

A SZERVETLEN TELITETLEN GYŰRŰS VEGYÜLETEK ELEKTRONSZERKEZETE
I. A FOSZFOR-NITRID-HALOGÉN- ÉS PSZEUDOHALOGÉN-SZÁRMAZÉKOK

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Irta és a

Szegedi József Attila Tudományegyetem Természettudományi Karához
benyújtja

HESZ ÁRPÁD
okl. vegyész

Készült

a Szegedi József Attila Tudományegyetem Szervetlen és
Analitikai Kémiai Intézetében

Szeged

1967



Diss. B 200



TARTALOMJEGYZÉK

BEVEZETÉS	1-8 oldal
Irodalom	9-12 "
I. KIMÉLETI RÉSZ	
A foszfor-nitrid- diszubsztituált származékok elektronszerkezete	13-30 "
Irodalom	31-33 "
II. A KÍSÉRLETI EREDMÉNYEK ÖRTELMEZÉSE	
Az ultraibolya spektrumok	34-54 "
Az infravörös spektrumok	55-61 "
Kémiai tulajdonságok	61-64 "
Irodalom	65-67 "
Összefoglalás	68-69 "
III. KÍSÉRLETI RÉSZ	
Vegyületek előállítása	70-94 "
Abszolút oldószerek készítése	95-96 "
Spektroszkópiailag tiszta oldószerek készítése	96-98 "
Ultraibolya spektroszkópiai mérések	99-121 "
Infravörös spektroszkópiai mérések	122-168 "
Az integrált /abszolút/ sávintenzitás mérések elméleti alapjai	125-128 "
Integrált sávintenzitás kiszámításának módszerei	129-132
Az integrált intenzitások kiszámítása	132-168
Irodalom	169-171

BEVEZETÉS

A modern preparatív módszerek kialakulása a szervetlen kémiában is nagyszámu új vegyület előállításához vezetett. Ezeket számos csoportba sorolták. Ilyen új vegyületcsaládot jelentett az ún. pszeudoaromás szervetlen alapvegyületeknek és származékaiknak előállítása. Ebbe a családba azok a vegyületek tartoznak, melyek szénatomot ugyan nem tartalmaznak, de gyűrűs szerkezetűek és telítetlenek.¹

E vegyületcsoport vizsgálata előtt röviden áttekintjük a névadó - a szerves kémiában már előzőleg kialakult - rokon vegyületcsoportok, mint a valódi aromás, antiaromás, pszeudoaromás és kváziaromás csoport kritériumait.

Ezek közül legrégebbi kétségtelenül a valódi aromás karakterrel rendelkező szerves vegyületek csoportja, mely a benzol, általában pedig a benzoidrendszereken kívül, a nem benzoid típusu, heterociklusos vegyületeket is tartalmazza [1.a-g]. E rendszerekre jellemző a pozitív töltésű atomtör-

¹Szénatomot, illetve szénatomokat is tartalmazó telítetlen gyűrűs vegyületeket a szerves vegyületek heterociklusos csoportjába tartozóknak tekintjük.

zsekből és az ezek közti σ -tipusu (tengelyszimmetrikus) kötést tartalmazó elektronok által alkotott planáris vagy közel planáris gyűrűváz, és a rájuk merőleges Π -elektroneloszlás. A gyűrűváz pozitív és a Π -elektronok negatív töltései között működő elektrosztatikus vonzóerők eredményeképpen, a Π -elektronoknak teljes vagy legalábbis közel teljes delokalizációja jön létre [2.a-c]. Mivel a delokalizáció növeli a Π -elektronok mozgásához rendelkezésre álló teret, csökkenti a Π -elektronrendszer kinetikus energiáját, ezáltal^{1a} növeli a kötésienergiát [1.c].

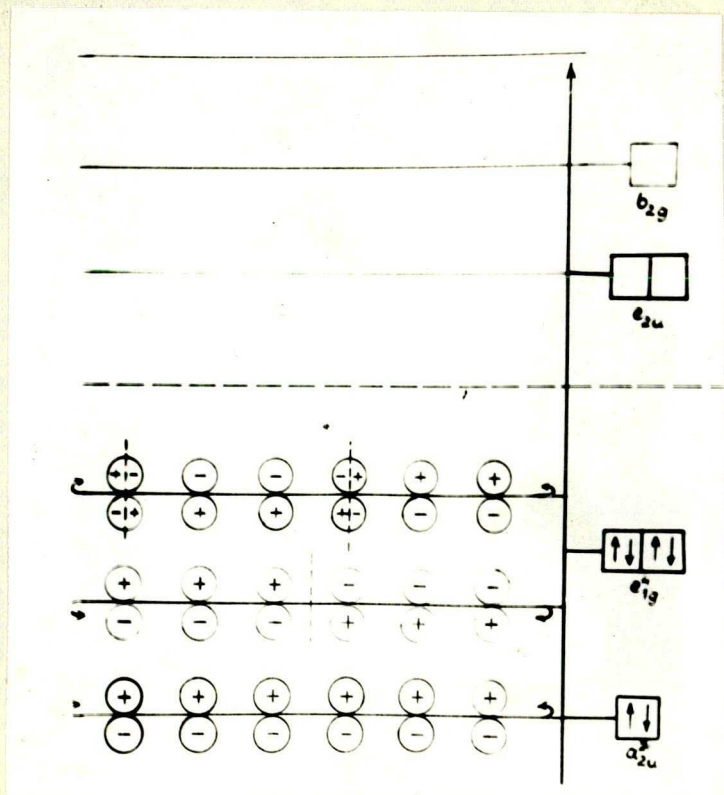
A delokalizáció számos következménye közül az energetikai a legfontosabb. A valódi aromás rendszerek energiája jelentős mértékben (kb. 6 kcal/ Π -elektron) kisebb, mint a megfelelő hipotetikus, nemkonjugált (izolált), többszörös kötést tartalmazó rendszereké. Például a benzolé a hipotetikus ciklo-hexatriénénél.² Ezt a stabilizációenergiát, ami egyben a kötésienergia jelentős növekedését jelenti, delokalizáció-, vagy rezonanciaenergiának nevezik.

