fok		107,1 ± 0,7	106,2 ± 0,4	

eljárásra, mint például a butadién, az akrolein és a glioxál [264, 265], vagy a hasonlóan vizsgált akril-nitril [271] esetében. Gyakran az elektrondiffrakciós és a mikrohullámú adatok r_α^0 , illetve r_z szerkezetbe nehezen vagy csak igen bizonytalanul konvertálhatók, vagy pedig az r_α szerkezet meghatározási bizonytalansága már eleve nagyobb, mint az $r_\alpha - r_0$ várható különbség. Az adatok kombinálása azonban még ilyen esetekben is hasznos lehet a pontosabb és megbízhatóbb szerkezetfelderítés szempontjából [272, 273].

IRODALOM

1. DEWAR, M. J. S. (szerk.): An Epistologue on Carbon Bonds. *Tetrahedron* **17**, 122–266 (1962).
2. BASTIENSEN, O.—TRAETTEBERG, M.: *Tetrahedron* **17**, 147 (1962).
3. LIDE, D. R., JR.: *Tetrahedron* **17**, 125 (1962).
4. STOICHEFF, B. P.: *Tetrahedron* **17**, 135 (1962).
5. ALLEN, P. W.—SUTTON, L. E.: *Acta Cryst.* **3**, 46 (1949).
6. Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. (Szerk.: SUTTON, L. E.) Special Publication No. 11, The Chemical Society, London 1958.
7. Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions. (Szerk.: SUTTON, L. E.) Special Publication No. 18, The Chemical Society, London 1965.
8. Краснов, К. С.—Тимошинин, В. С.—Данилова, Т. Г.—Хандожко, С. В.: Молекулярные постоянные неорганических соединений (Szerk.: Краснов, К. С.). Химия, Ленинград 1968.
9. Molecular Structures and Dimensions, Bibliography 1935–69. (Szerk.: KENNARD, O.—WATSON, D. G.) International Union of Crystallography, 1970. Vol. 1. General Organic Crystal Structures 1935–59. Vol. 2. Complexes and Organometallic Structures 1935–69. Vol. 3. Organic and Organometallic Crystal Structures 1969–71. Vol. 4. Organic and Organometallic Crystal Structures 1971–72. Vol. A1 Interatomic Distances 1960–65 Organic and Or-

- ganometallic Crystal Structures. (Szerk.: KENNARD, O. és munkatársai) International Union of Crystallography, 1973. További kötetek folyamatosan jelennek meg.
10. KUCHITSU, K.: Magánközlés, 1972; STARCK, B.: Kémiai Közlemények **42**, 29 (1974).
 11. STOUT, G. H.—JENSEN, L. H.: X-ray Structure Determination. A Practical Guide. Macmillan, London 1968.
 12. PIRENNE, M. H.: The diffraction of X-rays and Electrons by Free Molecules, University Press, Cambridge 1946.
 13. Lásd pl. Вайнштейн, Б. К.: Структурная электронография. Изд. АН СССР, Москва 1956.
 14. VAINSHTEIN, B. K.: Advances in Structure Research by Diffraction Methods. (Szerk.: BRILL—VIEWEG) Vol. I. Braunschweig 1964.
 15. BACON, G. E.: X-ray and Neutron Diffraction. Pergamon Press, Oxford 1966.
 16. BACON, G. E.: Neutron Diffraction Studies of Molecular Structures. MTP International Review of Science, Physical Chemistry Series One, Vol. 2, Molecular Structure and Properties. (Szerk.: ALLEN, G.) Medical and Technical Publ. Co., Oxford 1972.
 17. SUGDEN, T. M.—KENNEY, C. N.: Microwave Spectroscopy of Gases. Van Nostrand, London 1965.
 18. WOLLRAB, J. E.: Rotational Spectra and Molecular Structure. Academic Press, New York 1967.
 19. KRAITCHMANN, J.: Am. J. Phys. **21**, 17 (1953).
 20. COSTAIN, C. C.: J. Chem. Phys. **29**, 864 (1958).
 21. MORINO, Y.—KUCHITSU, K.—OKA, T.: J. Chem. Phys. **36**, 1108 (1962).
 22. HERSCHBACH, D. R.—LAURIE, V. W.: J. Chem. Phys. **37**, 1668 (1962).
 23. LAURIE, V. W.—HERSCHBACH, D. R.: J. Chem. Phys. **37**, 1687 (1962).
 24. KUCHITSU, K.: J. Chem. Phys. **49**, 4456 (1968).
 25. KUCHITSU, K.: Bull. Chem. Soc. Japan **44**, 96 (1971).
 26. O'CONNOR, B. H.—MASLEN, E. N.: Acta Cryst. **18**, 363 (1965).
 27. ALLEAUME, M.—DECAP, J.: Acta Cryst. **18**, 731 (1965).
 28. ALLEAUME, M.—DECAP, J.: Acta Cryst. **19**, 934 (1965).
 29. BIANCHI, R.—MUGNOLI, A.—SIMONETTA, M.: J. C. S. Chem. Comm. **1972**, 1073.
 30. HAYASHI, M.—SHIRO, Y.—OSHIMA, T.—MURATA, H.: Bull. Chem. Soc. Japan **38**, 1834 (1965).
 31. HARGITTAI, I.—SCHULTZ, GY.: J. C. S. Chem. Comm. **1972**, 323.

32. SCHULTZ, GY.—HARGITTAI, I.: *Acta Chim. Hung.* **75**, 381 (1973).
33. BASTIANSEN, O.—SEIP, H. M.—BOGGS, J. E.: *Conformational Equilibria in the Gas Phase. Perspectives in Structural Chemistry.* (Szerk.: DUNITZ, J. D.—IBERS, J. A.) Vol. IV. Wiley, London 1971.
34. HARGITTAI M.—HARGITTAI I.: *Koordinációs vegyületek gőzfázisú molekulageometriája. A kémia újabb eredményei 23.* (Szerk.: CSÁKVÁRI B.) Akadémiai Kiadó, Budapest. Megjelenés alatt.
35. BASTIANSEN, O.: *Acta Chem. Scand.* **3**, 408 (1949).
36. BASTIANSEN, O.: *Acta Chem. Scand.* **4**, 926 (1950).
37. BASTIANSEN, O.: *Acta Chem. Scand.* **6**, 205 (1952).
38. TREFONAS, L.—LIPSCOMB, W. N.: *J. Chem. Phys.* **28**, 54 (1958).
39. GAYLES, J. N.—SELF, J.: *J. Chem. Phys.* **40**, 3530 (1964).
40. ATOJI, M.—WHEATLEY, P. J.—LIPSCOMB, W. N.: *J. Chem. Phys.* **23**, 1176 (1955); **27**, 196 (1957).
41. FINCH, A.—HYAMAS, I.—STEELE, D.: *Spectrochim. Acta* **21**, 1423 (1965).
42. RYAN, R. R.—HEDBERG, K.: *J. Chem. Phys.* **50**, 4986 (1969).
43. ODOM, J. D.—SAUNDERS, J. E.—DURIG, J. R.: *J. Chem. Phys.* **56**, 1643 (1972).
44. HONIG, A.—MANDEL, M.—STITCH, M. L.—TOWNES, C. H.: *Phys. Rev.* **96**, 629 (1954).
45. LANGSETH, A.—STOICHEFF, B. P.: *Can. J. Phys.* **34**, 350 (1956).
46. ALMENNINGEN, A.—BASTIANSEN, O.—FERNHOLT, L.: *Kgl. Norske Videnskab. Selskabs Skrifter* **3** (1958).
47. COX, E. G.—SMITH, J. A. S.: *Nature* **173**, 75 (1954).
48. CRUICKSHANK, D. W. J.: *Acta Cryst.* **9**, 757, 1005 (1956); COX, E. G.—CRUICKSHANK, D. W. J.—SMITH, J. A. S.: *Nature* **175**, 766 (1955); *Proc. Roy. Soc. A* **247**, 1 (1958).
49. ALMENNINGEN, A.—BASTIANSEN, O.—DYVIK, F.: *Acta Cryst.* **14**, 1056 (1961).
50. CRUICKSHANK, D. W. J.—SPARKS, R. A.: *Proc. Roy. Soc. A* **258**, 270 (1960).
51. MIJLHOFF, F. C.: *Some Physical Properties and Structure of Selenium Trioxide.* Disszertáció. Amsterdam 1964; MIJLHOFF, F. C.: *Rec. Trav. Chim.* **84**, 74 (1965).
52. BASTIANSEN, O.—VIERVOLL, H.: *Acta Chem. Scand.* **2**, 702 (1948).
53. THOMAS, R.—SHOEMAKER, C. B.—ERIKS, K.: *Acta Cryst.* **21**, 12 (1966).

54. HARGITTAI, M.—HARGITTAI, I.: *J. Mol. Struct.* **20**, 283 (1974).
55. SANDS, D. E.: *Z. Krist.* **119**, 245 (1963).
56. HARGITTAI, I.—VAJDA, E.—SZÓKE, A.: *J. Mol. Struct.* **18**, 381 (1973).
57. JORDAN, T.—SMITH, H. W.—LOHR, L. L.—LIPSCOMB, W. N.: *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 846 (1963).
58. BASTIANSEN, O.—DE MEIJERE, A.: *Acta Chem. Scand.* **20**, 516 (1966).
59. ERAKER, J.—RØMMING, CHR.: *Acta Chem. Scand.* **21**, 2721 (1967).
60. YOKOZEKI, A.—KUCHITSU, K.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **44**, 72 (1971).
61. WEISS, G. S.—PARKES, A. S.—NIXON, E. R.—HUGHES, R. E.: *J. Chem. Phys.* **41**, 3759 (1964).
62. ANDERSEN, B.—MARSTRANDER, A.: *Acta Chem. Scand.* **21**, 1676 (1967).
63. AMIT, A.—HUBER, R.—HOPPE, W.: *Acta Cryst.* **B24**, 865 (1968).
64. KUCHITSU, K.: *Gas Electron Diffraction. MTP International Review of Science, Physical Chemistry Series One, Vol. 2, Molecular Structure and Properties.* (Szerk.: ALLEN, G.) Medical and Technical Publ. Co., Oxford 1972.
65. HILDERBRANDT, R. L.—BONHAM, R. A.: *Structure Determination by Gas Electron Diffraction. Annual Review of Physical Chemistry.* (Szerk.: EYRING, H.) Vol. 22, 1971.
66. CLARK, A. H.—HAALAND, A.: *Acta Chem. Scand.* **24**, 3024 (1970).
67. BARTELL, L. S.—CLIPPARD, F. B. JR.—BOATES, T. L.: *Inorg. Chemistry* **9**, 2436 (1970).
68. BURGI, H. B.—BARTELL, L. S.: *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 5236 (1972).
69. HAALAND, A.—SCHÄFER, L.: *Acta Chem. Scand.* **21**, 2474 (1967).
70. OBERHAMMER, H.: *The Molecular Structure of Cyclosiloxanes. Fourth Austin Symposium on Gas Phase Molecular Structure. The University of Texas, Austin, Texas 1972:* OBEHAMMER, H.—ZEIL, W.—FOGARASI, G.: *J. Mol. Struct.* **18**, 309 (1973).
71. Lásd pl.: VARSÁNYI GY.: *A szerkezet felderítés fizikai módszerei I, II.* Tankönyvkiadó, Budapest 1963;
WHEATLEY, P. J.: *The Determination of Molecular Structure.* Clarendon Press, Oxford 1959;
Determination of Organic Structures by Physical Methods. Vol. 1 (Szerk.: BRAUDE, E. A.—NACHOD, F. C.); Vol. 2.

- (Szerk.: NACHOD, F. C.—PHILLIPS, W. D.) Academic Press, New York 1955, 1962.
72. SZPIRIDONOV, V. P.: Kémiai Közlemények **37**, 399 (1972).
 73. WHARTON, L.—BERG, R. A.—KLEMPERER, W.: J. Chem. Phys. **39**, 2023 (1963);
BÜCHLER, A.—STAUFFER, J. L.—KLEMPERER, W.: J. Am. Chem. Soc. **86**, 4544 (1964).
 74. DEBYE, P.: Ann. d. Physik **46**, 809 (1915).
 75. MARK, H.—WIERL, R.: Z. Physik **60**, 741 (1930).
 76. WIERL, R.: Elektroneninterferenzen. (Szerk.: DEBYE, P.) Hirzel, Leipzig 1930.
 77. PAULING, L.—BROCKWAY, L. O.: J. Am. Chem. Soc. **57**, 2684 (1935).
 78. JAMES, R. W.: Physikalische Zeitschrift **33**, 737 (1932).
 79. FINBAK, CHR.: Avh. Norsk Vidensk.-Akad., Oslo. M.-N. Kl. **13** (1937).
 80. DEBYE, P. P.: Physikalische Zeitschrift **30**, 404 (1939).
 81. KARLE, I. L.—KARLE, J.: J. Chem. Phys. **17**, 1052 (1949).
 82. KARLE, J.—KARLE, I. L.: J. Chem. Phys. **18**, 957 (1950).
 83. KARLE, I. L.—KARLE, J.: J. Chem. Phys. **18**, 963 (1950).
 84. BROCKWAY, L. O.—BARTELL, L. S.: Rev. Sci. Instrum. **25**, 569 (1954).
 85. BASTIANSEN, O.—HASSEL, O.—RISBERG, E.: Acta Chem. Scand. **9**, 232 (1955).
 86. GLAUBER, R.—SCHOMAKER, V.: Phys. Rev. **89**, 667 (1953).
 87. BARTELL, L. S.: J. Chem. Phys. **23**, 1219 (1955).
 88. HASSEL, O.: Tidsskr. Kjemi. Bergv., Metallurgi **3**, 32 (1943); az eredeti norvég nyelvű cikk, amelyet a konformációs koncepció területén HASSEL legfontosabb munkájának tartanak, nemrég angolul is megjelent: Tidsskr. Kjemi, Bergv., Metallurgi **30**, 25 (1970).
 89. BASTIANSEN, O.: Om noen av de forhold som hindrer den fri dreibarhet om en enkeltbinding. Disszertáció. A. Garnaes' boktrykkeri, Bergen 1948.
 90. BRUNVOLL, J.: Elektronendiffraksjonmetoden brukt til konformasjonanalyse. Disszertáció. Trondheim 1962.
 91. ALMENNINGEN, Å.—BASTIANSEN, O.—HAALAND, A.—SEIP, H. M.: Angew. Chem. Int., Ed., Engl. **4**, 819 (1965).
 92. ANDERSEN, P.: Structure Investigations of Organic Free Radicals, Carbanions, and Carbonium Ions. Selected Topics in Structure Chemistry. (Szerk.: ANDERSEN, P.—BASTIANSEN, O.—FURBERG, S.) Universitetsforlaget, Oslo 1967.
 93. HANSON, H. P.: Kémiai Közlemények **37**, 361 (1972).

94. Фрост, А. В.—Акишин, П. А.—Гурвич, Л. В.—Куркчи, Г. А.—Константинов, А. А.: Вестн. МГУ, химия 85 (1953).
95. Акишин, П. А.—Виноградов, М. И.—Данилов, К. Д.—Левкин, Н. П.—Мартинсон, Е. Н.—Рамбиди, Н. Г.—Спиридонов, В. П.: Приборы и техника эксперимента 70 (1958).
96. Рамбиди, Н. Г.—Спиридонов, В. П.: Теплофизика высоких температур 2, 280 (1964).
97. AKISHIN, P. A.—RAMBIDI, N. G.—SPIRIDONOV, V. P.: High-Temperature Electron Diffraction. The Characterization of High-Temperature Vapors. (Szerk.: MARGRAVE, J. L.) Wiley, New York 1967.
98. Вилков, Л. В.—Спиридонов, В. П.—Рамбиди, Н. Г.: Ж. стукт. химии 8, 786 (1967).
99. BASTIANSEN, O.—HEDBERG, L.—HEDBERG, K.: J. Chem. Phys. 27, 1311 (1957).
100. HEDBERG, K.—IWASAKI, M.: Acta Cryst. 17, 529 (1964); IWASAKI, M.—FRITSCH, F. N.—HEDBERG, K.: Acta Cryst. 17, 533 (1964); BASTIANSEN, O.—FRITSCH, F. N.—HEDBERG, K.: Acta Cryst. 17, 538 (1964).
101. BONHAM, R. A.: Record of Chemical Progress 30, 185 (1969).
102. HARGITTAI I.—LENGYEL S.: Kémiai Közlemények 37, 433 (1972).
103. TAVARD, C.—NICOLAS, D.—ROUAULT, M.: J. Chim. Phys. 64, 540 (1967).
104. COX, H. L. JR.—BONHAM, R. A.: J. Chem. Phys. 47, 2599 (1967).
105. HERZBERG, G.: Molekula-színképek és molekula-szerkezet. I. Kétatomos molekulák színképe. Akadémiai Kiadó, Budapest 1956.
106. KUCHITSU, K.—BARTELL, L. S.: J. Chem. Phys. 35, 1945 (1961).
107. KUCHITSU, K.: Bull. Chem. Soc. Japan 40, 498 (1967).
108. IWASAKI, M.—HEDBERG, K.: J. Chem. Phys. 36, 2961 (1962).
109. KUCHITSU, K.: Bull. Chem. Soc. Japan 40, 505 (1967).
110. CYVIN, S. J.: Molecular Vibrations and Mean Square Amplitudes. Universitetsforlaget, Oslo és Elsevier, Amsterdam 1968;
Сивин, С. Й.: Колебания молекул и среднеквадратичные амплитуды. Мир, Москва 1971 (az angol eredeti kiegészített fordítása);
CYVIN könyvének folyamatosan jelennek meg pótlásai:

- CYVIN, S. J.: Kgl. Norske Videnskab. Selskabs Skrifter NR 1 (1969);
 CYVIN, S. J.: Kgl. Norske Videnskab. Selskabs Skrifter NR 7 (1971);
 CYVIN, S. J.: Supplements to Review of Previous Work on Mean Amplitudes of Vibration. Molecular Structures and Vibrations. (Szerk.: CYVIN, S. J.) Elsevier, Amsterdam 1972.
111. HEDBERG, K.—PETERSON, S. H.—RYAN, R. A.—WEISTOCK, B.: J. Chem. Phys. **44**, 1726 (1966).
 112. MURATA, Y.—KUCHITSU, K.—KIMURA, M.: Jap. J. Appl. Phys. **9**, 591 (1970).
 113. BASTIANSEN, O.—GRABER, R.—WEGMANN, L.: Balzers High Vacuum Reports October 1969.
 114. FINK, M.—BONHAM, R. A.: Rev. Sci. Instrum. **41**, 389 (1970).
 115. HARGITTAI, I.—HERNÁDI, J.—TREMMEI, J.: Jenaer Rundschau **13**, 3 (1968);
 Харгиттай, И.—Хернади, Й.—Треммел, Й.: Приборы и техника эксперимента 206 (1968).
 116. HARGITTAI I.—HARGITTAI M.—HERNÁDI J.: Magy. Kém. Foly. **76**, 63 (1970).
 117. HARGITTAI, I.—HERNÁDI, J.—KOLONITS, M.—SCHULTZ, GY.: Rev. Sci. Instrum. **42**, 546 (1971).
 118. Харгиттай, И.—Хернади, Й.—Колонич, М.: Приборы и техника эксперимента 239 (1972).
 119. WITT, W.: Z. Naturforsch. **19a**, 1363 (1964).
 120. BARTELL, L. S.: Electron Diffraction by Gases. Physical Methods in Chemistry. (Szerk.: WEISSBERGER, A.—ROSSITER, B. W.) Interscience, New York 1972..
 121. KARLE, J.—KARLE, I. L.: Electron Diffraction. Determination of Organic Structures by Physical Methods. (Szerk.: BRAUDE, E. A.—NACHOD, F. C.) Academic Press, New York 1955.
 122. BASTIANSEN, O.: Intramolecular Motion and Conformation Problems in Free Molecules as Studied by Electron Diffraction. Structural Chemistry and Molecular Biology: A Volume Dedicated to Linus Pauling. (Szerk.: RICH, A.—DAVIDSON, N.) Freeman, London 1968.
 123. ALMENNINGEN, A.—ARNESEN, S. P.—BASTIANSEN, O.—SEIP, H. M.—SEIP, R.: Chem. Phys. Letters **1**, 569 (1968).
 124. BRUNVOLL, J.—CYVIN, S. J.—ELVEBREDD, I.—HAGEN, G.: Chem. Phys. Letters **1**, 566 (1968).
 125. MORINO, Y.—KUCHITSU, K.—FUKUYAMA, T.: Bull. Chem. Soc. Japan **40**, 423 (1967).

126. KOHL, D.—FOSTER, H. R.—BONHAM, R. A.—WILLIAMS, M. R.: *Rev. Sci. Instrum.* **43**, 605 (1972).
127. ROZSONDAI, B.—KOLONITS, M.—HARGITAI, I.: *Jenaer Rundschau. Megjelenés alatt.*
128. BARTELL, L. S.—BROCKWAY, L. O.: *J. Appl. Phys.* **24**, 656, 1523 (1953);
KIMURA, K.—BAUER, S. H.: *J. Chem. Phys.* **39**, 3171 (1963).
129. BEAGLEY, B.—MCALOON, K. T.: *Trans. Farad. Soc.* **67**, 3216 (1971).
130. HARGITAI I.: *Magy. Kém. Foly.* **74**, 362 (1968).
131. MORINO, Y.—KUCHITSU, K.: *J. Chem. Phys.* **28**, 175 (1968).
132. HARGITAI, I.: *Acta Chim. Hung.* **60**, 231 (1969).
133. BARTELL, L. S.—BROCKWAY, L. O.—SCHWENDEMAN, R. H.: *J. Chem. Phys.* **23**, 1854 (1955).
134. KUCHITSU, K.: *Experimental Errors in Gas Electron Diffraction. Molecular Structures and Vibrations.* (Szerk.: CYVIN, S. J.) Elsevier, Amsterdam 1972.
135. GAVIN, R. M.—BARTELL, L. S.: *J. Chem. Phys.* **48**, 2460 (1968).
136. ВУЛКОВ, Л. В.—МАСТРЮКОВ, В. С.: *Ж. структ. химии* **9**, 587 (1968).
137. SEIP, H. M.—STØLEVIK, R.: *Acta Chem. Scand.* **20**, 385 (1966).
138. HARGITAI M.: A volfrám-trioxid molekulaszervezetének gőzfázisú elektrondiffrakciós vizsgálata. Egyetemi doktori értekezés. Budapest 1970.
139. HAMILTON, W. C.: *Statistics in Physical Science. Estimation, Hypothesis Testing and Least Squares.* Ronald Press, New York 1964.
140. ANDERSEN, B.—SEIP, H. M.—STRAND, T. G.—STØLEVIK, R.: *Acta Chem. Scand.* **23**, 3224 (1969).
141. MORINO, Y.—KUCHITSU, K.—MURATA, Y.: *Acta Cryst.* **18**, 549 (1965).
142. BONHAM, R.—BARTELL, L. S.: *J. Chem. Phys.* **31**, 702 (1959).
143. CLIPPARD, F. B. JR.—BARTELL, L. S.: *Inorg. Chem.* **9**, 805 (1970).
144. HARGITAI, I.—HEDBERG, K.: Adamantane — Part I: Reinvestigation of the Molecular Structure by Electron Diffraction. *Molecular Structures and Vibrations.* (Szerk.: CYVIN, S. J.) Elsevier, Amsterdam 1972.
145. MURATA, Y.—MORINO, Y.: *Acta Cryst.* **20**, 605 (1966).
146. SEIP, H. M.—STRAND, T. G.—STØLEVIK, R.: *Chem. Phys. Letters* **3**, 617 (1969).