Geometrisai szempontból fontos egyrészt a megfelelő Π -átfedések következménye: a planaritás, másrészt az azonos, ill. közel azonos C-C-kötéstávolság (kb. 1,39-1,40 Å).

²Kb. 10% különbség adódhat abból, hogy a hipotetikus ciklo-hexatrién energiáját a hexén, a ciklohexén, az etilén vagy egyéb izolált poliolefin adataiból számítjuk.

Ez az egyes és kettős kötések jelentős kompressziójával jön létre. Emellett a gyűrűk kötésszögénél az esetleges feszüléseket is figyelembe kell venni.

A valódi aromás rendszerekre jellemző elektroneloszlás a HÜCKEL-szabállyal adható meg [3.]. Eszerint az aromás stabilitás $(4n+2)\pi$ -elektronyszám esetén jön létre. Pl. a hat π -elektronnal rendelkező benzolhoz hasonló valódi aromás karakterrel rendelkező ciklo-pentadién-anion és a ciklo-hepta-trienilium-(tropilium)kation. Az aromás π -elektronsszextett felhasználásával sikerült az átmenetifém "szendvicskomplex"-ek előállítás [4.a-d]. A HÜCKEL-szabály a valódi aromás rendszerek π -elektronjainak egyszerű MO-LCAO-kezeléséből adódik ki. Eszerint az alapállapot egy egyszeresen elfajult és a valamivel nagyobb energiájú kétszeresen elfajult állapotok teljes betöltésével, lezárt $(a_{2u})^2(e_g)^4$ -konfigurációjú szextett alakul ki:



A valódi aromás rendszerek ultraviola spektruma három jellegzetes sávval rendelkezik: egy 256 mμ körüli B-, un. benzoid-sávval ($\log \epsilon = 2,35$), egy 200 mμ körüli K-primer sávval ($\log \epsilon = 2,65$) és egy 180 mμ körüli E-primer sávval második ($\log \epsilon = 5,0$). Ezek a sávok a szubsztituensek induktív-, mezomer- és hiperkonjugációs hatására a valódi aromás rendszerekre jellemző eltolódást mutatják [5.a-c].

A Π -elektronrendszernek megfelelő gyűrűáram [6.a,b] a mágneses tulajdonságokat egyértelműen befolyásolja. A diamágneses szuszeptibilitáshoz jelentős hozzájárulás, un. exaltáció észlelhető, ha a PASCAL-féle additivitási szabály alapján számítjuk ennek értékét [7.a,b]. Ez a hatás jelentkezik a protonrezonancia-méréseknél is, amennyiben a gyűrűn kívüli protonok árnyékoltsága csökken, a gyűrűn belüli árnyékoltság pedig növekszik (például az annulénéknél) [8.a,b].

A valódi aromás karakter megnyilvánul a kémiai reakciókban mutatkozó viszonylagos renyheségben is. Ez elsősorban az addíciós reakciókban észlelhető, viszonyítva a nyílt láncu, konjugált, telítetlen szénhidrogénekhez. Jellegzetesek az aromás nukleofil szubsztitúciós reakciók, amelyek során a gyűrű megmarad.

A valódi aromás karakterrel merőben szemben álló az antiaromás karakter. Ezen vegyületeknél a hipotetikus, izolált, azaz nemkonjugált, nyílt láncu rendszerekhez képest, negatív, un. destabilizációsenergia származik, a Π -elektronok közötti jelentős mértékű taszításból. Ezt nem kompen-

zálja a pozitív töltésű gyűrűváz és a Π -elektronrendszer közötti elektrosztatikus vonzóenergia. Emiatt ezek a rendszerek egyáltalán nem állíthatók elő stabilis alakban, hanem csak reakcióközi termékként vagy fémkomplexek formájában mutathatók ki. Például a ciklo-butadién, ennek tetra-metil-származéka vagy a planáris ciklo-oktatetraén, valamint a ciklo-propenát-anion és a ciklo-hepta-trienil-anion.

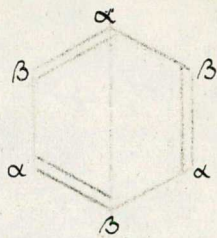
Azok a gyűrűs telítetlen, a HÜCKEL-szabályt ki nem elégítő $2n$ Π -elektront tartalmazó rendszerek, melyek delokalizációenergiája ugyan pozitív, de mégis lényegesen kisebb a valódi aromás rendszerekénél, az ún. pszeudoaromás rendszerek. Ezek inkább a nyílt láncu, konjugált, telítetlen kötéssel rendelkező rendszerekhez állnak közelebb, de gyűrű karakterűek. Ilyenek a pentalén, heptalén, benzo-dipentadién, a kád formájú ciklo-oktatetraén. A pszeudoaromás vegyületek CRAIG szerint szimmetria alapon is definiálhatók [9.a-c]. Ezeknél a Π -elektronrendszer hullámfüggvénye alapállapotban - szemben a valódi aromás rendszerekkel - nemszimmetrikus. Ennek megállapítására CRAIG a következő tapasztalati szabályt adta meg: a Π -elektronrendszer alapállapotú hullámfüggvénye szimmetrikus, ha a szimmetriakarakter $\chi = +1$, nemszimmetrikus ha $\chi = -1$. A szimmetriakarakter $\chi = (-1)^{p+q}$ összefüggéssel adható meg, ahol p a kétértékű forgástengely (C_2) hatására kicserélődő Π -elektroncentrumok száma, q a kicserélendő spinszimbólumok száma, melyekkel a C_2 -szimmetriaművelettel nyert alakból visszaállítjuk az eredetit.

A CRAIG-féle pseudoaromás szimmetria-definíció azonban már a szerves vegyületek körében sem bizonyult egyértelműnek [9.d], másrészt a szervetlen vegyületekre egyáltalán nem alkalmazható, mivel az atomok, illetve atompályák közötti különbséget nem tartalmazza.

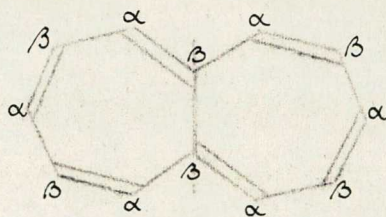
További jellemzői a pseudoaromás rendszereknek az alternáló kötéstávolság, a gyűrűváz merevsége és a nagyobb kémiai reakcióképesség. A térbeli feszülés megszüntetésére rendszerint nemplanáris képződmény jön létre, ami miatt csökken a delokalizációenergia.

Meg kell jegyeznünk, hogy a valódi aromás rendszereknek a pseudoaromás rendszerektől történő elkülönítése csak több fizikai állandó és a kémiai tulajdonságok együttes vizsgálata alapján lehetséges. A valódi aromás rendszerekre jellemző egyetlen tulajdonság kiválasztása esetén ugyanis mindig találhatók eltérően viselkedő vegyületek. Mint minden osztályozásánál, itt is számolnunk kell a határátmeneteket képviselő vegyületekkel, például az annulénéval. A jelenlegi osztályozás alapjául elsősorban a fizikai állandók szolgálnak, szemben a kémiai stabilitáson, illetve reakcióképessegen és a reakciókészségen nyugvó klasszikus osztályozással. A kémiai tulajdonságok kevésbé érzékeny mutatói az aromás jellegnek, ugyanis nemcsak az alapállapotra adnak felvilágosítást, hanem az átmeneti állapottól is erősen befolyásoltak. Ezért - különösen határesetekben - nem használhatók egyértelmű osztályozási kritériumként.

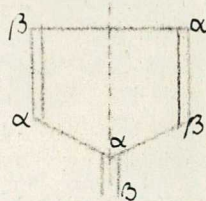
Példa az aromás és pszeudoaromás vegyületekre:



$$\begin{aligned} p &= 2 \\ q &= 0 \\ \chi &= +1 \\ \text{aromás} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} p &= 5 \\ q &= 0 \\ \chi &= -1 \\ \text{pszeudoaromás} \end{aligned}$$

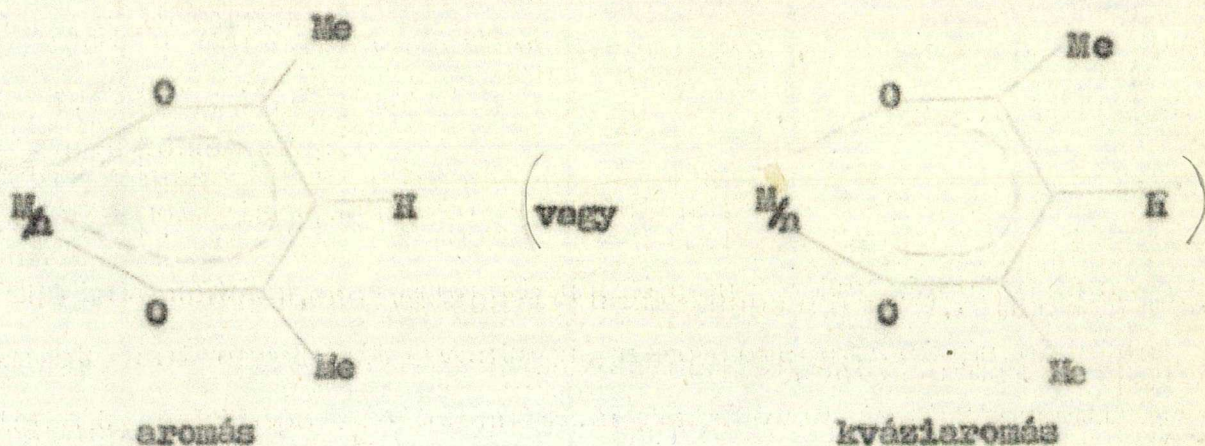


$$\begin{aligned} p &= 2 \\ q &= 2 \\ \chi &= +1 \\ \text{aromás} \end{aligned}$$

Kezdetben valamennyi szénatomot nem tartalmazó gyűrűs telítetlen szervetlen vegyületet is, a klasszikus vegyértékkötési képletek alapján, a pszeudoaromás vegyületek csoportjába sorolták. Így a borazolt "szervetlen benzolnemek" nevezték [10.a-e], de ilyennek tekintették a foszfor-nitrid-kloridot, tri-tiazil-kloridot, a szulfanur-kloridot, a ciklo-szilazánokat stb. A későbbi vizsgálatok kétségesé tették ezen vegyületek pszeudoaromás jellegét, illetve Π -elektronrendszerüknek nagyobb mértékű delokalizáltságát, és előtérbe helyezték a kötések lokalizáltságát. Tekintettel az elméletileg érdekes problémára és arra, hogy a foszfor-nitrid-származékok viszonylag a legkönnyebben előállíthatók [11.a-e], ezeket vettük rendszeres vizsgálat alá. A fenti vegyületcsoport Π -elektronrendszere azzal jellemezhető, hogy létrehozásában p -típusú pályákon kívül, ún. külön d -pályák is részt vesznek.