147. SEIP, H. M.—STØLEVIK, R.: Error Analysis in Structure Determination of Gaseous Molecules by Electron Diffraction. *Molecular Structures and Vibrations*. (Szerk.: CYVIN, S. J.) Elsevier, Amsterdam 1972.
148. BARTELL, L. S.: *Acta Cryst.* **A25**, 576 (1969).
149. ALMENNINGEN, A.—HARGITTAI, I.—KLOSTER-JENSEN, E.—STØLEVIK, R.: *Acta Chem. Scand.* **24**, 3463 (1970).
150. HARGITTAI, M.—HARGITTAI, I.: *J. Chem. Phys.* **59**, 2513 (1973).
151. HARSHBARGER, W. R.—BAUER, S. H.: *Acta Cryst.* **B26**, 1010 (1970).
152. KARL, R. R.—BAUER, S. H.: *Acta Cryst.* **B28**, 2619 (1972).
153. KIMURA, K.—BAUER, S. H.: *J. Chem. Phys.* **39**, 3172 (1963).
154. HENCHER, J. L.—CRUICKSHANK, D. W. J.—BAUER, S. H.: *J. Chem. Phys.* **48**, 518 (1968).
155. GUNDERSEN, G.—HEDBERG, K.: *J. Chem. Phys.* **51**, 2500 (1969).
156. ВИЛКОВ, Л. В.: *Ж. структ. химии* **5**, 809 (1964).
157. MORINO, Y.—UKAJI, T.—ITO, T.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **39**, 64 (1966).
158. HEDBERG, K.—IWASAKI, M.: *J. Chem. Phys.* **36**, 589 (1962).
159. SEIP, H. M.: *Studies on the Failure of the First Born Approximation in Electron Diffraction. Selected Topics in Structure Chemistry*. (Szerk.: ANDERSEN, P.—BASTIANSEN, O.—FURBERG, S.) Universitetsforlaget, Oslo 1967.
160. BARTELL, L. S.—WONG, T. C.: *J. Chem. Phys.* **46**, 2364 (1972).
161. HAMILTON, W. C.: *Acta Cryst.* **18**, 502 (1965).
162. HEDBERG, K.: *Trans. Am. Cryst. Assoc.* **2**, 79 (1966).
163. MORINO, Y.—MURATA, Y.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **38**, 104 (1965).
164. KUCHITSU, K.—CYVIN, S. J.: *Representation and Experimental Determination of the Geometry of Free Molecules. Molecular Structures and Vibrations*. (Szerk.: CYVIN, S. J.) Elsevier, Amsterdam 1972.
165. HAASE, J.—WINNERWISSER, M.: *Z. Naturforsch.* **23a**, 61 (1968).
166. CLARK, A. H.—BEAGLEY, B.: *Trans. Faraday Soc.* **67**, 2216 (1971).
167. MORINO, Y.—KIKUCHI, Y.—SAITO, S.—HIROTA, E.: *J. Mol. Spectr.* **13**, 95 (1964).
168. CLARK, A. H.: *J. Mol. Struct.* **7**, 485 (1971).
169. CLARK, A. H.—BEAGLEY, B.: *J. Chem. Soc. (A)* 1878 (1970).

170. HARGITTAI, I.—MIJLHOFF, F. C.: *J. Mol. Struct.* **16**, 69 (1973).
171. LUCAS, N. D. J.—SMITH, J. G.: *J. Mol. Spectr.* **43**, 327 (1972).
172. HARGITTAI, I.: *Magy. Kém. Foly.* **74**, 596 (1968); *Acta Chim. Hung.* **59**, 351 (1969).
173. HARGITTAI, I.—CYVIN, S. J.: *Acta Chim. Hung.* **61**, 51 (1969).
174. CYVIN, S. J.—HARGITTAI I.: nem közölt eredmények.
175. MORINO, Y.—KUCHITSU, K.—MORITANI, T.: *Inorg. Chem.* **8**, 867 (1969).
176. KUCHITSU, K.—SHIBATA, S.—YOKOZEKI, A.—MATSUMURA, C.: *Inorg. Chem.* **10**, 2584 (1971).
177. MORITANI, T.—KUCHITSU, K.—MORINO, Y.: *Inorg. Chem.* **10**, 344 (1971).
178. MORINO, Y.—KUCHITSU, K.—HORI, Y.—TANIMOTO, M.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **41**, 2349 (1968).
179. KUCHITSU, K.—KONAKA, S.: *J. Chem. Phys.* **45**, 4342 (1968).
180. KUCHITSU, K.: *J. Chem. Phys.* **44**, 906 (1966).
181. MARKOV, P.—STØLEVIK, R.: *Acta Chem. Scand.* **24**, 2525 (1970).
182. NYGAARD, L.—HANSEN, R. L.—SØRENSEN, G. O.: *J. Mol. Struct.* **9**, 163 (1971).
183. HARGITTAI I.: *Kémiai Közlemények* **27**, 367 (1967).
184. NAGARAJAN, G.—LIPPINCOTT, E. R.: *J. Chem. Phys.* **42**, 1809 (1965).
185. MORINO, Y.—NAKAMURA, J.—MOORE, P. W.: *J. Chem. Phys.* **36**, 1050 (1962).
186. MORINO, Y.: *Acta Cryst.* **13**, 1107 (1960).
187. ALMENNINGEN, A.—BASTIENSEN, O.—MUNTHER-KAAS, T.: *Acta Chem. Scand.* **10**, 261 (1956).
188. ALMENNINGEN, A.—BASTIENSEN, O.—TRAETTEBERG, M.: *Acta Chem. Scand.* **13**, 1699 (1959).
189. ALMENNINGEN, A.—BASTIENSEN, O.—TRAETTEBERG M.: *Acta Chem. Scand.* **15**, 1557 (1961).
190. MORINO, Y.—CYVIN, S. J.—KUCHITSU, K.—IJIMA, T.: *J. Chem. Phys.* **36**, 1109 (1962).
191. ALMENNINGEN, A.—BASTIENSEN, O.—SEIP, R.—SEIP, H. M.: *Acta Chem. Scand.* **18**, 2115 (1964).
192. STRAND, T. G.: *Gas Electron Diffraction Study of Some Halogen Substituted Carbon Compounds. Dissertáció.* Oslo 1967.
193. STRAND, T. G.—COX, H. L. JR.: *J. Chem. Phys.* **44**, 2426 (1966).

194. UKAJI, T.—KUCHITSU, K.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **39**, 2153 (1966).
195. Рамбиди, Н. Г.—Спиридонов, В. П.: *Теплофизика высоких температур* **2**, 464 (1964).
196. BARTELL, L. S.—KUCHITSU, K.—DENEVI, R. J.: *J. Chem. Phys.* **35**, 1211 (1961).
197. BASTIANSEN, O.—BEAGLEY, B.: *Acta Chem. Scand.* **18**, 2077 (1964).
198. KUCHITSU, K.—GUILLORY, J. P.—BARTELL, L. S.: *J. Chem. Phys.* **49**, 2488 (1968).
199. HIGGINBOTHAM, H. K.—BARTELL, L. S.: *J. Chem. Phys.* **42**, 1131 (1965).
200. HIGGINBOTHAM, H. K.—BARTELL, L. S.: *J. Chem. Phys.* **42**, 851 (1965).
201. BARTELL, L. S.—CARROLL, B. L.: *J. Chem. Phys.* **42**, 1135 (1965).
202. SHIBATA, S.—BARTELL, L. S.: *J. Chem. Phys.* **42**, 1147 (1965).
203. BARTELL, L. S.—ROTH, E. A.—HOLLOWELL, C. D.—KUCHITSU, K.—YOUNG, J. R., JR.: *J. Chem. Phys.* **42**, 2683 (1965).
204. ALMENNINGEN, A.—BASTIANSEN, O.—MOTZFELDT, T.: *Acta Chem. Scand.* **24**, 747 (1970).
205. BARTELL, L. S.: *Trans. Am. Chem. Assoc.* **2**, 134 (1966).
206. KARLE, J.: *J. Chem. Phys.* **22**, 1246 (1954).
207. SWICK, D. A.—KARLE, I. L.—KARLE, J.: *J. Chem. Phys.* **22**, 1242 (1954).
208. MORINO, Y.—HIROTA, E.: *J. Chem. Phys.* **28**, 185 (1958).
209. VAJDA, E.—HARGITAI, I.—MALTSEV, A. K.—NEFEDOV, O. M.: *J. Mol. Struct.* **23**, 417 (1974).
210. KARLE, J.: *J. Chem. Phys.* **45**, 4149 (1966).
211. CYVIN, S. J.—ELVEBREDD, I.—HAGEN, G.—BRUNVOLL, J.: *J. Chem. Phys.* **49**, 3561 (1968).
212. KVESETH, K.—SEIP, H. M.—STØLEVIK, R.: *Acta Chem. Scand.* **25**, 2975 (1971).
213. ELVEBREDD, I.: *Acta Chem. Scand.* **22**, 1606 (1968).
214. CHANG, C. H.—ANDREASSEN, A. L.—BAUER, S. H.: *J. Org. Chem.* **36**, 920 (1971).
215. BASTIANSEN, O.—SKANCKE, A.: *Acta Chem. Scand.* **21**, 587 (1967).
216. YOKOZEKI, A.—KUCHITSU, K.—MORINO, Y.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **43**, 2017 (1970).
217. YOKOZEKI, A.—KUCHITSU, K.: *Bull. Chem. Soc. Japan* **44**, 1783 (1971).
218. BASTIENSEN, O.—BRUNVOLL, J.—HARGITAI I.: *Kémiai Közlemények* **37**, 379 (1972);

- BASTIANSEN, O.—BRUNVOLL, J.—HARGITAI, I.: *Electron Diffraction Study of 3-Chloro-1-Propanol. Molecular Structures and Vibrations.* (Szerk.: CYVIN, S. J.) Elsevier, Amsterdam 1972.
219. BASTIANSEN, O.: *Acta Chem. Scand.* **3**, 415 (1949).
220. ALMENNINGEN, A.—BASTIANSEN, O.—FERNHOLT, L.—HEDBERG, K.: *Acta Chem. Scand.* **25**, 1946 (1971).
221. HAGEN, K.—HEDBERG, K.: *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 1003 (1973).
222. HENDRICKSON, J. B.: *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4854 (1964).
223. SCHULTZ, GY.—HARGITAI, I.—HERMANN, L.: *J. Mol. Struct.* **14**, 353 (1972).
224. NÁHLOVSKA, Z.—NÁHLOVSKÝ, B.—SEIP, H. M.: *Acta Chem. Scand.* **23**, 3534 (1969).
225. NÁHLOVSKA, Z.—NÁHLOVSKÝ, B.—SEIP, H. M.: *Acta Chem. Scand.* **24**, 1903 (1970).
226. SCHULTZ, GY.—HARGITAI, I.—MARTIN, J.—ROBERT, J. B.: *Tetrahedron* **30**, 2365 (1974).
227. ALMENNINGEN, A.—KOLSAKER, P.—SEIP, H. M.—WILLADSEN, T.: *Acta Chem. Scand* **23**, 3398 (1969).
228. GROTH, P.: *Acta Chem. Scand.* **24**, 2137 (1970).
229. GEISE, H. J.—ADAMS, W. J.—BARTELL, L. S.: *Tetrahedron* **25**, 3045 (1969).
230. ADAMS, W. J.—GEISE, H. J.—BARTELL, L. S.: *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 5013 (1970).
231. DURIG, J. R.—WERTZ, D. W.: *J. Chem. Phys.* **49**, 2118 (1968).
232. THOMPSON, H. B. JR.—BARTELL, L. S.: *Trans. Am. Cryst. Assoc.* **2**, 190 (1966).
233. ADAMS, W. J.—THOMPSON, H. B.—BARTELL, L. S.: *J. Chem. Phys.* **53**, 4040 (1970).
234. JACOB, E. J.—BARTELL, L. S.: *J. Chem. Phys.* **53**, 2235 (1970).
235. GAVIN, R. M. JR.—BARTELL, L. S.: *J. Chem. Phys.* **48**, 2460 (1968).
236. BARTELL, L. S.—GAVIN, R. M. JR.: *J. Chem. Phys.* **48**, 2466 (1968).
237. HANSEN, K. W.—BARTELL, L. S.: *Inorg. Chem.* **4**, 1775 (1965).
238. UGI, I.—RAMIZER, F.: *Chemistry in Britain* **8**, 198 (1972).
239. HEDBERG, K.: *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 6491 (1955).
240. EBSWORTH, E. A. V.—HALL, J. R.—MACKILLOP, M. J.—MCKEAN, D. C.—SHEPPARD, N.—WOODWARD, L. A.: *Spectrochim. Acta* **13**, 202 (1958).
241. BEAGLEY, B.—CONRAD, A. R.: *Trans. Faraday Society* **66**, 2740 (1970).

242. ALMENNINGEN, A.—HALVORSEN, S.—HAALAND, A.: *Acta Chem. Scand.* **25**, 1937 (1971).
243. Засорин, Е. З.—Рамбиди, Н. Г.: *Ж. структ. химии* **8**, 391 (1967).
244. Засорин, Е. З.—Рамбиди, Н. Г.: *Ж. структ. химии* **8**, 4 (1967).
245. CYVIN, S. J.—BRUNVOLL, J.: *J. Mol. Struct.* **3**, 453 (1969).
246. LESIECKI, M. L.—SHIRK, J. S.: *J. Chem. Phys.* **56**, 4171 (1971).
247. HARGITTAI, I.—HARGITTAI, M.: *J. Chem. Phys.* **60**, 2563 (1974).
248. STOCK, A.—WIERL, R.: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **203**, 228 (1931); és BAUER, S. H.: *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 524 (1938).
249. HARSHBARGER, W.—LEE, G.—PORTER, R. F.—BAUER, S. H.: *Inorg. Chem.* **8**, 1683 (1969).
250. CHANG, C. H.—PORTER, R. F.—BAUER, S. H.: *Inorg. Chem.* **8**, 1689 (1969).
251. HARGITTAI, I.—HARGITTAI, M.—SPIRIDONOV, V. P.—EROKHIN, E. V.: *J. Mol. Struct.* **8**, 31 (1971).
252. EGOROVA, N. M.—RAMBIDI, N. G.: *The Material Point Method in the Interpretation of Electron Diffraction Data. Molecular Structures and Vibrations.* (Szerk.: CYVIN, S. J.) Elsevier, Amsterdam, 1972.
253. Засорин, Е. З.—Иванов, А. А.—Спиридонов, В. П.—Харгиттай, И.—Харгиттай, М.: *Химия пареообразных неорганических соединений и процессов пареообразования. Материалы Всесоюзной Конференции.* (Szerk: Новиков, В. N.) Минск 1973.
254. SKANCKE, P. N.: *En elektronendiffraksjon-undersøkelse av cyklopropan, cyklobutan og cyklopentan i gassfase. Diszsertáció.* Trondheim 1960.
255. MASZTRJUKOV, V. Sz.: *Kémiai Közlemények* **37** 371 (1972).
256. VILKOV, L. V.—MASTRYUKOV, V. S.—OPPENHEIM, V. D.—TARASENKO, N. A.: *Electron Diffraction Studies — Part I: Some Four-Membered Ring Systems Containing Silicon. Molecular Structures and Vibrations.* (Szerk.: CYVIN, S. J.) Elsevier, Amsterdam 1972.
257. BRUNVOLL, J.: *Magánközlés.* 1972.
258. Дороева, О. В.—Вилков, Л. В.—Мастюков, В. С.: *nem közölt eredmények.*
259. MASTRYUKOV, V. S.—DOROFEEVA, O. V.—VILKOV, L. V.—HARGITTAI, I.: *J. C. S. Chem. Commun.* **1973**, 772.
260. A [33] 126. oldalán közölt hivatkozásoknak megfelelően.

261. TANIMOTO, M.—KUCHITSU, K.—MORINO, Y.: Bull. Chem. Soc. Japan **43**, 2776 (1970).
262. CLARK, A.—SEIP, H. M.: Chem. Phys. Letters **6**, 452 (1970).
263. CYVIN, S. J.—DOBOS, S.—HARGITTAI, I.—HARGITTAI, M.—AUGDAL, E.: J. Mol. Struct. **18**, 203 (1973).
264. KUCHITSU, K.—FUKUYAMA, T.—MORINO, Y.: J. Mol. Struct. **1**, 463 (1967—68).
265. KUCHITSU, K.—FUKUYAMA, T.—MORINO, Y.: J. Mol. Struct. **4**, 41 (1969).
266. JACOB, E. J.—THOMPSON, H. B.—BARTELL, L. S.: J. Mol. Struct. **3**, 383 (1971).
267. JACOB, E. J.—LIDE, D. R. JR.: J. Chem. Phys. **54**, 4591 (1971).
268. HARGITTAI, I.—HARGITTAI, M.: J. Mol. Struct. **15**, 399 (1973).
269. OBERHAMMER, H.—ZEIL, W.: J. Mol. Struct. **6**, 399 (1970).
270. VAN EIJCK, B. P.—MIJLHOFF, F. C.: magánközlés. Utrecht, Leiden 1973.
271. FUKUYAMA, T.—KUCHITSU, K.: J. Mol. Struct. **5**, 131 (1970).
272. PLATO, V.—HARTFORD, W. D.—HEDBERG, K.: J. Chem. Phys. **53**, 3488 (1970).
273. VAN EIJCK, B. P.: The Molecular Structure of Mono-fluoroacetic Acid. Disszertáció. Utrecht 1971;
VAN EIJCK, B. P.—VAN DER PLAATS, G.—VAN ROON, P. H.: J. Mol. Struct. **11**, 67 (1972).

KOMPLEX EGYENSÚLYOK VIZSGÁLATA NYOMJELZÉSES MÓDSZERREL

LENGYEL TAMÁS

a kémiai tudományok doktora

TÖRKŐ JÁNOS

TARTALOM

Bevezetés	177
A nyomjelzéses módszer lehetőségei	179
Stabilitási állandók meghatározása megoszlásos módszerrel	183
A nyomjelzéses módszer kísérleti megoldásai	183
Komplexstabilitási állandók meghatározása ioncserés egyensúlyi adatokból	184
Komplexstabilitási állandók meghatározása extrakciós egyensúlyi adatokból	197
Komplex egyensúlyok vizsgálata oldhatóság alapján	200
Protonált komplexek vizsgálata	204
Több magvú komplexek vizsgálata	210
Vegyes ligandumú komplexek vizsgálata	215
Termodinamikai állandók meghatározása a stabilitási állandók hőmérsékletfüggése alapján	228
Komplex egyensúlyok alkalmazása radioaktív készítmények előállítására, elválasztására és analitikai meghatározására	231
Radioaktív termékek elválasztása	231
Radioaktív készítmények és komplex egyensúlyok analitikai alkalmazása	241
Irodalom	246

BEVEZETÉS

A komplex egyensúlyok vizsgálatában számos kísérleti módszer alkalmazása honosodott meg. Az egyes metódikák részletes felsorolása és ismertetése helyett inkább csak a fontosabb lehetőségek elvi áttekintése látszik indokoltnak. Ilyen értelemben a következő főbb módszerek különböztethetők meg.

Optikai és spektroszkópiai módszerek. Az a tény, hogy a komplexképződés eredményeképpen jelentkező specieszek optikai tulajdonságai a reakcióban részt vevő központi ion és ligandum tulajdonságaitól általában eltérőek, lehetővé teszi egyrészt a reakció valószínű mechanizmusának, másrészt az egyensúlyi rendszer összetételének és a képződött termékek stabilitási állapotjának mennyiségi meghatározását. E módszerek közül elsősorban a spektrofotometriás méréseken alapuló eljárásokat emelhetjük ki, de számos egyéb módszer is alkalmazásra találhat, mint pl. a polarometria, az ESR- és mágneses protonrezonancia-vizsgálatok.

Polarometriás módszerek. Az elektródpotenciálok mérésén alapuló módszerek — hasonlóan az előbbieken vázolt módszerekhez — ugyancsak alkalmasak mind a központi ion, mind a ligandum koncentrációjának meghatározására, a komplexek képződésére vezető folyamatok nyomon követésére. Bár az egyes eljárások között nem húzható meg éles határvonal, a legelterjedtebbnek a potenciometriás titrálást, illetve a módszeresen változtatott összetételű oldatok pH-metriás vizsgálatát tekinthetjük.

Reakciókinetikai módszerek. Minthogy a komplex-kémiai egyensúly — más kémiai egyensúlyokhoz hasonlóan — két ellentétes irányú folyamat eredőjének tekinthető, a reakciókinetikai állandók meghatározása az egyensúlyi állapotra vonatkozó következtetések levonására is lehetőséget nyújt. Bonyolult kinetikai rendűség esetén az eredmények interpretálása természetesen komoly felkészültséget követel meg, és általában kiegészítő vizsgálatokra is szükség van.

Polarográfiás módszerek. A polarográfiás technika előnye egyszerűségében rejlik; a komplexképződés eredményeképpen az adott központi ionra vonatkozó fél-lépcső-potenciál eltolódik, és így lehetőség nyílik a ligandumkoncentráció függvényében bekövetkező változások, illetve a stabilitási állandók meghatározására.

Kalorimetriás módszerek. A kalorimetriás módszerek lényegében nem közvetlenül a stabilitási állandó, hanem a komplexképződést kísérő entalpiaváltozások meghatározását teszik lehetővé. A kalorimetriás módszerek előnye, hogy a mérések közvetlenül entalpiaértékeket szolgáltatnak; hátrányuk, hogy a kis entalpiaváltozások mérésére precíziós és rendkívül költséges mikrokaloriméterekre van szükség.

Megoszlásos módszerek. A megoszlásos módszerek közül az extrakciós, az ioncserés és az oldhatóság mérésén alapuló eljárásokat említhetjük meg. Bár ezeknél a módszereknél a pH-mérés mellett valamilyen analitikai koncentrációmeghatározás is szükséges, a stabilitási állandók rendkívül egyszerűen határozhatók meg, különösen ha a fáradságos analitikai munkát radioaktív nyomjelzők alkalmazásával leegyszerűsítjük. Ez utóbbi még azzal az előnnyel is jár, hogy a nagy érzékenység eredményeképpen a központi ionra nézve nagy hígítású oldatokkal dolgozhatunk, és így az aktivitási koefficienssel végzendő korrekcióktól eltekinthetünk.