Külön csoportként kezelik az ún. kváziaromás karakterű vegyületeket [12.a-e], melyekhez a telítetlen fém-kelátok tartoznak. Ezekben a vegyületekben az átmenetifémnek nemcsak a

külső, hanem a belső $d(\pi)$ -pályái is részt vesznek, a ligandumok $p(\pi)$ -, illetve $d(\pi)$ -elektronrendszerével együtt, a telítetlen, gyűrűs konjugáció kialakításában. A kváziaromás rendszer kialakításának bizonyítékai a planaritás, az 1,39 Å-nyi C—C-távolság, az aromás rendszerekre jellemző reakciók [13.a-c] és proton mágneses rezonanciavizsgálatok. Egyes szerzők főleg az ultraviola spektrumvizsgálatok alapján, nem-ciklikus π -elektron konjugációt vesznek fel [14.a-d]. Ilyen komplexek például a fém-acetil-aceton-komplexei:



Összefoglalóan megállapíthatjuk, hogy a valódi aromás rendszerek a nagynértékű delokalizáció és a lezárt $4n+2 \pi$ -elektron molekulapálya konfiguráció révén jól elkülöníthetők a többi csoporttól.

IRODALOM

- 1.a BRESLOW, R.: Chem. Eng. News 43, 90 (1965).
b CRAIG, D. P.: IUPAC Kekulé Symposium, London, 1958. Sept. 20-34 old.
c CRAIG, D. P.: Educ. Chem. 1, 136-143 (1964).
d GINSBURG, D.: Non-Benzenoid Aromatic Compounds. Intersci. Publ., New York, 1959. 1. old.
e DEWAR, M. J. S.: The Electron Theory of Organic Chemistry. Oxford University Press, 1949. 160. old.
f STREITWIESER, A.: Molecular Orbital Theory for Organic Chemistry. Wiley, New York, 1961.
g BAKER, W.: The Development of the Concept of Aromaticity. Perspectives in Organic Chemistry. Ed.: Todd, A. Intersci. Publ., New York, 1956. 28. old.
h BALABAN, A. T.--SIMON, Z.: Rev. Roumaine Chim. 10, 1059 (1965); Tetrahedron 18, 315 (1962).
2.a COULSON, C. A. et al.: Proc. Nat. Acad. Sci. 38, 372-378 (1952).
b COULSON, C. A.: J. Chem. Soc. 1955, 2069-2084.
c HARTMANN, H.: Angew. Chem. (Intern. Ed.) 4, 729-731 (1965).
3. HÜCKEL, E.: Z. Phys. 60, 423 (1930); 70, 204 (1931); 72, 310 (1931); 76, 628 (1932).
4.a SZABÓ Z.: Válogatott fejezetek a modern szervetlen kémiából. Tankönyvkiadó, Budapest, 1959. 352. old.
b WILKINSON, G.--COTTON, F. A.: Cyclopentadienyl and Arene Metal Compounds. Progr. Inorg. Chem. 1, 1 (1959).
c FISCHER, E. O.--FRITZ, H. P.: Compounds of Aromatic Ring Systems and Metals. Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1, 56 (1959).

- d NESZMEJANOV, A. N.: *Mendelejevszkij szjezd. poobscsej i prikladnoj Kimii. VIII. Izv. Akad. Nauk. SSSR, Moskva 1959.*
- 5.a JAFFE, H. H.—ORCHIN, M.: *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy. Wiley, New York, London, 1962.*
- b SÁNDORFY, C.: *Electronic Spectra and Quantum Chemistry. Prentice Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, 1959.*
- c DUNCAN, A. B. F.—MATSEN, F. A.: *Electronic Spectra in the Visible and Ultraviolet. Chemical Applications of Spectroscopy, Intersci. Publ. Inc., New York, London, 1956. 581, 629 old.*
- 6.a POPIE, J. A.: *J. Chem. Phys.* 24, 1111 (1956); 41, 2559 (1964); 42, 1560 (1965).
- b BLVIDGE, J. A.—JACKMAN, L. M.: *J. Chem. Soc.* 1961, 859.
- c DAILLY, B. P.: *J. Chem. Phys.* 41, 2304 (1964).
- 7.a DORFMAN, J. G.: *Diamagnetismus und chemische Bindung. Teubner, Leipzig, 1964.*
- b HABERDITZL, W.: *Über ein neues Diamagnetismus Inkrement System. Sitzungsber. Deutsch. Akad. Wissenschaften zu Berlin, Akademie Verlag, Berlin, 1964.*
- 8.a POPIE, J. A.—SCHNEIDER, W.G.—BERNSTEIN, H. J.: *High-resolution nuclear magnetic resonance. McGraw Hill Book Co. Inc., New York, London, Toronto, 1959.*
- b EMSLEY, J. W.—FEENEY, J.—SUTCLIFFE, L. H.: *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Vol. I.-II. Pergamon Press, Oxford, London, Edinburgh, New York, Paris, London, Frankfurt, 1965., 1966.*
- 9.a CRAIG, D. P.: *J. Chem. Soc.* 1951, 3175-3182.
- d STRKITWIESER, A.: *Molecular orbital hteory for organic Chemists. Wiley and Sons Inc., New York, London, 1961. 294. old.*