A NYOMJELZÉSES MÓDSZER LEHETŐSÉGEI

A bevezetésben említettük, hogy a radioindikáció a komplex egyensúlyoknak különösen a megoszlásos módszerekkel történő vizsgálatánál nyújt előnyöket. Itt meg kell azonban jegyeznünk, hogy pl. a radiometriás titrálás mint analitikai módszer [1] lényegében bármelyik kísérleti metodika analitikai eszköze lehet, így a nyomjelzéses módszer szűkített tárgyalásmódja némileg önkényesnek látszik; nyilvánvaló azonban, hogy az izotóptechnika előnyei legeredményesebben a megoszlásos módszerek esetében aknázhatók ki.

Az előnyöknek talán legfontosabbika az, hogy radioaktív izotópok alkalmazásával a koncentrációk mindkét fázisban nagy érzékenységgel határozhatók meg, és így olyan hígítású oldatokkal is dolgozhatunk, amelyeknél a koncentrációk igen jó közelítéssel termodinamikai aktivitásoknak felelnek meg.

Az izotóptechnika mai fejlettsége mellett úgyszólván bármely központi ion nyomjelezhető, és az aktivitások, illetve a koncentrációk gyors és egyszerű módszerrel meghatározhatók.

Lényeges momentum még az, hogy a ligandum jelzésének sincs akadálya, tehát a ligandum megoszlásának mérése is lehetséges akár külön kísérletben, akár a központi ion meghatározásával párhuzamosan. Ez a körülmény különösen a folyékony ioncserélők (különbféle alkil-foszforsav-észterek, illetve nagy molekulásúlyú aminok) esetében bizonyult hasznosnak, mert jelzett ligandumok alkalmazásával kimutathatóvá vált, hogy a

szukcesszív egyensúlyoknak megfelelően kialakuló MeL , MeL_2 , . . . , MeL_n komplex ionok pl. di(etil-hexil)-foszforsav alkalmazásakor a szerves (ioncserélő) fázisban nem jelennek meg, és csak a komplexátlatlan, illetve akvakomplexxként jelenlevő központi ion oszlik meg a két fázis között [2—5]. A feltételezett mechanizmusnak ez a kísérleti igazolása az elvégzendő számításokat jelentősen egyszerűsíti.

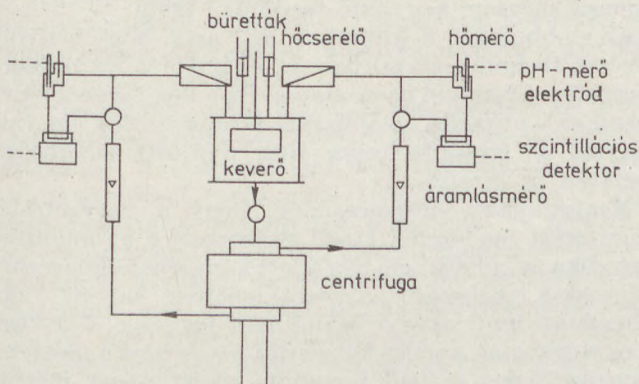
Az a tény, hogy az egyensúlyba kerülő rendszer legfontosabb paramétere (a koncentráció) a rendszerbe való beavatkozás nélkül is meghatározható, további előnyöket biztosít. Ily módon ugyanis megoldható, hogy a koncentráció változását folyamatosan nyomon kövessük, illetve a méréseket automatizáljuk. Az extrakciós mérések automatizálására REINHARDT és RYDBERG olyan készüléket alakított ki, amely lehetővé teszi a megoszlási hányadosok, illetve közvetve a stabilitási állandók gyors és nagy pontosságú meghatározását [6].

A kereskedelemben AKUFVE néven forgalmazott készülék a két fázis intenzív érintkeztetését biztosító keverőedényből, a percenként 18 000 fordulatos fázis-elválasztó centrifugából, termosztátból, különféle automatikus adagolóbürettákból és mérődetektorokból áll. A berendezés elvi működését az 1. ábrán bemutatott vázlatrajz szemlélteti.

A szerkezeti anyag saválló titánötvözet és teflon. A készülékkel szállított tartozékok sorában a nyomjelzéses vizsgálatok kiértékelésére alkalmas digitális ratemétert, a precíziós pH-mérőt és a mért paramétereket regisztráló és kirajzoló X—Y rekordert említhetjük meg. A mérések kiértékelése rendkívül egyszerű és gyors, különösen mióta a SILLÉN által kidolgozott „HALTAFALL” számítógépi program is rendelkezésre áll [7].

A központi ion kis koncentrációja további előnyökkel jár, ugyanis a gyakran már 10^{-3} M-nál képződő több

magvú komplexek [8] zavaró hatása így eliminálható. E körülmény jelentősége aligha becsülhető túl, hiszen mai ismereteink szerint a több magvú komplexek kialakulása sokkal általánosabb, mint azt korábban feltételezték, ugyanakkor a kísérleti eredmények kiértékelése és interpretálása — a Sillén-iskola által kidolgozott „core-link” elméletet leszámítva — még komoly nehézségekbe ütközik [9—12].



1. ábra. Az „AKUFVE” berendezés vázlatrajza

Külön említést érdemel a mesterséges elemek (technécium, prométium és transzuránok) koordinációs kémiai vizsgálata. Ezeknél a rendelkezésre álló anyagmennyiségek csak szubmikrokoncentrációjú oldatok tanulmányozását teszik lehetővé, és számos esetben nincs is alkalmas analitikai módszer a komponensek meghatározására. Az egyedüli lehetőség itt a megfelelő radioaktív nuklid aktivitásmérésén alapuló metodika, amely ennek ellenére nem kompromisszumos, hanem rendkívül célravezető megoldást képvisel.

A radioindikációs módszernek az előbbieken vázolt számos előnye mellett meg kell emlékeznünk néhány hátrányos vagy legalábbis mérlegelendő momentumáról is.

Elsőként az izotópeffektusból esetlegesen eredő hiba-lehetőséget említjük meg. Bár az esetek túlnyomó részében a központi iont jelezzük a megfelelő radioizotóppal, és a rendszerint magas rendszámú elemek esetében az izotópeffektus elhanyagolható, elvi hibaforrásként ez a jelenség mégsem hagyható figyelmen kívül.

Az előbbieken is kitértünk már arra, hogy a nyomjelzéses technika elsősorban az extrakciós és ioncserés kísérleti módszernél használatos. Ez a megjegyzés lényegében az optimális alkalmazási területre utal, de valamelyest az izotóptechnika által nyújtott lehetőségek korlátait is vázolja.

Megfontolásra érdemes még, hogy a bevezetésben ismertetett módszerek közül elsősorban a nyomjelzéses metodika az, amely nem egy adott komponens koncentrációjának a meghatározását teszi lehetővé, hanem — akár a központi iont, akár a ligandumot jelezzük — a kísérletek során csak a teljes koncentrációt és nem a megfelelő speciesz, illetve szabad ligandum mennyiségét mérjük. A megfelelő összefüggések feltárásával közvetett úton természetesen az egyéb paraméterek is számíthatók, de a „közvetett” jelzöt — néhány kivételes esetet leszámítva — e helyen is hangsúlyoznunk kell.

STABILITÁSI ÁLLANDÓK MEGHATÁROZÁSA MEGOSZLÁSOS MÓDSZEREKKEL

A NYOMJELZÉSES MÓDSZER KÍSÉRLETI MEGOLDÁSAI

A komplexkéimiai egyensúlyok megoszlásos módszerrel végzett vizsgálatánál — akár ioncserés, akár extrakciós kísérletekről van szó — úgyszólván kizárólag statikus mérések szokásosak, amelyek menete a következőkben foglalható össze.

A vizsgálandó oldat konstans ionerősségét és pH-ját rendszerint nátrium-perklorát és perklórsav keverékével állítják be. A központi iont és a ligandumot a kívánt koncentrációban tartalmazó elegyhez ezután a megfelelő radioaktív nyomjelzőt adagolják. A nyomjelző megválasztásánál elsősorban mérés technikai szempontok irányadók; lehetőség szerint γ -sugárzó nuklidot szokás alkalmazni, mert ezek esetében az aktivitásmérés szcintillációs módszerrel általában különösebb korrekciós faktorok bevezetése nélkül is megfelelő pontosságú eredményeket szolgáltat. Detektorként rendszerint lyukkristály szolgál, amellyel a vizsgálandó oldat alikvot részének aktivitása konstans geometriai körülmények mellett meghatározható.

A nyomjelző megválasztásánál követett másik fontos szempont a készítmény fajlagos aktivitása. Minthogy az izotópos technika egyik leglényegesebb előnye az, hogy a mérések igen kis koncentráció esetén is elvégezhetők, e lehetőség kiaknázására gyakran alkalmaznak hordozómentes preparátumot.

Az egyensúlyi érintkeztetés után a két fázis (ioncsere esetén a folyadék- és „gyanta”-fázis, extrakció esetén az egymással nem elegyedő két folyadékfázis) aktivitása

külön-külön meghatározható, gyakran azonban elégséges az egyik fázis aktivitásának mérése, mert a kiindulási oldat aktivitásának vagy radioaktív koncentrációjának ismeretében a másik fázis aktivitása az $A_0 = \bar{A}_e + A_e$ összefüggéssel számítható, ahol a 0 index a kiindulási, az e index pedig az egyensúlyi állapotra utal.

Tiszta β -sugárzó, valamint rövid felezési idejű nyomjelzők esetében részint az önabszorpciót, részint pedig a bomlási időre vonatkozó korrekciós tényezőket is figyelembe kell venni; több nyomjelző egyidejű alkalmazása esetén pedig az egyszerű aktivitásmérés helyett energiaszelektív számlálót célszerű alkalmazni [13].

KOMPLEXSTABILITÁSI ÁLLANDÓK MEGHATÁROZÁSA IONCSERÉS EGYENSÚLYI ADATOKBÓL

Kationcserélők alkalmazása

Amint az előzőekben is hangsúlyoztuk, az izotópos nyomjelzés egyszerű, emellett érzékeny és pontos analitikai módszerként kapcsolódik a komplex egyensúlyok vizsgálatához.

E fejezet keretében lehetetlen mindazoknak az ioncserés vizsgálatoknak a részletes ismertetése, amelyeknél az izotópos nyomjelzést alkalmazták. Tekintettel azonban arra, hogy mind az izotópos nyomjelzésnél, mind pedig a kísérleti adatok kiértékelésénél a vizsgált rendszertől független, és így általánosítható elvek érvényesülnek, elsősorban azoknak az eredményeknek a bemutatására törekedtünk, amelyek akár a kísérleti technikát, akár a kiértékelési módszert illetően a korábbi eljárásokhoz képest újat hoztak.

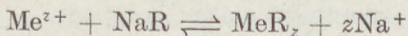
A negyvenes évek végén — az izotópos vizsgálati módszerek elterjedésének időszakában — megjelent

munkák közül, úttörő jellegüknél fogva SCHUBERT és munkatársai [14—16] vizsgálatait kell kiemelni; ők idézett munkáikban lefektették az ioncsere alapelveit, és levezették azokat az összefüggéseket, amelyekkel ioncsere-egyensúlyi adatokból a komplexstabilitási állandók meghatározhatók.

A módszer azon a tapasztalaton alapszik, hogy adott tömegű kationcserélő gyantán megkötött fémion mennyisége széles koncentrációtartományban arányos az oldatfázis szabad (komplexálatlan) fémion-koncentrációjával.

Komplexbépződéskor a szabad fémion koncentrációja a komplex stabilitásától függő mértékben csökken, ami a megoszlási hányados csökkenését eredményezi.

Az Me^{z+} fémion és NaR kationcserélő közötti



ioncsere folyamat egyensúlyi állandója:

$$K_c = \frac{[\overline{\text{MeR}_z}] [\text{Na}]^z}{[\text{Me}] [\overline{\text{NaR}}]^z}, \quad (1)$$

ahol a felső vonás az ioncserélő (szerves) fázisra utal. Ebből az Me^{z+} fémion megoszlási hányadosa:

$$D_0 = \frac{[\overline{\text{MeR}_z}]}{[\text{Me}]} = K_c \frac{[\overline{\text{NaR}}]^z}{[\text{Na}]^z}. \quad (2)$$

A (2) egyenletből kitűnik, hogy gyakorlatilag állandó $[\text{Na}]$ és $[\overline{\text{NaR}}]$ esetén D_0 értéke is állandó, vagyis az adott rendszerre jellemző paraméter. $[\text{Na}]$ és $[\overline{\text{NaR}}]$ állandósága egyrészt megfelelő töménységű háttérellektrolittal (rendszerint nátrium-perkloráttal), másrészt a gyantakapacitás elhanyagolhatóan kismértékű leter-

helésével valósítható meg, amikor is

$$[\overline{\text{MeR}_z}] \ll [\overline{\text{NaR}}]. \quad (3)$$

A radioizotópok éppen ezen utóbbi feltétel biztosításával jutnak lényeges szerephez, mivel kellően nagy fajlagos aktivitású izotóppal extrém kis fémion-koncentráció mérése is megfelelő pontossággal megvalósítható.

Ha a rendszerben L ligandummal töltés nélküli, illetve negatív töltésű komplexek képződnek, a megoszlási hányados (2) kifejezése a következőképpen módosul:

$$D = \frac{[\overline{\text{MeR}_z}]}{[\text{Me}] + [\text{MeL}] + \dots + [\text{MeL}_n]}, \quad (4)$$

amely a stabilitási állandó definícióegyenletének felhasználásával a következő alakra hozható:

$$K_i = \frac{[\text{MeL}_i]}{[\text{MeL}_{i-1}][L]} \quad (5)$$

$$D = \frac{[\overline{\text{MeR}_z}]}{[\text{Me}] + [\text{Me}] \sum_{i=1}^N \beta_i [L]^i}, \quad (6)$$

ahol $\beta_i = \prod_{j=1}^i K_j$. Mivel azonos kísérleti feltételek mellett (azonos ionerősség, pH, hőmérséklet stb.) D_0 értéke mindkét esetben azonos, a (2) és (6) egyenletet összevonhatjuk:

$$\frac{D_0}{D} - 1 = \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + \dots + \beta_N[L]^N. \quad (7)$$

Ez az összefüggés módot ad arra, hogy komplexképző távollétében és különböző komplexképző-koncentrációk-

nál mért megoszlási hányadosok felhasználásával a komplex szorzatokat meghatározzuk. A kísérleti adatok kiértékelése általában grafikus úton, a Leden-féle szukcesszív extrapolációs eljárással [17], újabban számítógépes programmal történik.

Ha a rendszerben egyetlen (töltés nélküli vagy negatív töltésű) MeL_n komplex képződik, a (7) kifejezés az alábbi formára egyszerűsödik:

$$\frac{D_0}{D} - 1 = \beta_n [\text{L}]^n, \quad (8)$$

illetve

$$\lg \left(\frac{D_0}{D} - 1 \right) = \lg \beta_n + n \lg [\text{L}]. \quad (9)$$

A (9) kifejezés bal oldalát $\lg [\text{L}]$ függvényében ábrázolva olyan egyenes adódik, amelynek tengelymetszete a megfelelő β_n -értéket adja, iránytangense pedig a komplex összetételére nyújt felvilágosítást.

SCHUBERT és munkatársai ezzel az eljárással határozták meg alkáliföldfémek szerves di- és trikarbonsavakkal képzett komplexeinek stabilitási állandóját [15].

Stronciumkomplexek vizsgálatánál a gyanta kismértékű leterhelését ^{89}Sr -izotóp alkalmazásával érték el. A fémion megoszlási hányadosát a vizes fázis kiindulási és az ioncsere-egyensúly beállta utáni radioaktivitásából a

$$D = \frac{A_0 - A}{A} \frac{V}{m} \quad (10)$$

összefüggéssel határozták meg. A képletben szereplő A_0 és A a vizes fázis kiindulási, illetve az egyensúlyi állapotban mért radioaktivitását, V a vizes fázis térfogatát, m pedig a gyanta tömegét jelenti.

Külön említést érdemel, hogy a megoszlási hányadosokat — az alkalmazott $\sim 10^{-11}$ M fémion-koncentráció

ellenére — a nukleáris méréstechnika akkori fejlettsége mellett is 5% pontossággal lehetett meghatározni.

A Schubert-féle módszer a kísérleti adatok kiértékelésénél alkalmazott feltételezés következtében (ti. a rendszerben csak töltés nélküli, illetve negatív töltésű komplexek képződnek) akkor használható, ha a ligandum polifunkciós anion, és a komplexekben koordinált ligandumok száma kicsiny (pl. kelátkomplexek). Abban az esetben, ha pozitív töltésű komplexek is képződnek, és ezek megoszlása nem elhanyagolható a komplexátlalan fémioné mellett, a stabilitási állandók FRONAEUS módszerével határozhatók meg [18, 19].

A számítás menete bonyolult és hosszadalmas, ezért — hivatkozva az eredeti forrásmunkákra — részletes ismertetésétől eltekintünk.

Jóllehet a Fronaeus-féle eljárás a Schubert-módszernél általánosabb érvényű, viszonylag ritka az olyan rendszer, ahol a számítás rigorózus elvégzése indokolt.

MARCUS és KERTES [8] az e tárgykorban megjelent munkák elemzéséből arra a következtetésre jutott, hogy a stabilitási állandók pontosságát nem befolyásolja számottevően, ha csupán a pozitív töltésű 1 : 1 MeL komplex megoszlását vesszük számításba. ^{14}C -gyel és tríciummal jelzett szerves ligandumokkal végzett vizsgálatokból az is kiderült, hogy az esetek többségében a kationkomplex nem is adszorbeálódik a gyantán, és a komplex szorzatok ilyen esetben is SCHUBERT módszerével számíthatók [2, 3]. A komplex ion számottevő adszorpciója olyan rendszereknél várható, ahol a komplexképződés nem jár együtt a központi ion vegyértékének csökkenésével (pl. amminkomplexek), továbbá, amikor a ligandum kicsiny (pl. halogénionok), és így a komplex ion gyantafázisba jutását szterikus okok nem gátolják.

Ez utóbbit illetően a gyanta térhálóságának, illetve ezzel összefüggésben a szelektivitásnak is nagy szerepe van.

LOMAN és DALEN Bi^{3+} klorokomplexeinek ioncserés vizsgálatakor azt tapasztalta, hogy amíg Dowex-50 $\times 4$ gyantán mind a BiCl^{2+} , mind a BiCl_2^+ jelentős mértékben adszorbeálódik, $\times 8$ gyantán csak a BiCl^{2+} , $\times 16$ gyantán pedig már egyik komplex ion sem kötődik meg [20].

Attól kezdődően, hogy a szemcsés gyantákat komplex egyensúlyi vizsgálatoknál folyékony ioncserélők váltották fel, a komplex ionok adszorpciójának problémája a stabilitási állandók meghatározása szempontjából elvesztette jelentőségét. A rendelkezésre álló adatok alapján ugyanis bizonyosra vehető, hogy folyékony kationcserélő és vizes fázis között kizárólag a komplexálatlan fémion oszlik meg [5, 21, 22]. Az egyszerű kísérleti metodikán túlmenően elsősorban ennek tudható be, hogy az utóbbi években komplex egyensúlyok ioncserés vizsgálatánál csaknem kizárólag folyékony ioncserélőket alkalmaznak.

Anioncserélők alkalmazása

Fémionok anioncserélő gyantán történő megkötődésére a komplexképződés a kationcserélő gyantáknál tapasztaltakkal ellenkező hatást gyakorol. Ez utóbbiaknál ugyanis a komplexképződés a központi ion töltéscsökkenése következtében a megoszlási hányados csökkenését eredményezi; anioncserélő gyanta esetén a ligandumkoncentráció növelése az anionokkomplexek képződésének kedvez, ami viszont a megoszlási hányados növekedésében jut kifejezésre.

Anioncserélő gyantákkal kapott megoszlási adatok kvantitatív kiértékelésére FRONAEUS dolgozott ki eljárást [23], amelyet később MARCUS és CORYELL [24, 25], majd KRAUS és NELSON [26] fejlesztett tovább. A $D = f(L)$ görbe Fronaeus-féle értelmezése abból a feltételezésből indul ki, hogy a gyantafázisban mind a ligan-

dumkoncentráció, mind pedig az aktivitási koefficiens konstans marad, függetlenül az oldatfázis koncentrációviszonyainak változásától. A részletes matematikai tárgyalást mellőzve, a Fronaeus-módszer végső következtetése az, hogy a megoszlási hányados a töltés nélküli komplex móltörtjével arányos. Ha a rendszerben lépcsőzetesen kationos, töltés nélküli, majd anionokomplexek képződnek, akkor a megoszlási hányados ligandumkoncentrációtól való függése maximumot mutat, mivel a töltés nélküli komplex móltörtje is maximumgörbe szerint változik. A $\bar{D} = f(L)$ görbe irántangense az átlagos ligandumszámot adja meg.

A stabilitási állandók különböző ligandumkoncentrációkhoz tartozó $\bar{n}$ -értékek ismeretében a szokásos módon számíthatók.

A MARCUS és CORYELL által javasolt eljárás az egyensúlyi viszonyok valóságosabb leírására törekszik, mert a gyantafázis ligandumkoncentrációjának és az aktivitási koefficiensnek a változását is figyelembe veszi. Nagyszámú kísérleti bizonyíték szól ugyanis amellett, hogy a Fronaeus-módszer alapfeltételezésével ellentétben, a gyantafázisban a koncentráció, illetve az aktivitás — különösen a töményebb oldatoknál fellépő elektrolithatás következtében — nem tekinthető állandónak. Ennek figyelembevétele a kísérleti adatok kiértékelését természetesen megnehezíti, viszont az így számított stabilitási állandók jó egyezést mutatnak pl. a potenciometrikus mérésekkel kapott értékekkel. A módszer részletes matematikai tárgyalását illetően a szerzők eredeti közleményére utalunk [24].