- b CRAIG, D. P.: Proc. Roy. Soc. 200A, 390 (1950).
- c COULSON, C. A.—RUSHBROOKE, :Proc. Cambr.Phil. Soc. 36,
193 (1940).
- 10.a WIEBERG, E.—BLOZ, A.: Ber. 73, 209 (1940).
- b STOCK, A.—POHLAND, E.: Ber. 59, 2215 (1926).
- c STOCK, A.—WIEBERG, E.—MARTINI, E.: Ber. 63, 2927 (1930).
- d SHELDON, J. C.—SMITH, B. C.: Quart. Rev. 14, 200 (1960).
- e MELLON, E. K.—LAGOWSKI, J. J.: The Borazine. Adv. Inorg.
Chem. Radiochem. 5, 259 (1963).
- 11.a PADDOCK, N. L.—SHARLE, H. T.: The Phosphonitrilic Halides
and their Derivatives. Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 1,
348 (1959).
- b SHAW, R. A.—FITZSIMMONS, B. W.—SMITH, B. C.: Chem. Rev.
62, 247 (1962).
- c SCHMULBACH, C. D.: Phosphonitrile Polymers. Progr. Inorg.
Chem. 4, 275-379 (1962).
- d PADDOCK, N. L.: Quart. Rev. 18, 168 (1964).
- e LAPPERT, M. F.—LEIGH, G. J.: Development in Inorganic
Polymer Chemistry. Elsevier Publ., Amsterdam, 1962.
- 12.a LLOYD, D. M. G.—MARSHALL, D. R.: Chem. Ind. 1964, 1760-
-1761.
- b MARCHAND, A. P.: Chem. Ind. 1965, 161.
- c CALVIN, M.—WILSON, K. W.: J. Am. Chem. Soc. 67, 2003
(1945).
- 13.a COLLMAN, J. P.: The Chemistry of Quasi-aromatic Metal
Chelates in "Reactions of Co-ordinated Ligands".
Am. Chem. Soc. 1963, 78. old.

- b MARSHALL, R. L.—YOUNG, W. L.III. Chem. and Ind. 1962, 1380
- c SCHRAUZER, G. N.—MAGWEG, V. P.: Nachr. Chem. Techn. 1966 (24) 504.; J. Am. Chem. Soc. 88, 3235, 4876, 5174 (1966).
- 14.a HOLM, R. H.—COTTON, F. H.: J. Am. Chem. Soc. 80, 5658 (1958).
- b SCHWARGZENBACH, G.—LUTZ, K.: Helv. Chim. Acta 23, 1139 (1940).

I.

ELMÉLETI RÉSZ.

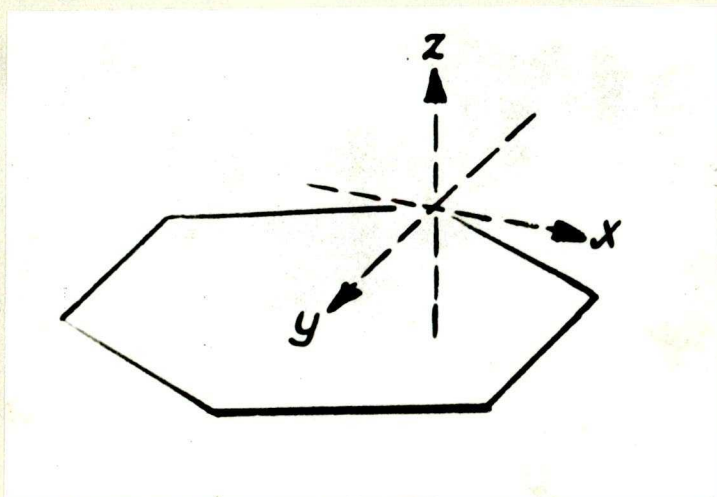
A foszfor-nitrid diszubsztituált származékok elektron- szerkezete

LIEBIG [1.a, b] már 1834-ben előállította az alapvegyületet a foszfor-nitrid-dikloridot, gyűrűs szerkezetét pedig már a múlt század végén STOKES [2.a, b] javasolta, elektronszerkezetének vizsgálatára viszont csak jóval később, az ötvenes évek vége felé került sor. A gyűrűváz röntgen- és elektrondiffrakciós szerkezetének, és a $P=N$ kötéshosszak egyenlőségének tisztázása után [3.a-c] kezdetben feltételezték, hogy ez a benzolhoz hasonló, valódi aromás szerkezetű vegyület. A $p(II)-d(II)$ -elektronrendszerének mélyebb értelmezésével 1957. okt. 21-én az "University College" székfoglaló értekezésében CRAIG professzor foglalkozott [4.].