KRAUS és NELSON a fémionok anionokomplexei és anioncserélő gyanta között kialakuló egyensúlyokat a gyakorlati elválasztások szemszögéből tanulmányozta [25]. Vizsgálataikban nagyszámú fémion megoszlási hányadosát határozták meg különböző töménységű sósavoldatban, Dowex-1 $\times$ 10 gyantán; eredményeiket az

1. táblázatban foglaltuk össze. Ebből látható, hogy az ionok egy csoportja sósavas oldatból egyáltalában nem kötődik meg, egyes ionok megoszlási hányadosa a sósavkoncentráció növekedésével növekszik, másoké csökken. A megoszlási hányadosokban mutatkozó — esetenként nagyságrendi — különbség olyan elválasztásokat is lehetővé tesz anioncserélő gyantán, amelyeket kationcserélő segítségével nem, vagy csak körülményesen lehetne megvalósítani. KRAUS és NELSON a megoszlási görbék matematikai elemzését is elvégezte abból a feltételezésből kiindulva, hogy a gyantán a koordinatívén telített komplex kötődik meg. N maximális koordinációs számú és p negatív töltésű $[\text{MeL}_N]^{p-}$ komplex és a ligandummal telített anioncserélő közötti egyensúlyra a tömeghatástört:

$$K = \frac{[\overline{\text{MeL}}_N][\text{L}]^p}{[\text{MeL}_N][\overline{\text{L}}]^p} \quad (11)$$

A lépcsőzetes komplexképződés és az említett feltételezés alapján a megoszlási hányados:

$$D = \frac{[\overline{\text{MeL}}_N]}{\sum_{i=0}^N [\text{MeL}_i]} \quad (12)$$

A maximális koordinációs számú komplex móltörtje:

$$\alpha_N = \frac{[\text{MeL}_N]}{\sum_{i=0}^N [\text{MeL}_i]} \quad (13)$$

A (11), (12), (13) egyenlet kombinációjával azt kapjuk, hogy

$$D = K\alpha_N \frac{[\overline{\text{L}}]^p}{[\text{L}]^p}, \quad (14)$$

1. táblázat

Kationok megoszlási hányadosának közelítő értékei
Dowex-1 $\times 10$ gyantán a sósavkoncentráció függvényében

Kation	lg D				
	sósavkoncentráció (M)				
	2	4	6	8	10
Li(I)	—	—	—	—	—
Be(II)	—	—	—	—	—
Na(I)	—	—	—	—	—
Mg(II)	—	—	—	—	—
Al(III)	—	—	—	—	—
K(I)	—	—	—	—	—
Ca(II)	—	—	—	—	—
Sc(III)	—	—	—	—	—
Ti(III)	gy	gy	gy	gy	gy
Cr(III)	gy	gy	gy	gy	gy
Mn(II)	gy	gy	gy	gy	gy
Fe(II)	—	—	—	0,2	0,5
Fe(III)	—	—	—	0,2	0,7
Co(II)	1,5	2,5	3,8	4,3	4,3
Ni(II)	—	—	—	2,5	2,8
Cu(II)	—	—	—	—	—
Zn(II)	—	0,5	1,0	1,0	0,5
Ga(III)	2,8	2,5	2,2	1,8	1,5
Ge(IV)	1,0	2,8	4,5	4,8	4,2
As(III)	—	—	—	1,5	2,0
Rb(I)	—	—	0,8	1,0	1,2
Sr(II)	—	—	—	—	—
Y(III)	—	—	—	—	—
Zr(IV)	—	—	—	—	—
Ru(IV)	—	—	—	1,0	1,5
Rh(III)	3,0	2,5	2,0	1,8	1,5
Pd(II)	1,0	0,3	—	—	—
Ag(I)	3,0	2,0	1,7	1,5	1,2
Cd(II)	1,5	0,8	0,5	0,2	—
In(III)	3,0	2,8	2,4	1,8	1,2
Sn(III)	1,0	1,0	0,9	0,8	0,5
Sn(II)	2,6	2,2	2,0	1,6	1,2
Sn(IV)	3,0	3,6	4,0	3,8	3,5
Sb(III)	3,0	2,7	2,2	1,8	1,5
Sb(V)	—	2,5	3,2	5,2	5,5

1. táblázat folytatása

Kation	lg D				
	sósavkoncentráció (M)				
	2	3	6	8	10
Cs(I)	—	—	—	—	—
Ba(II)	—	—	—	—	—
Ritkaföldfém-ionok	—	—	—	—	—
Hf(IV)	—	—	—	0,5	2,7
Ir(III)	1,0	0,5	—	—	—
Pt(IV)	3,0	2,9	2,6	2,4	2,2
Au(III)	5,8	5,3	5,0	4,8	4,2
Hg(II)	4,3	3,6	3,0	2,5	2,0
Tl(III)	4,8	4,3	3,8	3,2	2,8
Pb(II)	1,2	0,3	0,1	—	—
Bi(III)	3,3	2,5	2,0	1,8	1,6
Th(IV)	gy	gy	gy	gy	gy
Pa(V)	—	0,5	1,2	2,5	3,1
U(IV)	—	—	—	2,0	2,5

Megjegyzés: — nem kötődik
gy gyengén kötődik

ugyanis a megoszlási hányados arányos a koordinatív telített komplex móltörtjével. Ebből az következne, hogy a megoszlási görbe aszimptotikus lefutású, mivel α_N értéke maximálisan 1 lehet. Az 1. táblázatból látható viszont, hogy ez általában nem következik be; az eltéréseket a szerzők az aktivitási koefficiensek megváltozásának tulajdonítják.

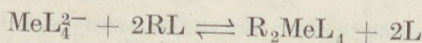
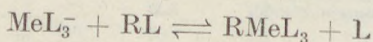
Az anioncserélő gyantával kapott megoszlási görbe egzakt analízisekor az említett eljárások mindegyikénél nehézséget jelentett a gyantafázisban kialakuló viszonyok nem kielégítő pontosságú ismerete. Ez a bizonytalanság olyan feltételezéseket tett szükségessé, amelyek jogosultságát csak részben és rendszerint csak közvetett úton lehetett igazolni. Ebből eredően az anioncserélő

gyantákkal kapott megoszlási görbék alapján számított stabilitási állandókat csak közelítő értéként szabad elfogadnunk.

Megbízhatóbb adatok nyerhetők folyékony ioncserélők alkalmazásával, mivel ezeknél nem lép fel számottevő elektrolitinvázió, így a számításoknál felhasznált koncentráció-, illetve aktivitásértékek mindkét fázisra vonatkozóan pontosabban meghatározhatók, és a „gyantafázisban” lejátszódó folyamatok nyomon követésére is lehetőség van.

E szempontok figyelembevételével cink klorokomplexeinek (ZnCl_3^- és ZnCl_4^{2-}) stabilitási állandóját folyékony anioncserélővel kapott megoszlási adatokból határozták meg [26]. A vizsgálatoknál ioncserélőként Amberlite LA-2 toluolos oldatát, a központi ion jelzésére nagy fajlagos aktivitású ^{65}Zn -izotópot alkalmaztak.

Az L ligandummal telített anioncserélő és a vizsgált anionokomplexek kölcsönhatására felírható az



egyenlet; ebből a megfelelő reakcióállandók értelem-szerűen:

$$K' = \frac{[\overline{\text{RMeL}_3}] [\text{L}]}{[\overline{\text{MeL}_3}] [\text{RL}]}, \quad (15)$$

illetve

$$K'' = \frac{[\overline{\text{R}_2\text{MeL}_4}] [\text{L}]^2}{[\overline{\text{MeL}_4}] [\text{RL}]^2}. \quad (16)$$

Abban a ligandumkoncentráció-tartományban, ahol a pozitív specieszek koncentrációja már elhanyagolható,

a központi ion megoszlása a

$$D = \frac{[\overline{\text{RMeL}_3}] + [\overline{\text{R}_2\text{MeL}_4}]}{[\text{MeL}_2] + [\text{MeL}_3] + [\text{MeL}_4]} \quad (17)$$

egyenlettel adható meg.

Bevezetve a

$$K'^+ = K' [\overline{\text{RL}}] \quad (18)$$

és a

$$K''^+ = K'' [\overline{\text{RL}}]^2 \quad (19)$$

jelöléseket, valamint az anionokomplexek

$$K_3 = \frac{[\text{MeL}_3]}{[\text{MeL}_2][\text{L}]} \quad (20)$$

és

$$K_4 = \frac{[\text{MeL}_4]}{[\text{MeL}_3][\text{L}]} \quad (21)$$

képződési állandóit, a (17) egyenlet a következő alakra hozható:

$$D = \frac{K'^+K_3 + K''^+K_3K_4}{1 + K_3[\text{L}] + K_3K_4[\text{L}]^2} \quad (22)$$

A (22) összefüggés alapján könnyen belátható, hogy abban a ligandumkoncentráció-tartományban, amelyben az MeL_4 komplex mennyisége még elhanyagolható, $1/D$ -értékeket a vizes fázis aktivitási koefficienssel korrigált ligandumkoncentrációja függvényében ábrázolva egyenest kapunk, amelynek s meredekségéből és y tengelymetszetéből a $K_3 = \frac{s}{y}$ értéke kiszámítható.

Nagyobb ligandumaktivitásnál, amelynél az MeL_4

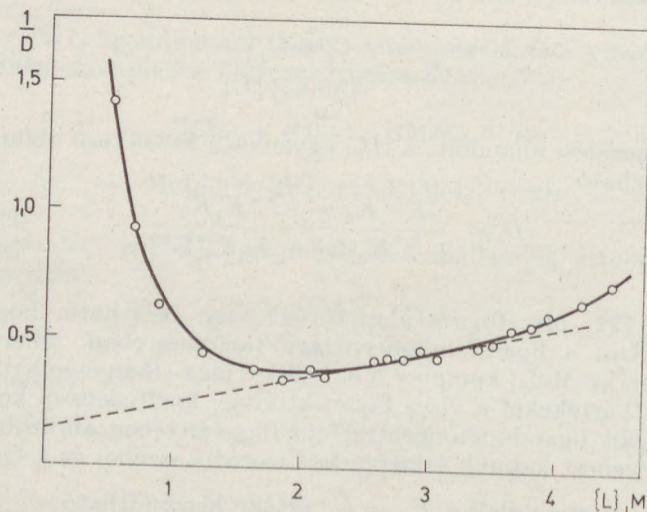
koncentrációja már számottevő, az $\frac{(1/D) - y}{\{L\}}$ értékeket ábrázoljuk a ligandumaktivitás függvényében.

Az ekkor kapott egyenes s' meredekségének és y' tengelymetszetének hányadosa K_4 értékét szolgáltatja ($\{L\}$ a ligandumaktivitást jelöli).

A 2. ábrán a cink megoszlási hányadosának a vizes fázis kloridion-aktivitásától való függését tüntettük fel. A K_3 értékét szolgáltató grafikus extrapolálást szaggatott vonallal jeleztük.

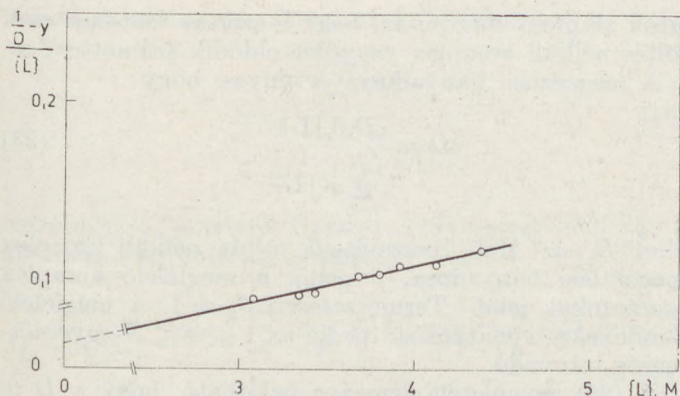
A 3. ábra a K_4 meghatározására szolgáló ábrázolásmódot mutatja.

A folyékony ioncserélőkkel kapott stabilitási állandók megbízhatóságát illetően — a már említett előnyök ellenére — hangsúlyozni kell, hogy az ismertetett mód-



2. ábra. ZnCl_3^- stabilitási állandójának meghatározása

$T_{\text{Zn}} = 5 \cdot 10^{-6}$ M, Amberlite LA-2 = 0,1 M, pH = 1,7



3. ábra. ZnCl_4^{2-} stabilitási állandójának meghatározása

$T_{\text{Zn}} = 5 \cdot 10^{-6}$ M, Amberlite LA-2 = 0,1 M, pH = 1,7

szer csak abban az esetben szolgáltat valós eredményeket, ha az illető rendszerben a ligandum aktivitási együtthatójának változása kielégítő pontossággal ismert, vagy független méréssel meghatározható.

KOMPLEXSTABILITÁSI ÁLLANDÓK MEGHATÁROZÁSA

EXTRAKCIÓS EGYENSÚLYI ADATOKBÓL

Ha a vizes oldatban végbemenő szukcesszív komplexképződési reakciók egyik terméke töltés nélküli koordinációs vegyület, akkor ennek részleges extrakciójával és a fázisok közötti megoszlás meghatározásával (célszerűen radioaktív nyomjelző felhasználásával) lehetőség nyílik a szóban forgó komplex, illetve egyszerűbb esetekben a vizes fázisban képződő valamennyi komplex stabilitási állandójának a meghatározására. E vizsgá-

latok alapfeltételezése az, hogy a szerves fázisban csak töltés nélküli komplex vegyület oldódik számottevően.

A megoszlási hányadosra érvényes, hogy

$$D = \frac{D_s \beta_s [L]^s}{\sum_{i=0}^N \beta_i [L]^i}, \quad (23)$$

ahol D_s az MeL_s összetételű töltés nélküli komplex megoszlási hányadosa, β pedig a megfelelő komplex szorzatokat jelöli. Természetesen $\beta_0 = 1$, a megfelelő s indexekre vonatkozóan pedig az $1 \leq s \leq N$ egyenlőtlenség irányadó.

A (23) egyenletet elemezve belátható, hogy a $D = f([L])$ függvénynek szélsőértéke van, és pl. a $\lg D$ vs. $\lg [L]$ ábrázolásban megrajzolható görbe maximumához tartozó $\lg D$ érték közvetlenül $\lg D_s$ értékét adja.

A mérési adatok feldolgozására többféle módszer ismeretes; egyik lehetséges eljárásra a következőkben térünk ki részletesebben.

A (23) összefüggés részletesebb vizsgálatával kimutatható, hogy $\lg D_s$ mellett az egyes stabilitási állandók, illetve komplex szorzatok is meghatározhatók. Bevezetve $\bar{n}$, az átlagos ligandumszám fogalmát, és a (23) egyenletet logaritmikus formára átalakítva, majd a függvényt differenciálva, a következő egyenlethez jutunk:

$$\frac{d \lg D}{d \lg [L]} = s - \bar{n}. \quad (24)$$

Minthogy s értéke a központi ion töltésszámának ismeretében eleve adott, a $\lg D$ vs. $\lg [L]$ görbéből az

$$\bar{n} = f(\lg [L]) \quad (25)$$

függvénykapcsolat is meghatározható.

$\bar{n}$ és β_i között még BJERRUM [27] vezette le az

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^N i\beta_i[L]^i}{1 + \sum_{i=1}^N \beta_i[L]^i} \quad (26)$$

összefüggést, amelyet OLERUP [28] szerint felírva, a következő egyenlethez jutunk:

$$\frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n})[L]} = \beta_1 + \frac{2 - \bar{n}}{1 - \bar{n}} \beta_2[L] + \frac{3 - \bar{n}}{1 - \bar{n}} \beta_3[L]^2 + \dots \quad (27)$$

$$\dots + \frac{N - \bar{n}}{1 - \bar{n}} \beta_N[L]^{N-1}.$$

A (27) összefüggés alapján az egyes komplex szorzatok szukcesszíve meghatározhatók.

Első lépésben $\frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n})[L]}$ értékét ábrázoljuk $\frac{(2 - \bar{n})[L]}{1 - \bar{n}}$ függvényében; a kis ligandumkoncentrációnál kapott egyenes tengelymetszete β_1 , iránytangense pedig β_2 értékét adja. Az eljárás értelemszerű folytatásával az egyes komplex szorzatok rendre meghatározhatók.

Természetesen a több ligandumú komplexekre vonatkozóan az egyszerűbb komplexekre meghatározott stabilitási állandók hibája kumulálódik, és a számítás is mind bonyolultabbá válik. A kísérleti munka egyszerűsége ellenére az adatok feldolgozása nehézkes, ezért célszerű számítógépes módszerhez folyamodni.

Az extrakciós módszer pontosságban elmarad a potenciometriás titrálás mögött, azonban a kísérleti munka egyszerűsége, valamint — radioaktív nyomjelző alkalmazása esetén — a nagy hígítású oldatokkal végezhető mérések számos előnyt is biztosítanak, ezért a megoszlá-

szós módszerek, különösen az extrakció igen alkalmasnak mutatkozik komplexek stabilitási állandóinak meghatározására.

A számos alkalmazási példa közül egy jellemzőt emelünk ki. Francia kutatók [30] a FmOH^{2+} hidroxokomplex képződésére vonatkozó K_1 állandót határozták meg extrakciós módszerrel. A vizsgálatokhoz mindössze 10^4 , ciklotronban előállított ^{252}Fm -atom állt rendelkezésre.

Tenoil-trifluor-acetonnal végzett extrakciónál abban a pH-tartományban, ahol a Fm^{3+} és FmOH^{2+} specieszek koegzisztálnak ($\text{pH} = 4-5$), a megoszlási hányadosra érvényes, hogy

$$D = \frac{[\overline{\text{Fm}(\text{TTA})_3}]}{[\text{Fm}] + [\text{FmOH}]} = \frac{K_{\text{ex}}[\overline{\text{HTTA}}]^3 [\text{H}]^3}{1 + K_1[\text{H}]^{-1}}, \quad (28)$$

ahol az extrakcióra felírható tömeghatástört:

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\overline{\text{Fm}(\text{TTA})_3}] [\text{H}]^3}{[\text{Fm}] [\overline{\text{HTTA}}]^3}. \quad (29)$$

A megoszlási hányados és a pH meghatározásával a teljes tenoil-trifluor-aceton-koncentráció ($[\overline{\text{HTTA}}]$) ismeretében K_1 grafikusan meghatározható volt, és értékeül $\lg K_1 = -3,8$ adódott.

KOMPLEX EGYENSÚLYOK VIZSGÁLATA OLDHATÓSÁG ALAPJÁN

Csapadékok komplexképződés hatására bekövetkező oldékonyságváltozását már 1892-ben javasolták komplex egyensúlyok vizsgálatára. BODLÄNDER [31, 32] AgCl -csapadék oldhatóságának a közeg ammóniakoncentrációjától való függéséből megállapította a képződő

ezüst(I)-ammin komplexek összetételét és stabilitási állandóját.

Legyen MeX_n a vizsgálandó kis oldékonyságú vegyület, amelynek oldhatósági szorzata

$$K_{\text{so}} = [\text{Me}] [\text{X}]^n. \quad (30)$$

Ha a rendszerhez olyan L ligandumot adunk, amely a fémionnal MeL_q összetételű komplexet képez, az oldhatósági szorzat állandóságából következően a csapadék egy része feloldódik.

Az MeL_q komplex bruttó stabilitási állandójának (komplex szorzatának)

$$\beta_q = \frac{[\text{MeL}_q]}{[\text{Me}] [\text{L}]^q}, \quad (31)$$

valamint az oldhatósági szorzat előbbi kifejezésének összevonásával azt kapjuk, hogy

$$\beta_q = \frac{[\text{MeL}_q] [\text{X}]^n}{K_{\text{so}} [\text{L}]^q}. \quad (32)$$

Mivel a csapadék oldhatósága igen kis érték, $[\text{MeL}_q]$ a teljes fémion-koncentrációval, T_{Me} -vel vehető gyakorlatilag azonosnak, és így

$$\beta_q = \frac{T_{\text{Me}} [\text{X}]^n}{K_{\text{so}} [\text{L}]^q}, \quad (33)$$

illetve

$$T_{\text{Me}} = \frac{\beta_q K_{\text{so}}}{[\text{X}]^n} [\text{L}]^q; \quad (34)$$

vagyis T_{Me} -nek a ligandumkoncentrációtól való függését kísérletileg meghatározva, a bruttó stabilitási állandó az oldhatósági szorzat ismeretében kiszámítható.

Szukeesszív komplexképződés esetén, amikor tehát pozitív töltésű, töltés nélküli és negatív töltésű komplexek sorozata képződik, az oldhatóság rendszerint jól definiált minimumgörbe szerint változik (lásd a 4. ábrát). A nagy dielektromos állandójú vízben ugyanis mind a pozitív, mind pedig a negatív töltésű komplexek oldhatósága nagyobb, mint az elektromosan semleges specieszé.

Legegyszerűbb az eset, amikor az oldhatósági minimum környezetében csak egyfajta speciesz van jelen. Ekkor a bruttó stabilitási állandó REYNOLDS és ARGERSINGER módszerével, az oldhatósági szorzatot és a komplex szorzatot definiáló egyenletekből szélsőérték-számítással levezethető

$$q = \frac{S_{\min} c_{\min}}{S_{\min} c_{\min} - K_{so}}, \quad (35)$$

illetve

$$\beta_q = \frac{1}{(q - 1)c_{\min}^q} \quad (36)$$

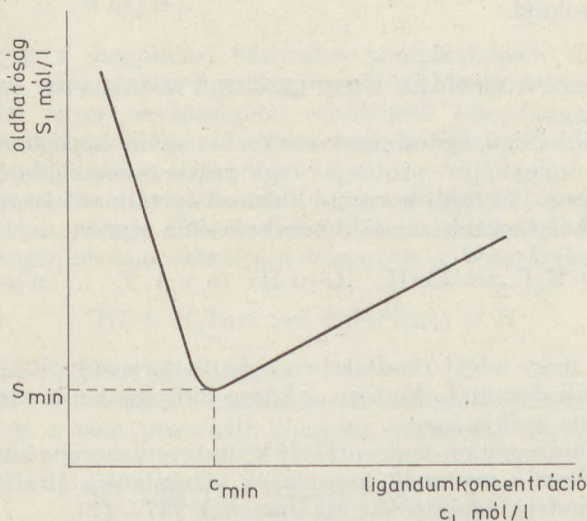
összefüggésekkel a minimumhoz tartozó adatok felhasználásával számítható [33].

Több specieszt tartalmazó rendszer esetén a stabilitási állandók csak az oldhatósági görbe egészének részletes matematikai analízisével határozhatók meg [34].

BECK az oldhatósági minimumot az amfoter vegyületek mintájára a szukeesszív komplexképződés „izoelektromos pontja”-ként értelmezi, és ebből kiindulva jut el a stabilitási állandók számítására szolgáló összefüggésekhez [35].

LIESER már idézett munkájában az AgX ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , I^-) rendszerek vizsgálatánál az oldhatósági görbe felvételéhez $^{110}\text{Ag}^{\text{m}}$, illetve hordozómentes ^{111}Ag izotópot alkalmazott. Az izotópos nyomjelzés következtében a

különböző halogenidkoncentrációkhoz tartozó oldhatóságot (10^{-6} — 10^{-9} $\text{mól} \cdot \text{l}^{-1}$) 1—2% pontossággal lehetett meghatározni.



4. ábra. Az oldhatóság változása komplexképződés esetén

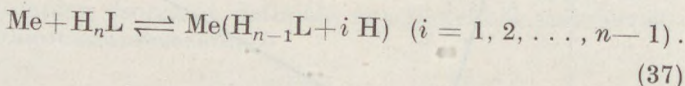
CROUTHAMEL és MARTIN az Yb-oxalát oldhatóságának az oxalátkoncentrációtól való függését vizsgálta. Az ^{169}Yb alkalmazásával kapott oldhatósági görbe analíziséből megállapították, hogy 10^{-7} — 10^{-2} M oxalátkoncentráció tartományban $\text{Yb}(\text{Ox})^{+}$ - és $\text{Yb}(\text{Ox})_2^{-}$ -komplexek képződnek. A pozitív és negatív töltésű komplexek jelenlétét megfelelő oxalátkoncentráciájú oldatokkal végzett ion-migrációs és ioncserés vizsgálatokkal is bizonyították [36].

Tekintettel arra, hogy az oldhatósági görbe alapján számított stabilitási állandók pontosságát elsődlegesen az általában kis értéket képviselő koncentrációadat

meghatározásának a pontossága szabja meg, nem kell különösebben hangsúlyozni, hogy az izotópos nyomjelzés mekkora lehetőségeket biztosít ilyen jellegű vizsgálatoknál.

PROTONÁLT KOMPLEXEK VIZSGÁLATA

Több fogú ligandumok esetén — savas közegben — a komplexképző protonjai csak részben cserélődnek le fémionra, és több-kevesebb protont tartalmazó komplexek keletkeznek az alábbi reakciósema szerint:



Azt, hogy adott rendszerben a fenti egyensúlyok közül melyik dominál, döntően a közeg hidrogénion-koncentrációja szabja meg.

A hidrogénion-koncentráció kitüntetett szerepe következtében a protonált komplexek vizsgálatára általában pH-metriás eljárásokat alkalmaznak [37—41].

Fémkomplexek protonálódási egyensúlyainak ioncserés vizsgálatára az irodalomban kevés utalás található.

RYABCHIKOV és munkatársai cirkónium és hafnium ioncserés megoszlásának szerves dikarbonsavak jelenlétében tapasztalt pH-függéséből protonált komplexek jelenlétére következtettek [42]. A megoszlási hányadost definiáló (2) és (4) kifejezésből, valamint a (37) komplexképződési reakcióra felírt tömeghatástörtebből kiindulva levezethető ugyanis, hogy

$$\frac{D_0}{D} - 1 = K_{ei} \frac{[\text{H}_n\text{L}]}{[\text{H}]^i}, \quad (38)$$

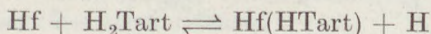
ahol K_{ei} a komplexképződési reakció egyensúlyi állandója.

Ebből

$$\frac{d \lg (D_0/D - 1)}{d \lg [H]} = -i \quad (T_{HnL} = \text{konst}). \quad (39)$$

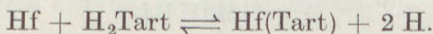
Vagyis a megoszlási hányados komplexképzőt tartalmazó rendszerben úgy függ a pH-tól, hogy a kísérleti görbe egyes szakaszaihoz rendelhető iránytangens a komplexképződés során felszabaduló hidrogénion-ekvi-valensek számát adja meg.

Az említett szerzők ebből az összefüggésből megállapították, hogy Hf^{4+} -borkósav rendszerénél 1,6—2 M hidrogénion-koncentrációjú közegben a komplexképződés a



reakció szerint játszódik le.

$[H] < 1,6$ M-tól kezdődően 2 hidrogénion szabadul fel, és a nem protonált komplex képződése kerül előtérbe:



A hafnium és a cirkónium nagyfokú polimerizációs hajlama miatt a kísérleteket izotópos nyomjelzéssel, $\sim 10^{-6}$ M fémion-koncentrációnál végezték.

FELDMAN és munkatársai berillium-citromsav rendszer ioncsere-egyensúlyának pH-függéséből hasonló megfontolások alapján következtettek protonált komplexek képződésére.

Különböző pH-nál felvett $D = f(T_{\text{citromsav}})$ görbék matematikai elemzésével a stabilitási állandókat is meghatározták [43].

Indium(III)-dikarbonsav komplexek protonálódását folyékony ioncserélővel behatóan tanulmányozták [44]. A módszert az indium(III)-borkósav rendszer példáján részletesen ismertetjük.

Kísérleti körülmények:

ioncserélő: di(etil-hexil)-foszforsav (10^{-3} M toluolban);

fémion-koncentráció: $\sim 10^{-6}$ M ($^{114}\text{In}^{\text{m}}$ -mel jelezve);

a vizsgált pH-tartomány: 1,5—2,0;

ionerősség: 0,5 (NaClO_4);

hőmérséklet: 25 °C.

Ha a rendszerben csak 1 : 1 komplex képződik, a komplexképző távollétében, valamint a különböző komplexképző-koncentrációknál mért megoszlási hányadosok viszonya a következőképpen írható fel:

$$\frac{D_0}{D} = \frac{[\text{Me}] + [\text{MeHL}] + [\text{MeL}]}{[\text{Me}]}, \quad (40)$$

ahol $[\text{MeHL}]$ az $[\text{InHTart}]^{2+}$, $[\text{MeL}]$ pedig az $[\text{InTart}]^{+}$ specieszek koncentrációját jelenti.

A megfelelő stabilitási állandók

$$K_P = \frac{[\text{MeHL}]}{[\text{Me}][\text{HL}]}, \quad (41)$$

illetve

$$K = \frac{[\text{MeL}]}{[\text{Me}][\text{L}]}, \quad (42)$$

valamint a ligandum

$$K_{1H} = \frac{[\text{HL}]}{[\text{L}][\text{H}]} \quad (43)$$

$$K_{2H} = \frac{[\text{H}_2\text{L}]}{[\text{HL}][\text{H}]} \quad (44)$$

protonálódási állandóinak a (40) egyenletbe való behelyettesítésével kapjuk, hogy

$$\frac{D_0}{D} - 1 = \left(K_P \frac{1}{K_{1H}[\text{H}]} + K \frac{1}{K_{1H}K_{2H}[\text{H}]^2} \right) [\text{H}_2\text{L}]. \quad (45)$$

Mivel a komplexképző gyenge sav, a vizsgált pH-tartományban $[H_2L]$ a $[T_{H_2L}]$ analitikai koncentrációval vehető azonosnak, tehát

$$\frac{D_0}{D} - 1 = \left(K_P \frac{1}{K_{1H}[H]} + K \frac{1}{K_{1H}K_{2H}[H]^2} \right) T_{H_2L}. \quad (46)$$

Ebből a kifejezésből látható, hogy két különböző pH-nál mért $\frac{D_0}{D} - 1$ értékeket T_{H_2L} függvényében ábrázolva olyan egyenesek adódnak, amelyek iránytangense a keresett állandókat tartalmazza. A komplexképző protonálódási állandóinak ismeretében, a kísérletileg meghatározott iránytangensek felhasználásával K_P és K értéke egyszerűen kiszámítható.

Az 5. ábra az indium(III) megoszlási hányadosának a borkősavkoncentrációtól való függését mutatja két különböző pH-nál. (A szaggatott vonallal jelzett extrapoláció D_0 értékének meghatározására szolgált.)

A 6. ábra a kísérleti adatokból számított $\frac{D_0}{D} - 1$ értékeket a komplexképző teljes koncentrációjának függvényében tünteti fel.

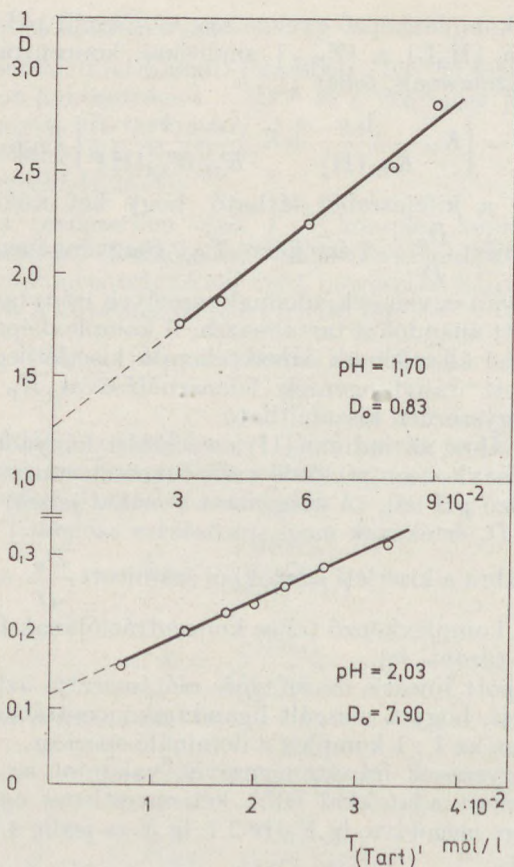
A kapott lineáris összefüggés alátámasztja azt a feltevést, hogy a vizsgált ligandumkoncentráció-tartományban az 1 : 1 komplex a domináló speciesz.

Az egyenesek iránytangensével, valamint az egyébként ismert adatokkal felírt kétismeretlenes egyenletrendszert megoldva, $\lg K_P$ -re 2,1, $\lg K$ -ra pedig 4,2 érték adódott.

A vázolt módszer H_nL , $n > 2$ esetében is alkalmazható, és a stabilitási állandók a

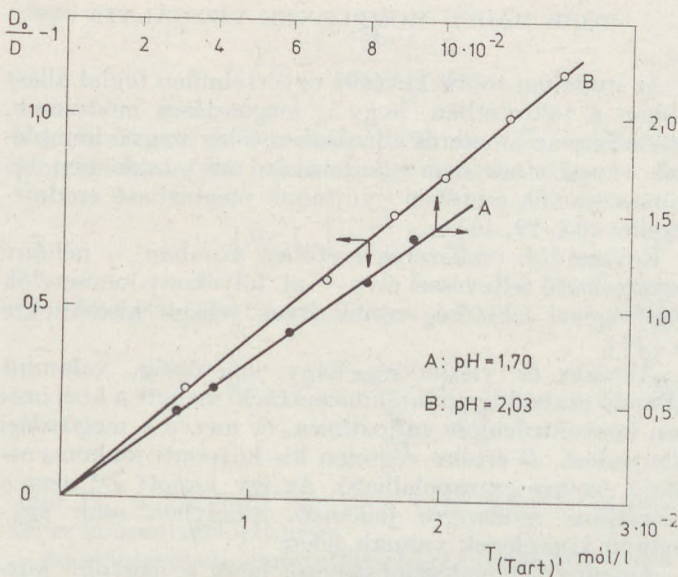
$$\frac{D_0}{D} - 1 = \left(\sum_{i=1}^n K_{P,i} \frac{1}{\beta_{i,H}[H]^i} \right) T_{H_nL} \quad (47)$$

képlettel számíthatók.



5. ábra. In(III) megoszlási hányadosának függése a borkósav-koncentrációtól különböző pH-értéknél

Ilyen esetben a $D = f(T_{H_nL})$ függvényt természet-szerűleg minimálisan n pH-nál kell meghatározni.



6. ábra. A kísérleti adatok (46) szerinti ábrázolása

A módszer akkor szolgáltat megbízható eredményeket, ha D -nek T_{HnL} -től való függését olyan pH-tartományban határozzuk meg, ahol az illető komplexek összemérhető mennyiségben vannak jelen. Ez a pH-tartomány a (39) összefüggés alapján tájékoztató jellegű kísérleti adatokból aránylag biztonságosan kijelölhető.

OHYOSHI és munkatársai Ce, Pm, Tb, Tm és Lu citrát-komplexeinek protonálódási egyensúlyait izotóposnyomjelzéssel, ioncserés módszerrel vizsgálták [45]. Megállapították, hogy $\text{pH} = 2$ környezetében $\text{Me}(\text{HCit})^+$, $\text{Me}(\text{HCit})_2^-$, $\text{Me}(\text{Cit})$ és $\text{Me}(\text{Cit})_2^{3-}$ specieszek képződnek, ugyanakkor H_2Cit^- ennél a pH-nál nem szerepel ligandumként.

TÖBB MAGVÚ KOMPLEXEK VIZSGÁLATA

Az irodalom többé-kevésbé egyértelműen foglal állást abban a tekintetben, hogy a megoszlásos módszerek, különösen az ioncserés eljárások a több magvú komplexek vizsgálatára nem alkalmasak, mert csak igen kis koncentrációk esetében nyújtanak megbízható eredményeket [18, 29, 46].

Egyszerűbb rendszerek esetében azonban — néhány egyszerűsítő feltevéssel élve — pl. folyékony ioncserélők segítségével lehetőség nyílik ilyen jellegű kísérletekre is [47].

Állandó és viszonylag nagy ionerősség, valamint állandó szabad ligandumkoncentráció mellett a központi ion koncentrációját változtatva, és mérve a megoszlási hányadost, D értéke végtelen kis központi ionkoncentráció értékre extrapolálható. Az így kapott D_0^* arra a teoretikus rendszerre jellemző, amelyben csak egy-magvú komplexek vannak jelen.

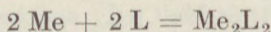
Amennyiben valószínűsíthető, hogy a nagyobb központi ionkoncentrációnál jelenlevő, Me_pL_q általános képlettel jellemezhető több magvú komplex csak a vizes fázisban létezik, a több magvú speciesz koncentrációjának a vizes fázisban mérhető teljes koncentrációra vonatkoztatott Q hányada a

$$D = D_0^*(1 - Q), \quad (48)$$

illetve a

$$Q = 1 - \frac{D}{D_0^*} \quad (49)$$

összefüggésből számítható; és pl. a



reakcióegyenletnek megfelelően keletkező kétmagvú spe-

ciesz

$$\beta_{22} = \frac{[\text{Me}_2\text{L}_2]}{[\text{Me}]^2 [\text{L}]^2} \quad (50)$$

komplex szorzata meghatározható, mert $[\text{L}]$ egyéb megfontolások alapján mérhető vagy ismert:

$$[\text{Me}_2\text{L}_2] = \frac{1}{2} Q T'_{\text{Me}}, \quad (51)$$

és a (6) egyenlettel összhangban:

$$[\text{Me}] = \frac{T'_{\text{Me}}(1 - Q)}{1 + \sum_{i=1}^N \beta_i [\text{L}]^i}, \quad (52)$$

ahol T'_{Me} a központi ionnak a vizes fázisban mérhető teljes koncentrációját jelöli.

Az előbbieken ismertetett eljárás feltételezi, hogy

1. a vizsgált T_{Me} , illetve T'_{Me} koncentrációtartományban csak egy több magvú species jelenlétével kell számolni,

2. a két fázis között csak a komplexátlatlan központi ion oszlik meg, és

3. a $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_N$ komplex szorzatok ismertek, más, független kísérleti adatokból meghatározhatók vagy elhanyagolhatók.

A gyakorlatban kevés olyan rendszer található, amelyre vonatkozóan az előbbieken ismertetett feltételezések maradéktalanul igazolhatók.

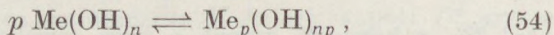
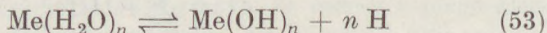
Ezen túlmenően a legtöbb esetben figyelembe kell venni azt is, hogy ha a több magvú speciesek kialakulásának kedveznek a körülmények, számolni lehet az Me^{z+} központi ion MeL_z összetételű, nehezen oldódó vegyületének keletkezésével is; és az esetlegesen kiala-

külő háromfázisú rendszerben az előbbieken vázolt következtetések maradéktalanul nem érvényesíthetők.

A több magvú komplexekkel kapcsolatos kutatások nagy részét azok a munkák teszik ki, amelyek a fémionok hidrolízisekor képződő hidroxopolimerek egyensúlyi viszonyainak tisztázására irányultak.

A Sillén-iskola e területen végzett széles körű vizsgálatai nyomán ma már általánosan elfogadott az a szemlélet, hogy a fémionok hidrolízise is lépcsős mechanizmus szerint játszódik le.

Első lépésben az akvakomplex deprotonálódik és különböző ligandumszámú hidroxokomplexek képződnek; a következő lépésben ezek polimerizálódnak dimekké, trimerekké, tetramerekké stb..



ahol $p \neq 1$ és $n \neq 0$.

DAVIDOV és munkatársai a közelmúltban megjelent egyik munkájukban arról számoltak be, hogy az általános felfogással ellentétben, ioncsere-egyensúlyi adatokból is lehet kvantitatív következtetéseket levonni fémionok hidrolízisekor képződő polimerek stabilitására és összetételére [48].

A szerzők idézett munkáikban a Pu^{4+} és a Zr^{4+} hidrolízisekorkialakulóegyensúlyokat tanulmányozták 10^{-6} — 10^{-4} M fémion-koncentráció tartományban és $\text{pH} = 1$ —2 környezetében.

A fémion jelzésére ^{238}Pu -at, illetve ^{95}Zr -öt alkalmaztak. Módszerük elvi alapjait, amely más rendszerek esetében is alkalmazhatónak tűnik, részletesen ismertettjük.

A kísérleti adatok kiértékelésénél abból a feltételezésből indultak ki, hogy szterikus okok következtében a gyantafázisba csak a monomer kerülhet.

A megoszlási hányados polimereket nem tartalmazó rendszerben:

$$D_0^* = \frac{\bar{c}_{\text{Me}}}{c_{\text{Me}}} \quad (55)$$

Polimerek jelenlétében pedig

$$D = \frac{\bar{c}_{\text{Me}}}{c_{\text{Me}} + c_{\text{P}}} \quad (56)$$

ahol c_{P} a polimer formák, c_{Me} pedig a hidroxomonomerek összkoncentrációját jelenti.

A két egyenlet osztásával azt kapjuk, hogy

$$D = \frac{D_0^* \cdot c_{\text{Me}}}{c_{\text{Me}} + c_{\text{P}}} \quad (57)$$

Az (54) reakció értelmében a több magvú komplex stabilitási állandója:

$$K_{pn} = \frac{[\text{Me}_p(\text{OH})_{np}]}{[\text{Me}(\text{OH})_n]^p} \quad (58)$$

ahol $[\text{Me}_p(\text{OH})_{np}] = c_{\text{P}}$ és $[\text{Me}(\text{OH})_n] = c_{\text{Me}}$.
Ebből

$$c_{\text{P}} = K_{pn} \cdot c_{\text{Me}}^p = K_{pn} \cdot c_{\text{Me}} \cdot c_{\text{Me}}^{p-1} \quad (59)$$

Ezt a kifejezést az (57) egyenletbe behelyettesítve, átrendezés után kapjuk, hogy

$$\frac{D_0^*}{D} - 1 = K_{pn} \cdot c_{\text{Me}}^{p-1} \quad (60)$$

illetve

$$\lg \left(\frac{D_0^*}{D} - 1 \right) = \lg K_{pn} + (p - 1) \lg c_{\text{Me}} \quad (61)$$

Vagyis $\lg \left(\frac{D_0^*}{D} - 1 \right)$ értékeket $\lg c_{\text{Me}}$ függvényében ábrázolva, olyan egyenes adódik, amelynek ordinátametazete a stabilitási állandót, iránytangense pedig a „polimerizációs fokot” adja meg.

A grafikus kiértékeléshez szükséges c_{Me} -értékek azonban a kísérletileg mért megoszlási hányadosokból közvetlenül nem számíthatók. A kiindulási fémion-koncentráció és a megoszlási hányados alapján számított érték ugyanis a monomer és a polimer formák ($c_{\text{Me}} + c_{\text{P}}$) összkoncentrációját adja meg [lásd az (56) egyenletet]. Mivel feltételezés szerint a gyantafázisban csak a monomer kötődik meg, c_{P} -t az (55) és az (57) egyenlet kombinációjából adódó

$$c_{\text{P}} = \frac{\bar{c}_{\text{Me}}(D_0^* - D)}{D_0^* D} \quad (62)$$

összefüggés alapján meghatározhatjuk. ($\bar{c}_{\text{Me}}$ a T_{Me} teljes koncentráció ismeretében minden D -értéknél kiszámítható.)

Ezen összefüggések felhasználásával a különböző pH-nál felvett $D = f(T_{\text{Me}})$ görbék alakjából megállapítható volt, hogy 10^{-6} – 10^{-4} M fémionkoncentráció-tartományban pH = 1-ig sem a Pu^{4+} , sem a Zr^{4+} hidroxokomplexei nem polimerizálódnak.

A pH = 1,5 és a pH = 2 rendszerben kapott kísérleti adatok (61) szerinti ábrázolásával kapott egyenesek $s = 1$, illetve $s = 3$ iránytangense viszont azt bizonyította, hogy ebben a pH-tartományban a hidroxokomplexei dimerekké, illetve tetramerekké polimerizálódnak.

Bár a módszer kétségtelenül szellemes, megítélésünk szerint a rendszerben fennálló egyensúlyokról csak részben nyújt felvilágosítást, mert a több magvú komplexek

képződését leegyszerűsítve, az egymagvú specieszek szimpla multiplálódásával értelmezi, valamint nem számol a magok és a ligandumok száma közötti variációs lehetőségekkel.

Ennek folytán megbízhatóan csupán a rendszerben jelenlevő specieszek „magvúsága” határozható meg, a terminális, illetve a híd(ak) szerepét betöltő ligandumok számát illetően a kérdés nyitott marad.

Vitatható továbbá az is, hogy az adott esetben célszerű-e szemcsés ioncserélő alkalmazása. Mivel a kísérleti adatok kiértékelésénél a gyantafázis fémion-koncentrációjának ismeretére is szükség van [lásd a (62) egyenletet], véleményünk szerint folyékony ioncserélővel ez az adat egyszerűbben és lényegesen kisebb bizonytalansággal határozható meg.

VEGYES LIGANDUMÚ KOMPLEXEK VIZSGÁLATA

Az irodalomban a vegyes komplexek körének többféle értelmezésével találkozunk. Mi a továbbiakban vegyes komplexeknek azokat az egymagvú koordinációs vegyületeket tekintjük, amelyek MeL_pA_q általános képlettel jellemezhetők, ahol L és A az Me központi ion által koordinált ligandumot jelenti, függetlenül attól, hogy a koordináció milyen jellegű. L és A lehet egyszerű deprotonált, egy- vagy több fogú ligandum, de lehet a megfelelő konjugált sav is. Ennek megfelelően azokat az adduktumokat is ebben a fejezetben tárgyaljuk, amelyek esetében a központi ion az első koordinációs szférában helyet foglaló L ligandum mellett a külső szférában valamilyen másik, L -től különböző A ligandumot vagy ligandumokat is koordinál.

Az $\text{MeL}_p\text{A}_q\lambda_r$ vagy ennél többfajta ligandumot tartalmazó komplexek tárgyalásától eltekintünk, mert e

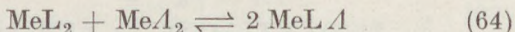
bonyolultabb vegyületekről ma még kevés információval rendelkezünk.

Végül nem kezeljük vegyes komplexekként azokat a specieszeket, amelyek koordinációs szféráját egy adott ligandum mellett oldószer-molekulák töltik be.

A vegyes komplexekre vonatkozó bruttó stabilitási állandó:

$$\beta_{pq} = \frac{[\text{MeL}_p\text{A}_q]}{[\text{Me}] [\text{L}]^p [\text{A}]^q} \quad (63)$$

csak kivételes esetben határozható meg, mert az egyedi specieszek koncentrációja rendszerint nem mérhető. Ezért általában a megfelelő törzskomplexekből felépített vegyes ligandumú komplexre vonatkozó stabilitási állandót, azaz pl. $p = q = 1$ esetben az



egyensúlyra vonatkozó

$$K_m = \frac{[\text{MeLA}]^2}{[\text{MeL}_2] [\text{MeA}_2]} \quad (65)$$

értéket határozzák meg.

Különféle vegyes komplexek (köztük külső szféra típusú adduktok) extrakciós módszerrel végzett szisztematikus vizsgálatában DYRSSEN és munkatársai érték el jelentős eredményeket. A göteborgi egyetemen folyó kutatások számos érdekes eredményre vezettek; ez elsősorban annak tulajdonítható, hogy radioaktív nyomjelző alkalmazásával, igen nagy hígítású oldatokkal dolgozva, rendkívül pontos kísérleti eredmények értékelése vált lehetővé.

Kezdetben cink és réz központi atomok különféle β -diketonokkal képzett kelátjait vizsgálták, és megállapították, hogy a keláthoz adduktként általában egy

protonált ligandum is kapcsolódik. Kimutatták azt is, hogy a különböző szolvensekben képződő adduktumok stabilitása eltérő, és a komplexek keletkezésének általában a kevésbé poláris oldószerek kedveznek [49].

Egyes rendszereknél kimutatták, hogy a központi ion a szerves fázisban a protonált és deprotonált kelátképzőn kívül semleges ligandumokat is képes koordinálni, míg a vizes fázisban csak a deprotonált kelátképző alkot komplexet. Az extrakciós megoszlási hányados ekkor értelemszerűen a

$$D = \frac{\sum_0^m \sum_0^n [\text{MeA}_z(\text{HA})_m \cdot \text{L}_n]}{[\text{Me}] \sum_0^N \beta_p [\text{A}]^p} \quad (66)$$

összefüggéssel jellemezhető, ahol β_p az MeA_p törzskomplex bruttó stabilitási állandója, HA a kelátképző, L pedig a semleges ligandum, amely a z töltésszámú Me központi ionnal vegyes komplexet képez. A vegyes komplex stabilitási állandója ebben az esetben csak egyszerűsítő feltételezésekkel határozható meg.

A megoszlási hányadost a ligandumkoncentrációk és azok arányának függvényében ábrázolva, a megfelelő stabilitási állandók számos rendszerre vonatkozóan meghatározhatók voltak [50—52].

Az oldószeres extrakció egyébként acido- és hidroxokomplexek tanulmányozására egyaránt alkalmas, feltételezve, hogy a keletkezett komplexek valamelyike a szerves fázisban is oldódik [53—57].

MARCUS extrakciós módszerrel részletesen tanulmányozta a higany vegyes ligandumú (kloro- és bromo-) komplexeit [58, 59]. Vizsgálataiban feltételezte, hogy a két fázis között csak a töltés nélküli HgCl_2 , HgBr_2 , illetve a HgClBr oszlik meg, és a vizes fázisban ezek a specieszek gyakorlatilag nem disszociálnak.

Ebben az esetben

$$D = \frac{D_{\text{HgCl}_2}[\text{HgCl}_2] + D_{\text{HgBr}_2}[\text{HgBr}_2] + D_{\text{HgClBr}}[\text{HgClBr}]}{[\text{HgCl}_2] + [\text{HgBr}_2] + [\text{HgClBr}]} \quad (67)$$

Különféle [Cl]- és [Br]-koncentrációknál végezve a megoszlási méréseket, meghatározhatók azok a tartományok, amelyekre vonatkozóan egy-egy törzskomplex koncentrációja elhanyagolhatóan kismértékű. Az e mérések alapján nyert adatokból kimutatható volt, hogy a HgClBr vegyes komplex stabilitási állandója a

$$K_m = \frac{[(D_{\text{HgCl}_2} - D)(1 + D_{\text{HgBr}_2}) - (D - D_{\text{HgBr}_2})(1 + D_{\text{HgCl}_2})]^2}{(1 + D_{\text{HgCl}_2})(1 + D_{\text{HgBr}_2})(D - D_{\text{HgClBr}})^2} \quad (68)$$

összefüggés alapján határozható meg.

Hasonlóképpen sikeresen vizsgálták ioncserés módszerrel az amerícium(III)ionnak EDTA-val és oxalát-ionokkal képezett vegyes komplexeit [60].

Cink és higany halogén-ligandumokkal képezett vegyes komplexeit sóolvadék (LiNO_3 — KNO_3 eutektikum) és szerves szolvens fázis közötti megoszlás alapján nyomjelzéses módszerrel ZANGEN vizsgálta részletesen [61—63].

A szokásos extrakciós metodikához hasonló kísérleti eljárást alkalmazva megállapította, hogy a képződő vegyes komplexek stabilitása közelítőleg a megfelelő törzskomplexekből statisztikusan származtatható értékkel egyezik meg.

Folyékony ioncserélő és ^{65}Zn nyomjelző alkalmazásával sikerrel határozták meg a cink glikolsav és hidroximetil-propionsav ligandummal képzett MeLA típusú vegyes komplexének a stabilitási állandóját [64].

Feltételezve, hogy az adott kísérleti körülmények között az $N = 4$ maximális koordinációs számú központi ionnal képezett anionokomplexek mennyisége még elhanyagolható, a törzskomplexeket tartalmazó rendszerekre külön-külön mért D_L és D_A , valamint a komplexképzők távollétében és mindkét komplexképző jelenlétében meghatározható D_0 , illetve D_m megoszlási hányadosok felhasználásával keletkező MLA vegyes komplex képződési állandójára a (69) összefüggés vezethető le:

$$K_m = \frac{D_0^2 \left(\frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_0} - \frac{1}{D_L} - \frac{1}{D_A} \right)^2}{\beta_{L2} \beta_{A2} [L]^2 [A]^2}, \quad (69)$$

ahol β_{L2} , illetve β_{A2} a megfelelő törzskomplexek bruttó stabilitási állandói.

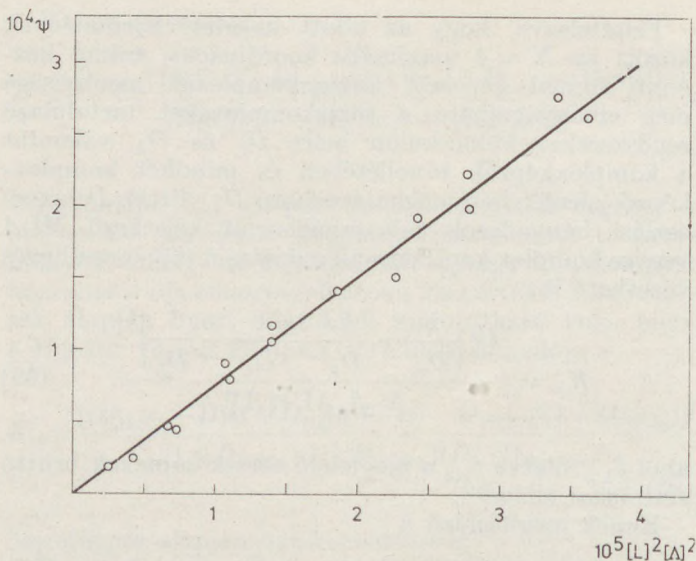
Ennek megfelelően a

$$\Psi = \frac{D_0^2 \left(\frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_0} - \frac{1}{D_L} - \frac{1}{D_A} \right)^2}{\beta_{L2} \beta_{A2}} \quad (70)$$

kifejezést a szabad ligandumkoncentrációk négyzet-szorzatának függvényében ábrázolva, lineáris összefüggést kapunk, és az egyenes meredeksége K_m értékét szolgáltatja.

A 7. ábra mutatja be az adott rendszerre vonatkozóan kísérletileg nyert értékeket, amelyek alapján a vegyes komplexekre a $K_m = 7,5$ érték adódott.

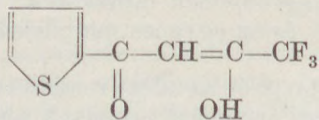
Extraktációs és ioncserés vizsgálatok kombinálásával más típusú vegyes komplexek egyensúlyi viszonyainak vizsgálata is lehetséges. A lehetőségekre a cink—tenoil-trifluor-aceton rendszer tanulmányozásának példáján kívánunk utalni.



7. ábra. A cink(II)–glikolsav– α -hidroxi-izovajsav vegyes komplex stabilitási állandójának meghatározása

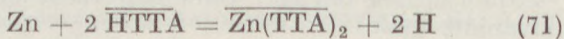
$$T_{\text{Zn}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M, DEHP} = 0,1 \text{ M, I} = 0,5 \text{ M NaClO}_4$$

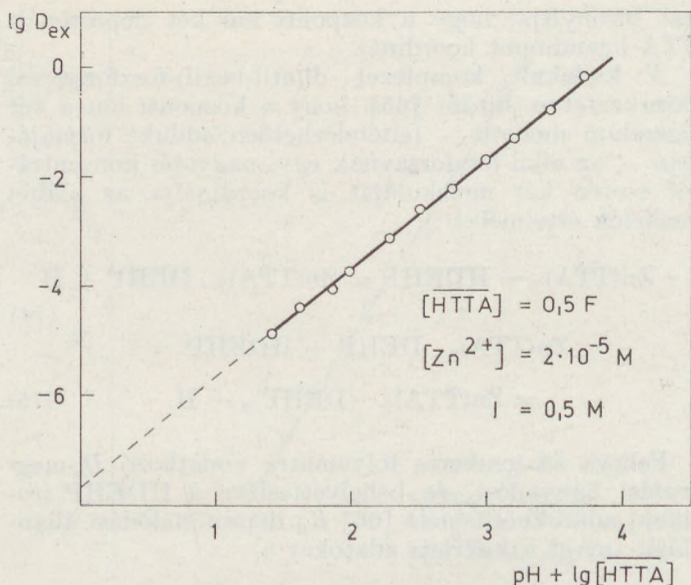
A tenoil-trifluor-aceton $\text{pH} > 4$ értéknél a



képlettel jellemezhető enolformát veszi fel.

Extrakciós kísérletekkel a toluolban odott HTTA és a vizes fázisban jelenlevő cinkionok között végbe-menő





8. ábra. K_{ex} meghatározása grafikus úton

reakcióra vonatkozó

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\overline{\text{Zn}(\text{TTA})_2}] [\text{H}]^2}{[\text{Zn}] [\overline{\text{HTTA}}]^2} \quad (72)$$

tömeghatástört értéke a

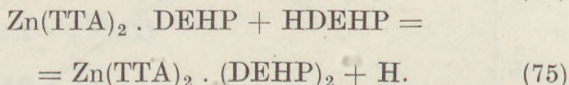
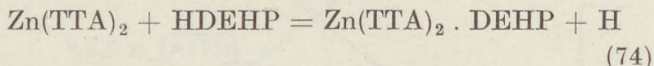
$$D_{\text{ex}} = \frac{[\overline{\text{Zn}(\text{TTA})_2}]}{[\text{Zn}]} = K_{\text{ex}} \frac{[\overline{\text{HTTA}}]^2}{[\text{H}]^2} \quad (73)$$

összefüggés grafikus ábrázolásával határozható meg.

A 8. ábrán bemutatott egyenesből tengelymetszetként adódik $\lg K_{\text{ex}}$ értéke, és az egyenes meredeksége

azt bizonyítja, hogy a központi ion két deprotonált TTA ligandumot koordinál.

A kialakult komplexet di(etil-hexil)-foszforsavval érintkeztetve, kitűnt [65], hogy a központi ion a két ligandum mellett — feltételezhetően addukt formájában — az alkil-foszforsavnak egy, nagyobb koncentráció esetén két molekuláját is koordinálja, az alábbi reakciók értelmében:



Felírva az ioncserés folyamatra vonatkozó D megoszlási hányadost, és behelyettesítve a HDEHP irodalmi adatokból ismert [66] K_d deprotonálódási állandóját, majd a kísérleti adatokat a

$$\frac{\frac{D}{D_{\text{ex}}} - 1}{[\text{HDEHP}]/[\text{H}]} = K_{1m}/K_d + K_{1m}K_{2m}/K_d^2 \frac{[\overline{\text{HDEHP}}]}{[\text{H}]} \quad (76)$$

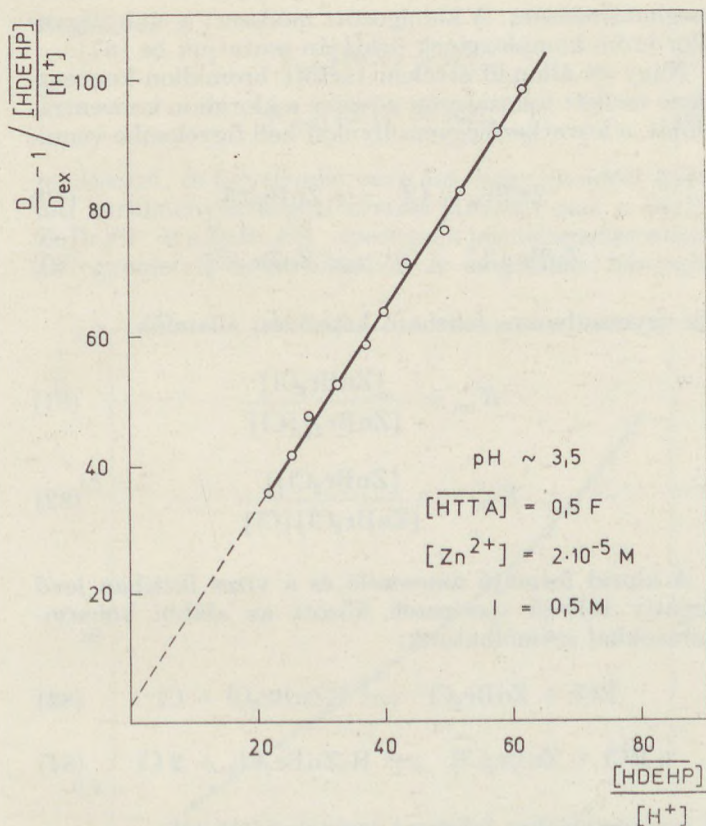
összefüggésnek megfelelően ábrázolva (lásd a 9. ábrát) a

$$K_{1m} = \frac{[\overline{\text{Zn(TTA)}_2 \cdot \text{DEHP}}]}{[\overline{\text{Zn(TTA)}_2}] [\overline{\text{DEHP}}]} \quad (77)$$

és

$$K_{2m} = \frac{[\overline{\text{Zn(TTA)}_2(\text{DEHP})_2}]}{[\overline{\text{Zn(TTA)}_2 \text{DEHP}}] [\overline{\text{DEHP}}]} \quad (78)$$

állandók meghatározhatók. A kísérleti adatok szerint $\lg K_{1m} = 3,3$ és $\lg K_{2m} = 2,5$.

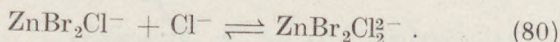
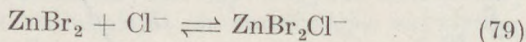


9. ábra. K_{1m} és K_{2m} meghatározása grafikus úton

Hasonlóképpen, folyékon anioncserélő (Amberlite LA-2) és a megfelelő radioaktív nyomjelző alkalmazásával egyszerűbb esetekben lehetőség nyílik vegyes ligandumú anionokomplexek stabilitási viszonyainak

meghatározására. A kidolgozott módszert a cink vegyes klór-bróm-komplexeinek példáján mutatjuk be [67].

Nagy és állandó értéken tartott bromidion-koncentráció mellett fokozatosan növelve a kloridion koncentrációját, a következő egyensúlyokat kell figyelembe venni:

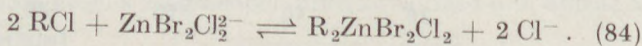
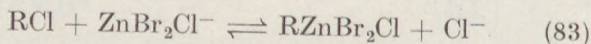


Az egyensúlyokra felírható képződési állandók:

$$K_{1m} = \frac{[\text{ZnBr}_2\text{Cl}^-]}{[\text{ZnBr}_2][\text{Cl}^-]} \quad (81)$$

$$K_{2m} = \frac{[\text{ZnBr}_2\text{Cl}_2^{2-}]}{[\text{ZnBr}_2\text{Cl}^-][\text{Cl}^-]} \quad (82)$$

A klorid formájú ioncserélő és a vizes fázisban levő negatív töltésű specieszek között az alábbi kölcsönhatásokkal számolhatunk:



A cserereakciókra felírható tömeghatástörtek:

$$K_{1ex} = \frac{[\text{RZnBr}_2\text{Cl}][\text{Cl}^-]}{[\text{ZnBr}_2\text{Cl}^-][\text{RCl}]} \quad (85)$$

$$K_{2ex} = \frac{[\text{R}_2\text{ZnBr}_2\text{Cl}_2][\text{Cl}^-]^2}{[\text{ZnBr}_2\text{Cl}_2^{2-}][\text{RCl}]^2} \quad (86)$$

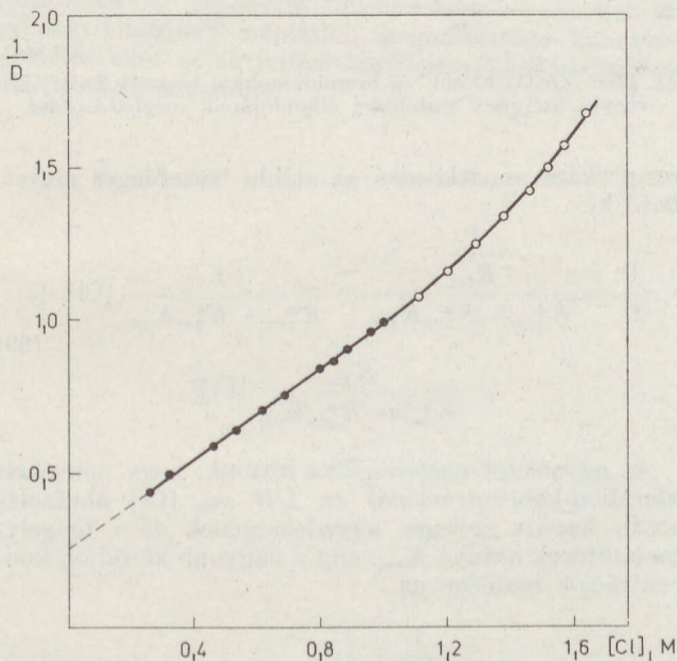
Bevezetve a

$$K_{1\text{ex}}[\text{RCl}] = K_{1\text{ex}}^* \quad (87)$$

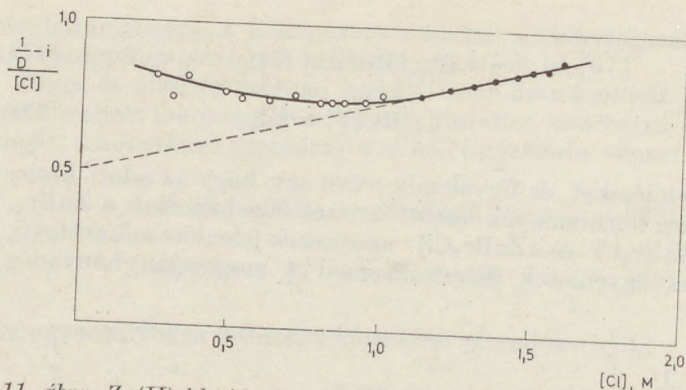
és

$$K_{2\text{ex}}[\text{RCl}]^2 = K_{2\text{ex}}^* \quad (88)$$

jelöléseket, és figyelembe véve azt, hogy az adott kísérleti körülmények között a vizes fázisban csak a ZnBr_2 , ZnBr_2Cl^- és a $\text{ZnBr}_2\text{Cl}_2^{2-}$ specieszek jelenléte számottevő, az egyenletek összevonásával a megoszlási hányados



10. ábra. Zn(II) klorid- és bromidionokkal képzett ZnBr_2Cl^- vegyes komplex stabilitási állandójának meghatározása



11. ábra. Zn(II) klorid- és bromidionokkal képzett $\text{ZnBr}_2\text{Cl}_2^2-$ vegyes komplex stabilitási állandójának meghatározása

reciprokára vonatkozóan az alábbi összefüggés mutat-
ható ki:

$$\frac{1}{D} = \frac{\frac{1}{K_{1m}}}{K_{1ex}^* + K_{2ex}^* K_{2m}} + \frac{1}{K_{1ex}^* + K_{2ex}^* K_{2m}} [\text{Cl}] + \frac{K_{2m}}{K_{1ex}^* + K_{2ex}^* K_{2m}} [\text{Cl}]^2 \quad (89)$$

Az egyenletet megvizsgálva kitűnik, hogy mérsékelt kloridion-koncentrációnál az $1/D$ vs. $[\text{Cl}]$ ábrázolás során kapott egyenes meredekségének és i tengely-metszetének aránya K_{1m} , míg a nagyobb kloridion-koncentrációk esetében az

$$\frac{\frac{1}{D} - i}{[\text{Cl}]} \text{ vs. } [\text{Cl}]$$

összefüggés grafikus ábrázolásakor kapott egyenes tengelymetszetének és meredekségének aránya K_{2m} értékét adja.

Az adott rendszerre vonatkozóan kísérletileg nyert adatokat a 10. és 11. ábra mutatja be. A kísérleti eredmények és a grafikus kiértékelés alapján a vegyes komplexek stabilitási állandójaként $K_{1m} = 3,2$, illetve $K_{2m} = 0,5$ adódott.

A nagy halogénion-koncentrációk miatt e vizsgálatoknál állandó ionerősség nem biztosítható, ezért a számításoknál — megfelelő közelítésként — a fázisok radioaktivitásának méréséből meghatározott koncentrációértékeket az aktivitási koefficienssekkel korrigálva kell figyelembe venni.

TERMODINAMIKAI ÁLLANDÓK MEGHATÁROZÁSA A STABILITÁSI ÁLLANDÓK HŐMÉRSEKLETFÜGGÉSE ALAPJÁN

A komplexkéimiai egyensúlyok tanulmányozásában jelentős szerepet játszanak azok a vizsgálatok, amelyek a stabilitási állandók meghatározásán túlmenően egyéb, a komplexképződést jellemző termodinamikai állandók mérésére irányulnak. Jóllehet irodalmi értékelések alapján az egyébként költséges berendezéseket igénylő közvetlen mikrokálorimetriás mérésektől nagyobb pontosság várható, egyes esetekben — így pl. mesterséges elemek komplexkéimiai vizsgálatakor — nincs lehetőség e mérések lefolytatására. Ezért még ma is elterjedten alkalmazzák a stabilitási állandók hőmérsékletfüggésének meghatározása alapján végzett vizsgálatokat a komplexképződést kísérő entalpia- és entrópiaváltozások számítására.

Értékes adatokat szolgáltatottak az eurórium glikolsavas, citromsavas és trikarballilsavas komplexeivel kapcsolatban végzett kísérletek [68, 69].

Ha a komplexképződési állandókat különböző hőmérsékleten meghatározzuk, és a stabilitási állandók hőmérsékletfüggését a

$$\lg K = a + \frac{b}{T} \quad (90)$$

egyenlettel közelítjük, a mérési eredmények birtokában a

$$\Delta G^0 = -2,3 RT \lg K, \quad (91)$$

valamint a

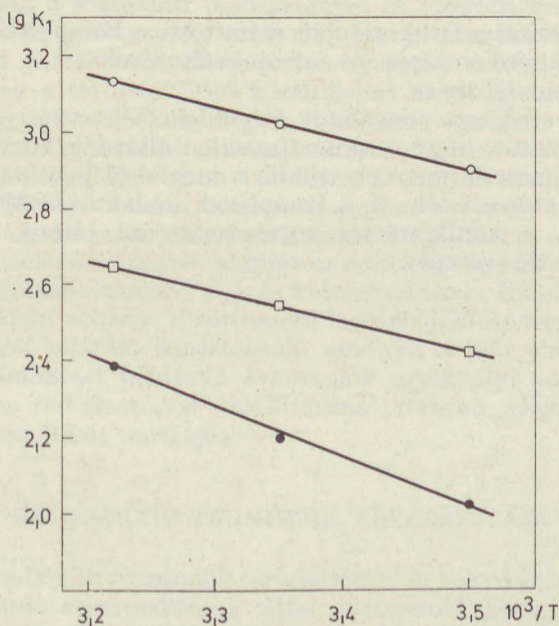
$$\frac{\partial \lg K}{\partial T} = \frac{\Delta H^0}{2,3 RT^2} \quad (92)$$

és a

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta G^0}{T} \quad (93)$$

összefüggések felhasználásával a megfelelő termodinamikai függvények egyszerűen számíthatók.

Az említett rendszerekre vonatkozóan nyert kísérleti eredményeket grafikusan a 12. ábrán mutatjuk be.



12. ábra. Európium(III)komplexek stabilitási állandójának hőmérsékletfüggése

-○-: glikolsav -□-: citromsav -●-: trikarballilsav

2. táblázat

Az európium-glikolsav, európium-citromsav és európium-trikarballilsav rendszerben kialakuló 1 : 1 komplex képződését kísérő entalpia- és entrópiaváltozás

Ligandum	ΔH° (kcal · mól ⁻¹)	ΔS° (cal · K ⁻¹ · mól ⁻¹)
Glikolsav	3,8	26,5
Citromsav	3,4	23,0
Trikarballilsav	5,5	28,6

A kísérleti adatok alapján számított, a komplexképződést kísérő entalpia- és entrópiaváltozásokat a 2. táblázat foglalja össze.

Az elvégzett vizsgálatok megerősítették azt a régebbi felismerést, hogy a termodinamikai állandók közvetlen kalorimetriás mérések nélkül is megfelelő pontossággal meghatározhatók, és a komplexek kialakulásánál általában a konfigurációs entrópiaváltozás játszik meghatározó szerepet.

KOMPLEX EGYENSÚLYOK ALKALMAZÁSA RADIOAKTÍV KÉSZÍTMÉNYEK ELŐÁLLÍTÁSÁRA, ELVÁLASZTÁSÁRA ÉS ANALITIKAI MEGHATÁROZÁSÁRA

Az előbbieken részleteiben kitértünk azokra a lehetőségekre, amelyeket a komplex egyensúlyok vizsgálatában a nyomjelzéses módszer biztosít. A következőkben azokkal a vizsgálati módszerekkel és kísérleti eredményekkel foglalkozunk, amelyek a komplex egyensúlyoknak a radiokémiai alkalmazási területeit mutatják be.

Ezek a területek első közelítésben az eddig tárgyalt anyag tükröképének tűnnek, valójában azonban a két témakör egymással szoros kölcsönhatásban fejlődött.

E kölcsönhatás több vetületét is említhetnénk; legszemléletesebb talán az az eset, amikor valamely nyomjelző alkalmazásával kapott komplexstabilitási és egyensúlyi adatok képezték alapját az adott izotóp rutinszerű előállítására szolgáló eljárás kidolgozásának. Ezzel kapcsolatban néhány, a rutinszerű izotópelőállítás területéről vett eljárást ismertetünk, amelyek a már említett kölcsönhatást példázva a komplex egyensúlyi adatoknak a radioizotópok előállításánál történő gyakorlati felhasználását mutatják be.

RADIOAKTÍV TERMÉKEK ELVÁLASZTÁSA

A radioaktív izotópok térhódítása a növekvő számban létesített atomreaktorok által biztosított besugárzási kapacitásnak köszönhető. Bár a modern felépítésű reaktorok neutronfluxusa nagy fajlagos aktivitású termékek előállítását is lehetővé teszi, az (n, γ) reakciók esetében

az adott aktiválási hatáskeresztmetszetek ebben a vonatkozásban mégis korlátokat szabnak. Az utóbbi időben ezért előtérbe kerültek a rendszámváltozással járó magreakciók, amelyek gyakorlatilag hordozómentes izotópok előállítását teszik lehetővé. A fajlagos aktivitás e termékek esetében nagyságrendekkel nagyobb, mint az (n, γ) reakciókkal előállítottaké, így az egyes izotópok esetében igen kis anyagmennyiséggel dolgozunk; illusztrációképpen néhány hordozómentes nuklid fajlagos aktivitásának reciprokát a 3. táblázatban foglaltuk össze.

3. táblázat

Néhány hordozómentes nuklid
fajlagos aktivitásának reciproka

Nuklid	Fajlagos aktivitás reciproka ($\mu\text{g}/\mu\text{Ci}$)
^{14}C	0,22
^{32}P	$3,48 \cdot 10^{-6}$
^{45}Ca	$5,64 \cdot 10^{-5}$
^{54}Mn	$1,15 \cdot 10^{-4}$
^{58}Fe	$2,03 \cdot 10^{-5}$
^{59}Co	$3,16 \cdot 10^{-5}$
^{64}Cu	$2,61 \cdot 10^{-7}$
^{67}Cu	$1,32 \cdot 10^{-6}$
^{90}Y	$1,85 \cdot 10^{-6}$
$^{99}\text{Tc}^{\text{m}}$	$1,91 \cdot 10^{-7}$
^{111}Ag	$6,45 \cdot 10^{-6}$
^{140}La	$1,79 \cdot 10^{-6}$

A rendszámváltozással járó reakciók közül elsősorban az (n, p) és az (n, f) jelentős; külön fejezetben tárgyaljuk az anyaelem-leányelem izotóppárokat, amelyek elválasztásának igénye főként az izotópgenerátorok esetében merül fel.

Rendszámváltozással járó magreakciók termékeinek elválasztása a célananyagtól

(n, p) reakciók termékeinek elválasztása a célananyagtól

Az irodalom számos elválasztási lehetőséget ismertet. Az alábbiakban csak két főbb csoportra térünk ki: a szerves komplexképzők segítségével végzett elválasztásokra és a megfelelő klorokomplexek stabilitásának különbségét kiaknázó eljárásokra.

Hordozómentes ^{45}Ca a $^{45}\text{Sc}(n, p)^{45}\text{Ca}$ magreakció alapján állítható elő. A kalcium gyors és kvantitatív elkülönítése benzolban oldott tenoil-trifluor-acetonos extrakcióval oldható meg, ha a vizes oldat pH-ját 9 körüli értékre állítjuk be [70].

A réz 64-es és 67-es tömegszámú izotópja cinkből (n, p) reakcióval ugyancsak hordozómentes formában állítható elő. pH = 2-nél ditizon 0,001 %-os szén-tetrakloridos oldata pillanatszerűen és szelektíven extrahálja a rezet [71].

A ^{59}Fe kobalt célananyagból állítható elő (n, p) reakcióval. A besugárzott célananyagot sósavban oldva, pH = 5 — 6 tartományban a hordozómentes vasizotópot acetil-acetonos extrakcióval szelektíven el lehet különíteni; a szerves fázisból a ^{59}Fe 0,5 mólos sósavval mennyiségileg reextrahálható [72].

Az extrakció hasonló hatásfokkal di(izo-propil)-éterrel is megvalósítható [73, 74].

A $^{58}\text{Ni}(n, p)^{58}\text{Co}$ magreakció ugyancsak hordozómentes terméket szolgáltat; az elválasztásra vagy anioncserélőt alkalmaznak, amikor is a klorokomplexek stabilitását hasznosítják, vagy pedig a nikkelmátrixot extrahálják dimetil-glioximmal [75].

A már említett komplexképzők mellett a radiokémiai elválasztásoknál sok esetben előnyösen alkalmazható az EDTA; a számos lehetőség közül csak néhányat említünk:

- erősen bázisos gyantán előzetesen megkötve komplexképző csoportokat tartalmazó, bizonyos ionokra nézve specifikus gyantához juthatunk,
- a fémkomplex stabilitása a közeg hidrogénion-koncentrációjának változtatásával — a komplex protonálódása következtében — érzékenyen és széles határok között változtatható (lásd a 13. ábrát),
- a komplexképződés a fémionok többségénél töltéstülkompenzációt eredményez, amely főleg az ioncserés elválasztásoknál aknázható ki (pl. szelektív szorpció).

Ez utóbbit illetően a stronciumból, illetve a kalciumból (n, p) magreakcióval képződő hordozómentes ^{84}Rb , illetve ^{43}K elválasztását idézzük példaként [76].

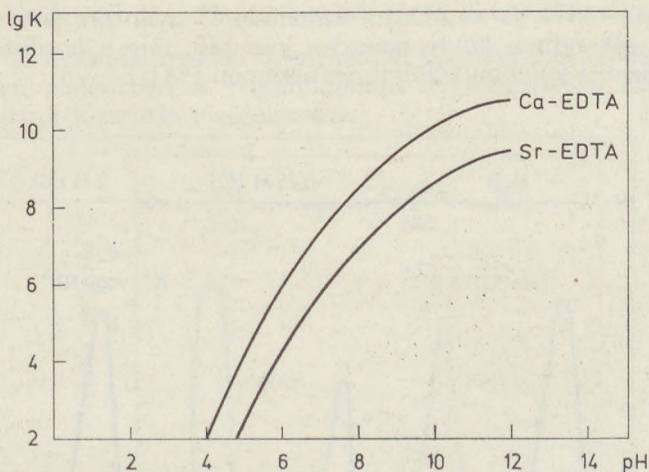
A besugárzott célanyagot híg sósavban oldják, szárazra párolják, majd a száraz maradékot számított mennyiségű Li_4EDTA -val veszik fel.

Az oldat pH-ját lítium-hidroxiddal $\text{pH} \sim 11$ -re állítják be; ennél az értéknél mind a stroncium, mind pedig a kalcium $(\text{MeEDTA})^{2-}$ anionokomplexet képez.

Az oldatot lítium formájú Dowex-50 $\times$ 12 ioncserelővel töltött oszlopra viszik, amelyen a ^{84}Rb és a ^{43}K az alkálifémionok relatív kötéserősségének megfelelően mennyiségileg megkötődik. A negatív töltésű alkáliföldfém-komplex az oszlopról desztillált vízzel eltávolítható. Ezek után a lítiumot 0,25 mólos, a ^{84}Rb -et, illetve a ^{43}K -at 2 mólos sósavoldattal eluálják. Az elválasztás gyors és közelítőleg kvantitatív.

A $0,5 \times 10$ cm méretű oszlopon végzett elválasztás elúciós görbéjét a 14. ábra mutatja be.

A megfelelő klorokomplexek stabilitásának különbözősége az ioncserés elválasztási műveleteknél hasznosítható. Ennek alapján a ^{54}Mn sikerrel választható el a reaktorban a $^{54}\text{Fe}(\text{n}, \text{p})^{54}\text{Mn}$ értelmében végbemenő



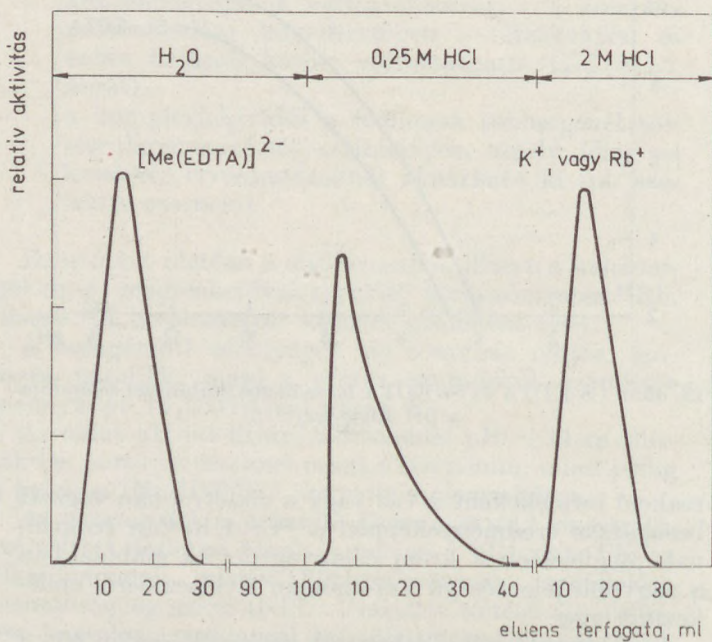
13. ábra. Ca-EDTA és Sr-EDTA látszólagos stabilitási állandója a pH függvényében

reakció termékeként a vas vagy a ciklotronban végzett besugárzás eredményeképpen a $^{53}\text{Cr}(\text{d}, \text{n})^{54}\text{Mn}$ reakciónak megfelelően a króm célanyagtól. Az alábbiakban a nagyobb jelentőségű vas-mangán elválasztásról emlékezzünk meg.

Az elválasztásnál alkalmazott ioncserélő oszlop 40×1 cm méretű, amelyet 200–400 mesh szemcseméretű, kloridformájú Dowex-1 $\times$ 8 gyantával töltenek meg. A besugárzott célanyagot koncentrált sósavban oldva viszik fel az oszlopra, és a hordozómentes ^{54}Mn -et 1 mólos, a vasmátrixot pedig 0,005 mólos sósavoldattal eluálják [77]. Az elúciós görbét a 15. ábra mutatja be.

A megfelelő klorokomplexek stabilitásában mutatókozó különbség a Sc–Ca elválasztást is lehetővé teszi. A reaktorban besugárzott szkandiumot tömény sósav-

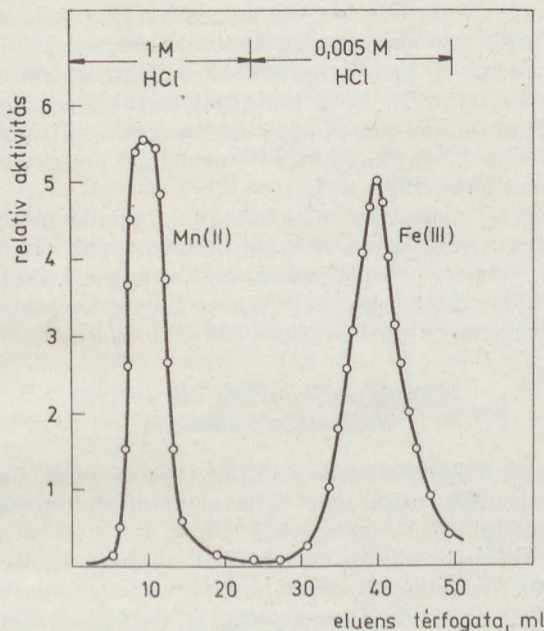
ban oldva és az oldatot anioncserélő gyantára felvíve a szkandium kötve marad a gyantán, míg a hordozómentes kalcium átfolyik az oszlopon [78].



14. ábra. ^{84}Rb és ^{43}K elválasztása stronciumtól, illetve kalciumtól

Hasonló módszer alkalmazható a $^{58}\text{Ni}(n, p)^{58}\text{Co}$ reakció termékének a kiindulási anyagtól való elválasztására is; anioncserélő oszlopon a nikkel koncentrált sósavoldatból nem kötődik meg, míg a megkötött kobalt hígabb (4 mólis) sósavval eluálható [79, 80].

A hasadási reakció termékeinek hasznosítása érdekében elsősorban a ritkaföldfémek elválasztására folytattak kiterjedt vizsgálatokat.



15. ábra. Mn(II) és Fe(III) elválasztása anioncserélő oszlopon

Az ioncserés elválasztások alapját a megfelelő citromsavas [81—84], tejsavas [85] és α -hidroxi-izovajsavas [86, 87] komplexek stabilitásának különbözősége szolgáltatta, míg az extrakciós elválasztások főként a tenoil-trifluor-acetonnal képzett komplexekkel biztosítható szelektivitásra támaszkodtak [88, 89].

Említést érdemel még az az eljárás, amely az ioncsere és az extrakció összekapcsolásával az ún. extrakciós ioncsérével biztosítja a ritkaföldfémek egyedi elválasztását [90, 91].

A klorokomplexek kialakításával a ritkaföldfémek anioncserélő oszlopon nem választhatók el, de a megfelelő nitrátok víz-metanol keverékoldószerből viszonylag szelektíven kromatografálhatók. Nitrátformájú Dowex-1 $\times$ 8 gyantán, 80% metanolt tartalmazó salétromsav—ammónium-nitrát vagy salétromsav—lítium-nitrát eluenssel a könnyű ritkaföldfémek kellő szelektivitással elkülöníthetők [92—94].

Hasonló megoldást alakítottak ki spallációból származó neutronhiányos ritkaföldfém-izotópok elválasztására is, bár ezek esetében kiegészítésképpen kationcserélőn α -hidroxi-izovajsavval végzett elúciós kromatográfia is szükségesnek mutatkozott [95].

Izotópgenerátoroknál alkalmazott elválasztási műveletek

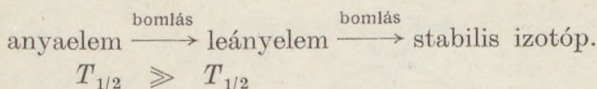
A következőkben csak néhány tipikus példa bemutatására szorítkozunk, mert a hatalmas irodalom részletes ismertetése nehézségekbe ütközik.

Az utóbbi években az izotópkalkalmazás szinte valamennyi területén tapasztalható az a törekvés, hogy a hosszú felezési idejű izotópokat a radioaktív hulladék kezelése szempontjából lényegesen kevesebb problémát jelentő rövid felezési idejű izotópokkal váltsák fel.

A rövid felezési idejű izotópok alkalmazási lehetőségeit korlátozza az a körülmény, hogy éppen a rövid felezési idő következtében csak rövid ideig tárolhatók, és így csak az előállítás helyén, illetve attól kis távolságra használhatók fel.

Ez a nehézség áthidalható olyan izotópok esetében, amelyek hosszú felezési idejű izotóp (anyaelem) bomlási

termékeként keletkeznek:

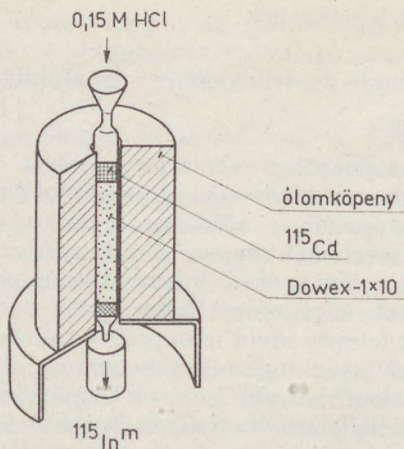


Ilyen izotóppárokat alkalmazva olyan berendezés (ún. izotópgenerátor) készíthető, amelyből a rövid felezési idejű leányelem — általában szelektív elúcióval — bizonyos időközönként egyszerűen kinyerhető. Mivel az anyaelem bomlása során folyamatosan „újratermeli” a leányelemet, a generátor hosszú időn keresztül szolgáltat rövid felezési idejű izotópot. A radioaktív egyensúly beállása után ugyanis a generátor aktivitása az anyaelem hosszú felezési idejének megfelelően csökken, és ezáltal a felhasználás helyén történő hosszú idejű tárolás is lehetővé válik. Az izotópgenerátorokat úgy készítik, hogy az elválasztás szelektivitása a generátor többszöri „fejése” során sem romlik számottevően. (Az ^{113}Sn — $^{113}\text{In}^m$ generátor pl. egy éven keresztül alkalmas az 1,7 óra felezési idejű $^{113}\text{In}^m$ -izotóp naponkénti előállítására.)

Az utóbbi években számos izotópgenerátort dolgoztak ki, amelyek elsősorban az orvosi alkalmazás területén tették lehetővé a rövid felezési idejű izotópok széles körű alkalmazását. A kereskedelmi forgalomban levő generátorok közül az MTA Izotóp Intézetében kidolgozott ^{115}Cd — $^{115}\text{In}^m$ generátort ismertetjük részletesebben.

A ^{115}Cd — $^{115}\text{In}^m$ izotópgenerátor

A generátor megfelelő ólomköpennyel burkolt 1×10 cm méretű Dowex- 1×10 ioncserélő gyantaoszlop (lásd a 16. ábrát). A ^{115}Cd anyaelemet CdCl_4^{2-} klorokomplex formájában, 2 mólos sósavoldatból kötik meg az oszlopon, amelyről az $^{115}\text{In}^m$ leányelem 15—20 ml 0,15 mólos sósavval eluálható.



16. ábra. A ^{115}Cd – $^{115}\text{In}^m$ generátor felépítése

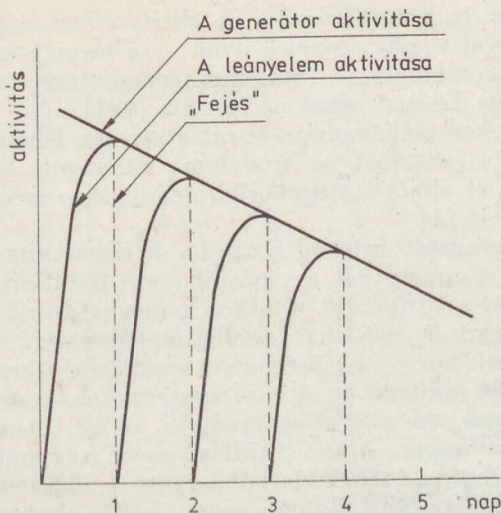
Az elválasztás a kadmium és az indium klorokomplexeinek eltérő stabilitásán alapul.

Az elválasztás után az $^{115}\text{In}^m$ mennyisége és ezzel aktivitása ismét növekedni kezd, és kb. 24 óra elteltével éri el a maximális értéket (lásd a 17. ábrát). A generátor természetesen kisebb időközönként is „fejhető”, az $^{115}\text{In}^m$ aktivitása azonban arányosan kisebb lesz.

A generátor egy héten keresztül használható a 4,5 órás felezési idejű $^{115}\text{In}^m$ előállítására [96, 97].

Ugyancsak a klorokomplexek különböző stabilitása képezi alapját az 57 perces felezési idejű $^{103}\text{Rh}^m$ -et szolgáltató generátornak [98].

Ennél a ^{103}Pd anyaelemet oktánban oldott Amberlite LA-2 típusú folyékony anioncserélőn kötik meg; a rövid felezési idejű leányelem 0,1 mólos koncentrációjú sósavval végzett extrakcióval nyerhető.



17. ábra. A $^{115}\text{Cd} - ^{115}\text{In}^m$ generátor aktivitásváltozása

RADIOAKTÍV KÉSZÍTMÉNYEK ÉS KOMPLEX EGYENSÚLYOK ANALITIKAI ALKALMAZÁSA

Az alábbiakban csak azokra az analitikai alkalmazási lehetőségekre térünk ki, amelyek az előző fejezetben tárgyalt módszerektől jellegükben is eltérnek.

Radiokomplexometriás titrálás

A komplexképződésen alapuló radiometrikus titrálások esetében a reakcióban részt vevő komponensek és a reakciótermékek egyazon fázisban vannak, ezért a titrálás eredményes lefolytatásához a komponensek szét-

választása is hozzátartozik; az elválasztást általában extrakcióval végzik. Az első ilyen — a termék extrakciójával kombinált — radiokomplexometriás titrálás DUNCAN és THOMAS nevéhez fűződik [99].

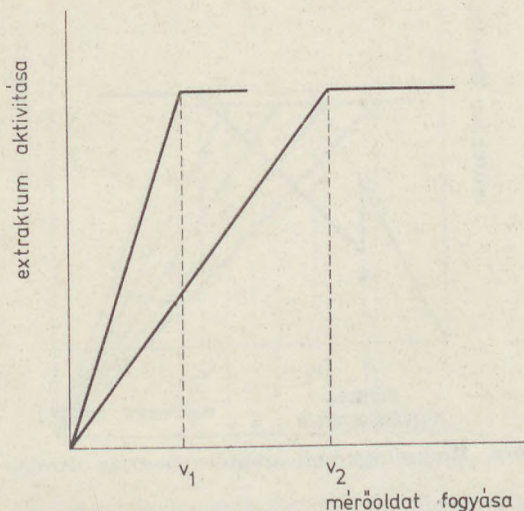
A radiokomplexometriás titrálás számos lehetőségét részletesen ismerteti az irodalom; különösen ki kell emelnünk az ebből a tárgykörből nemrégiben megjelent monográfiát [1].

Külön említést érdemel KUKULA és KRIVÁNEK módszere [100], amely két egymást követő titrálásból áll. Az elsőben a titrálandó oldathoz a meghatározandó m mennyiséghez képest elhanyagolható mennyiségű nyomjelzőt adják hozzá, a másodikban ezen felül ismert m_h mennyiségű hordozót is. A titrálás során keletkező kelátot alkalmas oldószerrel extrahálják, és az extraktum aktivitását mérik. A két titrálási görbe végpontjából megállapítható a titrálóoldatból fogyott v_1 , illetve v_2 térfogat; a meghatározandó m mennyiség a következőképpen számítható:

$$m = m_h \frac{v_1}{v_2 - v_1} . \quad (94)$$

Az eljárás tehát lényegében a hígítási analízis egy válfajának tekinthető, és előnye, hogy nem szükséges a mérőoldat pontos koncentrációjának ismerete. A módszer alkalmasságát a szerzők a higany dietil-ditiokarbamátos és a vas kupferronos meghatározásával igazolták; nyomjelzőként ^{203}Hg -at, illetve ^{59}Fe -et alkalmaztak (a részleteket illetően az eredeti közleményre utalunk).

A titrálási görbe vázlatos menetét a 18. ábra mutatja be. A két titrálás lényegében egy lépcsőben is megoldható; ebben az esetben a vizsgált oldathoz titrálás közben meghatározott mennyiségű hordozót adunk, és a két titrálási görbéhez tartozó végpontot a 19. ábrán bemutatott grafikus szerkesztéssel nyerjük.

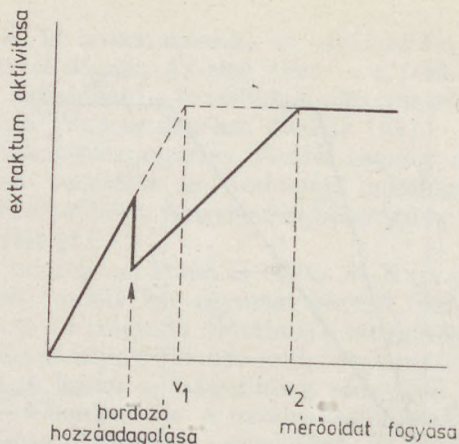


18. ábra. Radiokomplexometriás titrálási görbe általános jellege

Gyakran alkalmazott megoldás az indirekt titrálás is, amely lehetőséggel SPRZY foglalkozott behatóan [101, 102]. Az eljárásnál a meghatározandó komponenst a komplexképző feleslegével extrahálják, majd ismert fajlagos aktivitású és radioaktív koncentrációjú mérőoldatot adnak a rendszerhez, és mérik a vizes fázisban visszamaradó aktivitást. A meghatározandó komponens μg -ban kifejezett mennyisége az alábbi összefüggéssel számítható:

$$x = A \left[B - \frac{C \cdot D}{E} \right], \quad (95)$$

ahol A a komplexképző oldatnak a meghatározandó komponensre vonatkozó egyenértéke ($\mu\text{g}/\text{ml}$), B a



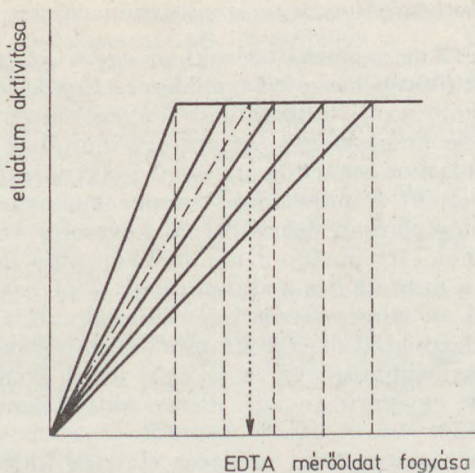
19. ábra. Módosított radiokomplexometriás titrálás elve

komplexbépzőt tartalmazó oldat térfogata (ml), C a jelzett mérőoldattal bevitt fémion mennyisége (μg), D a bevitt teljes aktivitás hányadaként kifejezett, a titrálás során fogyott aktivitás, E a komplexképző oldatnak a jelző komponensre vonatkozó egyenértéke ($\mu\text{g}/\text{ml}$).

A radiokomplexometriás titrálásoknál a komponensek extrakciós elkülönítése mellett elterjedten alkalmazzák az ioncserés módszereket is. Klasszikus példa erre SCHUMACHER és STREIFF módszere [103], amelyet STARY és munkatársai fejlesztettek tovább [104].

A módszer alkalmazását fémionok EDTA-mérőoldattal végzett titrálásával igazolták; az eljárás lényege, hogy az EDTA a fémionok többségével töltés nélküli és/vagy negatív töltésű komplexeket képez, amelyek kationcserélő gyantán nem kötődve, elválaszthatók a meghatározandó, izotóposan jelzett komponensstől.

A gyakorlati kivitelezés úgy történik, hogy a meghatározandó fém tartalmazó mintából izotóposan jelzett



20. ábra. Radiokomplexometriás titrálás eredményének grafikus kiértékelése

törzsoldatsorozatot készítenek; ezekhez — több részletben — a számítotthoz képest felesleges mennyiségű EDTA-mérőoldatot adnak, majd az oldatokat kationcserélő oszlopon bocsátják keresztül, és az eluátumok aktivitását mérik.

A megfelelő törzsoldatok eluátumainak titrálási görbéit megrajzolva, és a titrálási végpontokból a megfelelő EDTA-egyenértékeket meghatározva, majd az ismeretlen koncentrációjú oldattal az analóg műveletet elvégezve, a minta koncentrációja grafikus úton vagy számítással pontosan meghatározható; a grafikus kiértékelés vázlatos menetét a 20. ábra mutatja be.

Az analitikai meghatározásokban egyre jobban tér hódít a szubsztöchiometriás módszer. Egyik leggyakrabban alkalmazott változatának lényege, hogy a meghatározandó komponenst tartalmazó mintához és egy standardoldathoz ismert mennyiségű és aktivitású nyomjelzőt, valamint mindkettőhöz azonos mennyiségű, de a sztöchiometrikusan számítotttnál kevesebb komplexképzőt adnak. Ily módon a komplexképződés befejezése után a mintából és a standardból — pl. extrakciós módszerrel — azonos mennyiségű komplex különíthető el. A standardoldatból és a mintából extrahált komplex aktivitását meghatározva, a szóban forgó komponens mennyisége egyszerű anyag-, illetve aktivitásmérleggel számítható.

A szubsztöchiometriás módszer elvének kidolgozása RUZICKA és STARY nevéhez fűződik [105, 106]. A módszer különféle változatai többek között az aktivációs analízisben [107—109], az izotóphígításos analízisben [110—116] és a radiokomplexometriás titrálás egyes megoldásaiban [101, 117 118] alkalmazhatók.

IRODALOM

1. BRAUN, T.—TÖLGYESSY, J.: Radiometric Titrations. Akadémiai Kiadó, Budapest 1967.
2. LI, N. C.—WESTFALL, W. M.—LINDENBAUM, A.—WHITE, J. M.—SCHUBERT, J.: J. Am. Chem. Soc. **79**, 5864 (1957).
3. SCHUBERT, J.—LIND, E. L.—WESTFALL, W. M.—PFLEGER, LI, N. C.: J. Am. Chem. Soc. **80**, 4799 (1958).
4. PEPPARD, D. F.—MASON, G. W.—MAIER, J. L.—DRISCOLL, W. J.—SIRONEN, R. J.: J. Inorg. Nucl. Chem. **7**, 276 (1958).
5. LYLE, S. J.—NAQVI, S. J.: J. Inorg. Nucl. Chem. **28**, 2993 (1966).

6. AKUFVE — Technical Description, Incentive Research and Development AB., Stockholm.
7. DYRSSEN, D.—JAGNER, D.—WENGELIN, F.: Computer Calculation of Ionic Equilibria and Titration Procedures. Wiley, London 1968.
8. MARCUS, Y.—KERTES, A. S.: Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes. Wiley — Interscience, New York 1969.
9. SILLÉN, L. G.: Acta Chem. Scand. **8**, 299 (1954).
10. SILLÉN, L. G.: Acta Chem. Scand. **8**, 318 (1954).
11. HIETANEN, S.—SILLÉN, L. G.: Acta Chem. Scand. **8**, 1607 (1954).
12. SILLÉN, L. G.: Acta Chem. Scand. **16**, 1051 (1962).
13. LENGYEL T.—JÁSZ Á.: Izotóplaboratóriumi Zsebkönyv. Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1966.
14. SCHUBERT, J.: J. Phys. Colloid. Chem. **52**, 340 (1948).
15. SCHUBERT, J.—RICHTER, J. W.: J. Phys. Colloid. Chem. **52**, 350 (1948).
16. SCHUBERT, J.—RICHTER, J. W.: J. Am. Chem. Soc. **70**, 4259 (1948).
17. LEDEN, I.: Z. phys. Chem. **183**, 160 (1941).
18. FRONAEUS, S.: Acta Chem. Scand. **5**, 859 (1951).
19. FRONAEUS, S.: Svensk. Kem. Tidskr. **64**, 317 (1952).
20. LOMAN, H.—VAN DALEN, E.: J. Inorg. Nucl. Chem. **28**, 2037 (1966).
21. PEPPARD, D. F.—MASON, G. W.—UCHER, I.: J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 881 (1962).
22. LENGYEL, T.—TÖRKÖ, J.: Acta Chim. (Budapest) **54**, 27 (1967).
23. FRONAEUS, S.: Svensk. Kem. Tidskr. **65**, 1 (1953).
24. MARCUS, Y.—CORYELL, C. D.: Bull. Research Council Israel **A8**, 1 (1959).
25. HAMER, W. J.: The Structure of Electrolytic Solutions. Wiley — Interscience, New York 1959.
26. LENGYEL, T.—TÖRKÖ, J.: Acta Chim. (Budapest) **62**, 151 (1968).
27. BJERRUM, N.: Z. anorg. Chem. **119**, 179 (1921).
28. OLERUP, H.: Svensk. Kem. Tidskr. **85**, 324 (1943).
29. ROSSOTTI, F. J. C.—ROSSOTTI, H.: The Determination of Stability Constants. McGraw-Hill, New York 1961.
30. HUSSONIS, H.—HUBERT, S.—AUBIN, L.—GUILLAUMONT, R.—BOUSSIERES, G.: Radiochem. Radioanal. Letters. **10**, 231 (1972).
31. BODLANDER, G.: Z. phys. Chem. **9**, 730 (1892).
32. BODLANDER, G.: Z. phys. Chem. **39**, 597 (1902).

33. REYNOLDS, C. A.—ARGERSINGER, J. R.: *J. Phys. Chem.* **56**, 417 (1952).
34. LIESER, K. H.: *Z. anorg. und allgem. Chem.* **292**, 97 (1957).
35. BECK, M. T.: *Acta Chim. (Budapest)* **4**, 227 (1954).
36. CROUTHAMEL, C. E.—MARTIN, D. S.: *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 1382 (1950).
37. SCHWARZENBACH, G.—WILLI, A.—BACH, R. O.: *Helv. Chim. Acta.* **30**, 1303 (1947).
38. SCHWARZENBACH, G.—ACKERMANN, H.: *Helv. Chim. Acta.* **31**, 1029 (1948).
39. SCHWARZENBACH, G.: *Helv. Chim. Acta.* **33**, 947 (1950).
40. CHABEREK, R. C.—COURTNEY, R. C.—MARTELL, A. E.: *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2185 (1956).
41. ÖSTERBERG, R.: *Acta Chem. Scand.* **14**, 471 (1960).
42. RYABCHIKOV, D. I.—MAROV, I. N.—ERMAKOV, A. N.—BELYAEVA, V. K.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 965 (1964).
43. FELDMAN, I.—TORIBARA, T. Y.—HAVILL, J. R.—NEUMAN, W. F.: *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 878 (1955).
44. TÖRKÖ J.: *Magy. Kém. Foly.* **77**, 138 (1971).
45. OHYOSHI, E.—ÖNO, H.—YAMAKAWA, S.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **34**, 1955 (1972).
46. FRONAEUS, S.: *Proc. Symp. on Co-ordination Chemistry. Danish Chem. Soc., Copenhagen 1953.*
47. LENGYEL T.: *Nem közölt eredmények.*
48. DAVIDOV, U. P.—BOGATIREVA, I. G.: *Radiohimija* **14**, 200 (1972).
49. SEKINE, T.—DYRSSEN, D.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 1727 (1964).
50. SEKINE, T.—DYRSSEN, D.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 1457 (1967).
51. SEKINE, T.—DYRSSEN, D.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 1489 (1967).
52. SEKINE, T.—DYRSSEN, D.: *Anal. Chim. Acta* **37**, 217 (1967).
53. HÖK-BERNSTRÖM, B.: *Acta Chem. Scand.* **10**, 163 (1956).
54. RYDBERG, J.: *Arkiv Kemi* **3**, 101 (1955).
55. RYDBERG, J.: *Acta Chem. Scand.* **14**, 157 (1960).
56. RYDBERG, J.—SULLIVAN, J. C.: *Acta Chem. Scand.* **13**, 2057 (1959).
57. SILLÉN, L. G.: *Acta Chem. Scand.* **10**, 803 (1956).
58. MARCUS, Y.: *Acta Chem. Scand.* **11**, 610 (1957).
59. MARCUS, Y.: *Acta Chem. Scand.* **11**, 811 (1957).
60. MOSKVIN, A. I.—KALTURIN, G. V.—GELMAN, A. D.: *Radiohimija* **1**, 141 (1959).

61. ZANGEN, M.—MARCUS, Y.: Israel J. Chem. **2**, 49 (1964).
62. ZANGEN, M.: Israel J. Chem. **2**, 91 (1964).
63. ZANGEN, M.: Proc. Solvent Extraction Chemistry. (Ed.: DYRSSEN, D.—LILJENZIN, J. O.—RYDBERG, J.) North Holland Publ. Co., Amsterdam 1967.
64. LENGYEL, T.: Acta Chim. (Budapest) **60**, 373 (1969).
65. LENGYEL T.: „Radioaktív izotópok a tudományos kutatásban” szimpozion. Budapest, 1969. november 12—13.
66. SZABÓ, E.—SZABON, J.: Acta Chim. (Budapest) **48**, 299 (1966).
67. LENGYEL, T.: Acta Chim. (Budapest) **64**, 331 (1970).
68. LENGYEL, T.: Acta Chim. (Budapest) **58**, 313 (1968).
69. LENGYEL, T.: Acta Chim. (Budapest) **60**, 225 (1969).
70. RUPP, A. F.: Proc. Internat. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy (U. N., Genf) **14**, 68 (1956).
71. RAYMOND, H. R.—MAXWELL, R. D.—GARRISON, W. M.—HAMILTON, J. G.: Rep. UCRL-639, 1950.
72. KENNY, A. W.—MATON, W. R.—SPRAGG, W. T.: Nature **165**, 483 (1950).
73. WAHL, A. C.: J. Chem. Phys. **21**, 182 (1953).
74. DUNN, R. W.: Nucleonics **10**, 8, 40 (1952).
75. FREISER, H.—MORRISON, G. H.: Solvent Extraction in Radiochemical Separations. Ann. Rev. Nucl. Sci. **9**, 221 (1959).
76. TÖRKÖ, J.—SZIRTES, L.: Radiochem. Radioanal. Letters **11**, 147 (1972).
77. SZIRTES, L.—ZSINKA, L.: Radiokémia **9**, 389 (1967).
78. MÜNZE, R.—BARANIAK, L.: Kernenergie **4**, 624 (1961).
79. AKATSU, K.—ISHIMORI, T.: J. Nucl. Sci. Technol. (Tokyo) **2**, 68 (1965).
80. MELLISH, C. E.—PAYNE, J. A.: Nature **178**, 275 (1965).
81. TOMPKINS, E. R.—MAYER, S. W.: J. Am. Chem. Soc. **69**, 2859 (1947).
82. KETELLE, B. H.—BOYD, G. E.: J. Am. Chem. Soc. **73**, 1862 (1951).
83. MAYER, S. W.—FREILING, E. C.: J. Am. Chem. Soc. **75**, 5647 (1953).
84. SPEDDING, F. H.—POWELL, J. E.: J. Am. Chem. Soc. **76**, 2550 (1954).
85. ALMÁSY, A.: Acta Chim. (Budapest) **17**, 55 (1958).
86. CHOPPIN, G. R.—HARVEY, B. G.—THOMPSON, S. G.: J. Inorg. Nucl. Chem. **2**, 66 (1956).
87. CHOPPIN, G. R.—CHOPOORIAN, J. A.: J. Inorg. Nucl. Chem. **22**, 97 (1961).

88. KEENAN, T. K.—SUTLLE, J. P.: *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 2184 (1954).
89. KING, E. L.—REAS, W. H.: *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 1804 (1951).
90. LENGYEL, T.: *Acta Chim. (Budapest)* **52**, 375 (1967).
91. LENGYEL, T.: *Acta Chim. (Budapest)* **52**, 391 (1967).
92. MOLNÁR F.—LEBEGYEV, N. A.: *KFKI Közl.* **16**, 205 (1968).
93. MOLNÁR, F.—HORVÁTH, A.—KHALKIN, V. A.: *J. Chromatogr.* **26**, 215 (1967).
94. MOLNÁR, F.—HORVÁTH, A.—KHALKIN, V. A.: *J. Chromatogr.* **26**, 225 (1967).
95. MOLNÁR F.—LEBEGYEV, N. A.: *KFKI Közl.* **16**, 197 (1968).
96. TÖRKŐ, J.: *Atompraxis* **12**, 97 (1966).
97. TÖRKŐ J.: *Magy. Kém. Lapja* **21**, 459 (1966).
98. BEDROSSIAN, P.—LENGYEL, T.—TÖRKŐ, J.: *Atompraxis* **14**, 193 (1968).
99. DUNCAN, J. F.—THOMAS, F. G.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **4**, 376 (1957).
100. KUKULA, F.—KRIVÁNEK, M.: *Chem. Zvesti* **20**, 188 (1966).
101. SPITZY, H.: *Microchim. Acta* 789 (1960).
102. SPITZY, H.—DOSUDIL, I.: *Microchim. Acta* 119 (1962).
103. SCHUMACHER, E.—STREIFF, H. J.: *Helv. Chim. Acta* **41**, 1771 (1958).
104. STARY, J.—RUZICKA, J.—ZEMAN, A.: *Talanta* **11**, 481 (1964).
105. RUZICKA, J.—STARY, J.: *Talanta* **8**, 228 (1961).
106. RUZICKA, J.—STARY, J.: *Talanta* **10**, 287 (1963).
107. ZEMAN, A.—RUZICKA, J.—STARY, J.: *Talanta* **10**, 685 (1963).
108. STARY, J.—RUZICKA, J.—ZEMAN, A.: *Anal. Chim. Acta* **29**, 103 (1963).
109. ELEK, A.—BOGÁNC, J.—SZABÓ, E.: *J. Radioanal. Chem.* **4**, 281 (1970).
110. RUZICKA, J.—STARY, J.: *Talanta* **8**, 535 (1961).
111. STARY, J.—RUZICKA, J.: *Talanta* **8**, 296 (1961).
112. STARY, J.—RUZICKA, J.—SALAMON, M.: *Talanta* **9**, 617 (1963).
113. STARY, J.: *The Solvent Extraction of Metal Chelates*. Pergamon, Oxford 1964.
114. ALIMARIN, I. P.—PEREZHOGIN, G. A.: *Talanta* **14**, 109 (1967).
115. DE, A. K.—KHOPKAR, S. M.—CHALMERS, R. A.: *Solvent*

Extraction of Metals. Van Nostrand — Reinhold, London 1970.

- 116. TÖLGYESSY, J.—BRAUN, T.—KYRS, M.: Isotope Dilution Analysis. Akadémiai Kiadó, Budapest 1972.
- 117. DE, A. K.—KHOPKAR, S. M.: Chem. and Ind. 854 (1959).
- 118. RUZICKA, J.—STARY, J.: Substoichiometry in Radio chemical Analysis. Pergamon, Oxford 1968.

A kiadásért felelős az Akadémiai Kiadó igazgatója

Felelős szerkesztő: Nagy Tibor

Műszaki szerkesztő: Csákvári András

Borító- és kötéstervező: Urai Erika munkája

AK 142 k 7477

Terjedelem: 12,6 (A/5) ív

74.519 Akadémiai Nyomda, Budapest Felelős vezető: Bernát György



Ára: 35,— Ft

ISBN 963 05 0426 X

A kézműia újabb eredményei

21