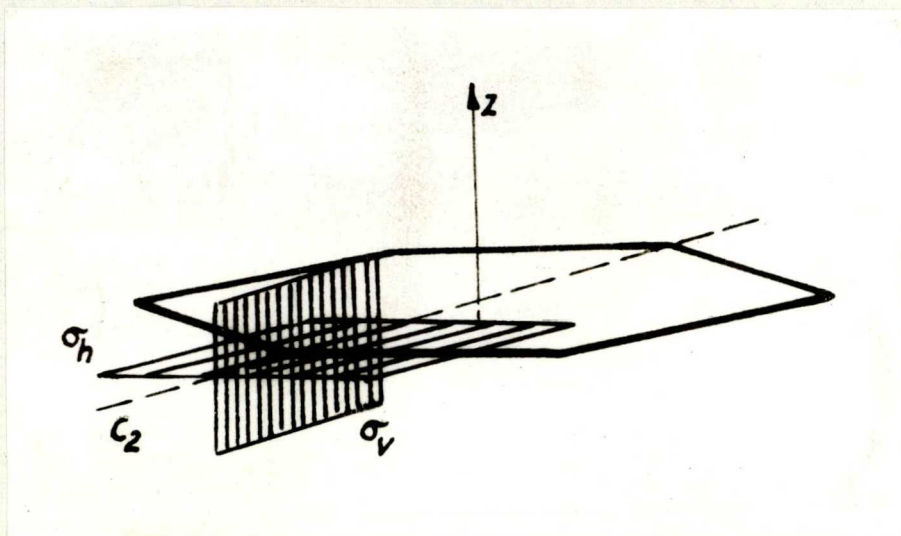
A foszfor- és nitrogénatomokból felépített telítetlen szervetlen rendszerek σ -típusú kötéseinek kialakításában a nitrogénatom sp^2 trigonális hibridpályákat, míg a foszforatom sp^3 tetraéderes hibridpályákat használ. A nitrogénatom két sp^2 -hibridpályája átfed a két szomszédos foszforatom egy-egy sp^3 -hibridpályáival, létrehozva a gyűrű vázát alkotó σ -típusú kötéseket, míg a harmadik sp^2 -hibridpályáját a nitrogénatom magános elektronszármazéka foglalja el. A foszforatom négy sp^3 -pályájából a maradék kettő a foszforhoz kapcsolódó szubsztituensek (foszforonként kettő) p_{σ} -típusú pályáival fed át.

A II-típusú elektronrendszer kialakításában a foszfor-nitrid-származékoknál a nitrogénatom - hasonlóan a szénatomhoz - szintén $2p_z$ -típusú pályával vesz részt, míg a foszforatom V-oxidációállapotának megfelelően, $3d$ -típusú, un. külső d -pályákat kénytelen felhasználni. Ezek a külső d -pályák kötésben csak akkor vehetnek részt, ha a szomszédos atomok viszonylag nagy elektronegativitásának hatására, oly mértékben perturbálják a foszforatomot, hogy jelentős nagyságú ^{az} un. d -pályakontrekció [5.a-d]. Ennek a d -pályakontrakciónak a hatására lecsökken a külső d -pályák energiája, a megfelelő d -elektroneloszlás alakja megváltozik, kompaktabbá válik, kötésre alkalmas lesz (promóció).

Figyelembe véve, hogy a d -pályáknak nemcsak energiája, hanem alakja, szimmetriája és elfajultsága is lényegesen különbözik a p -pályáétól, már abban az esetben is eltérés lép fel, ha a valódi aromás rendszerekhez hasonlóan a II-elektronrendszer létrehozásában csak egyetlen olyan d -pályát veszünk számításba, melynek helyi szimmetriája nem azonos a p_z -pályáéval. Válasszunk a szerkezeti vizsgálatok alapján síknak talált trimer foszfor-nitrid-diklorid vázát az xy-síknak, ahol a következő vázlat szerint



NPN-szögfelezője a gyűrűhöz radiális helyzetű y -tengely, míg az x -tengely a gyűrűhöz viszonyítva érintőleges helyzetben van. Végül a z -tengelyt válasszuk a síkra merőlegesnek. Amint a következő vázlatból megállapítható, a közel tetraédres koordinációju foszforatommak a két gyűrűnitrogén és a két azonos szubsztituens szomszédja miatt, a helyi szimmetriája csak C_{2v}

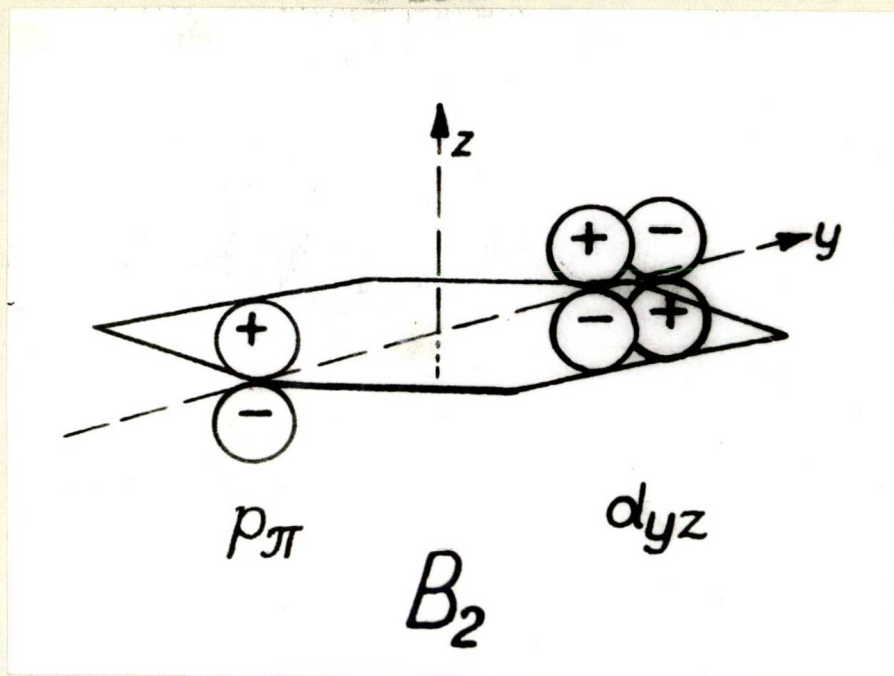


Ebből a C_{2v} szimmetriacsoport karaktertáblázata alapján:

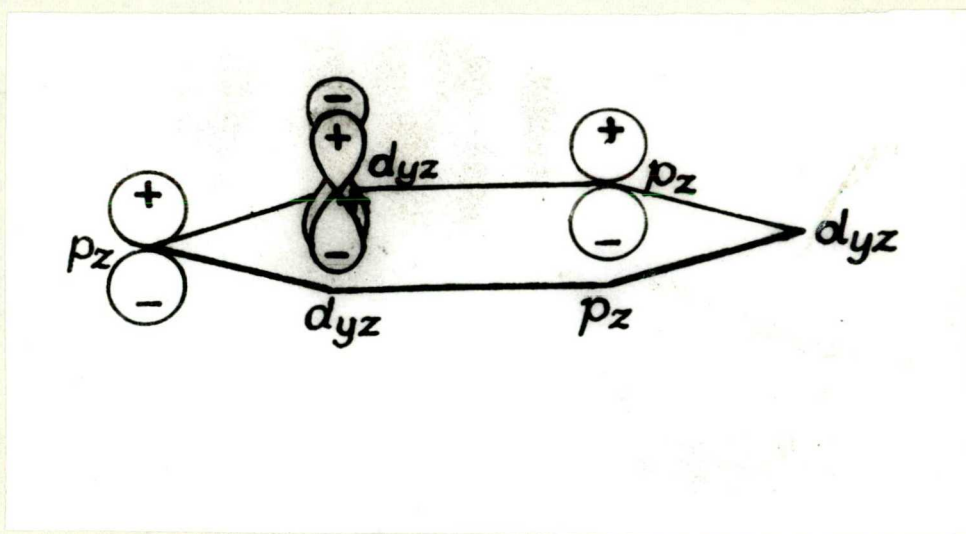
C_{2v}	I	$C_2(y)$	$\sigma_v(\sigma_h)$	$\sigma_v'(yz)$		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

és a következő vázlat segítségével megállapítható, hogy

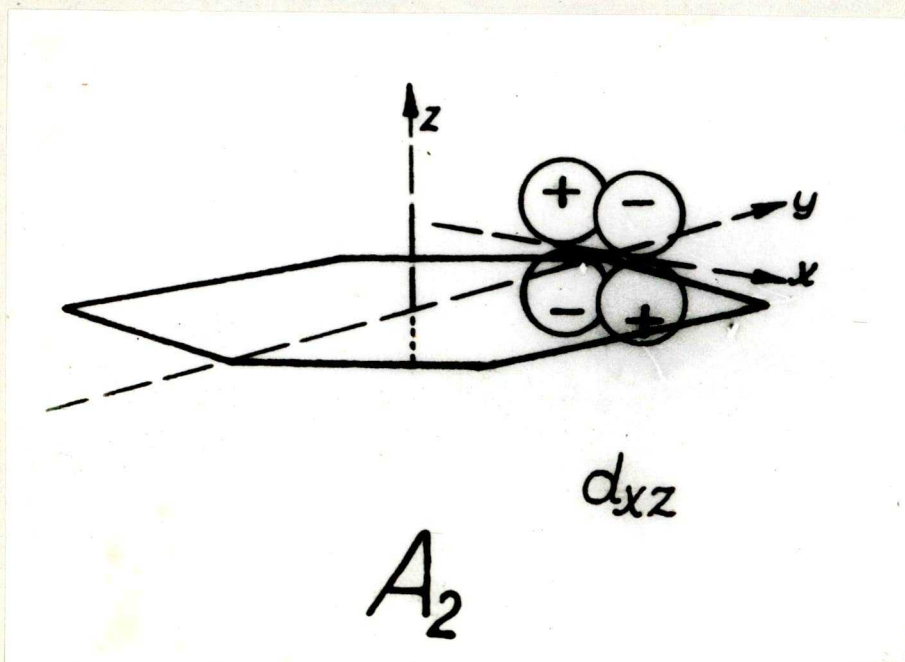
A C_{2v} lokális szimmetriacsoport és a D_{6h} , ill. D_{3h} gyűrűs rendszer közötti összefüggést a következő tengelytranszformációkkal adhatjuk meg: $x \rightarrow x$, $y \rightarrow z$ és $z \rightarrow y$. A lokális szimmetria független a gyűrűk tagszámától, ezért célszerű a használata.



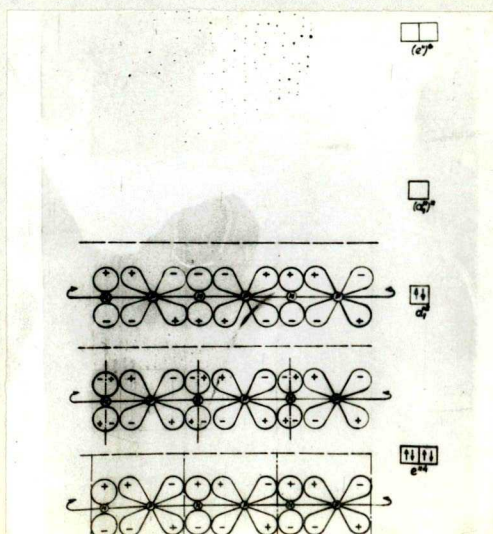
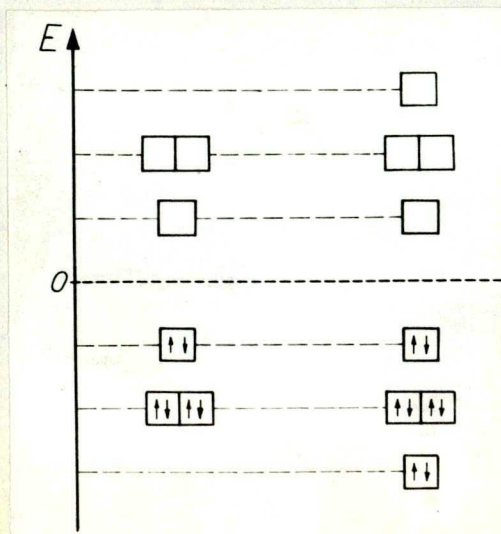
a Π -kötésre alkalmas p_z -pályához hasonló szimmetria típusu a d_{yz} -pálya, és pedig mindkettő B_2 -típusu. Ha csupán ez a pálya venne részt a nitrogén $2p_z$ -pályájával az aromás rendszer kialakításában, akkor a HÜCKEL-szabályt követő többé-kevésbé delokalizált valódi aromás rendszer jönne létre:



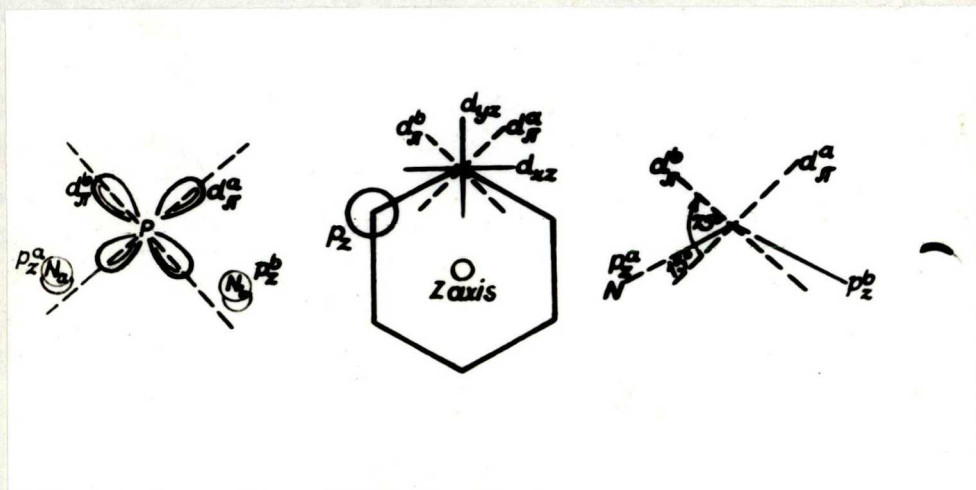
Ha viszont a Π -kötés létesítésére szintén alkalmas d_{xz} -pályát vesszük figyelembe, ennek megfelelő szimmetriatípus az A_2 . Ezt a d_{xz} -pályát kombinálva a p_z -pályával, a következő vázlatnak megfelelő elrendeződés jön létre:



ahol alapállapotban egy kisebb energiájú kétszeresen elfajult $N-P$ -párokat tartalmazó elrendeződés és egy nagyobb energiájú, a nitrogén $2p_z$ -pályáit váltakozva tartalmazó egyszeresen elfajult állapot jön létre. Ennek megfelelően a HÜCKEL-szabály helyett, egy $2n$ -szabállyal leírható Π -elektronrendszer alakul ki:



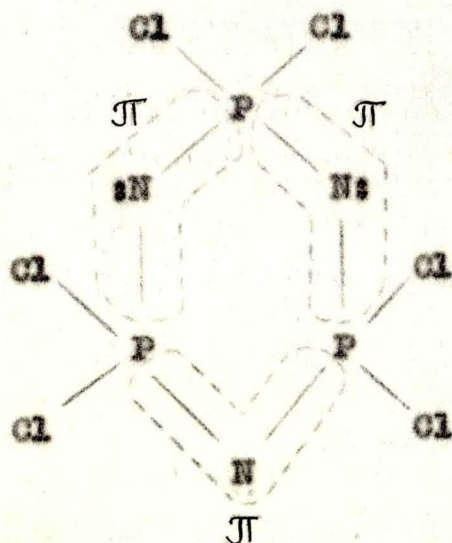
A valóságban természetesen a Π -elektronrendszer kialakításában még szigorúan síkbeli elrendeződés esetén is, a nitrogének p_z -pályáival együtt a d_{yz} - és d_{xz} -t is figyelembe kell venni. Természetesen a két szomszédos nitrogén- és a két szubsztituens atom többé-kevésbé módosítja az eredeti atompályákat (promóció). Kötésben tehát e pályák megfelelő hibridjeivel kell számolni, lásd a következő vázlatot:



Figyelembe kell azonban venni, hogy a szabad atomi d -pályákból kombinált hibrid $d(\Pi)$ -pályák is megtartják ortogonalitásukat.^x Mivel az ortogonális $d(\Pi)$ hibridpályák egyike csak az egyik nitrogén, míg a másik csak a másik nitrogén $2p_z(\Pi)$ -pályájával létesít Π -kötést, ezért a Π -kölesönhatás a gyű-

^xAz ortogonalitás felvétele az atomi, ill. hibridpályák szigorú különválasztásának és elektrosztatikus kölcsönhatásának figyelembevételé miatt szükséges. Ha a szigorú szétválasztást nem tartanánk be, akkor a pályák meg nem engedett keveredése miatt mind a leírásban, mind az energetikai viszonyokban igen igen jelentős hibát követnénk el.

rúben a foszforatomokon megszakad. Ezáltal a következő kép-
letben vázolt PNP- háromcentrumu Π -tipusu elektronrendszer
jön létre:



Ha a foszfor-nitrid-származékok gyűrűvázának nagy-
foku hajlékonysága miatt eltekintünk a szigorú planaritástól
a nitrogénatomok $2p_z$ -pályáival való átfedésnél - a d_{z^2} -pálya
kivételével - valamennyi d -pályát is figyelembe kell venni.
E pályák segítségével a következő két ortogonális hibridpálya
lineárkombinálható:

$$d_{\Pi}^{(a)} = 1/\sqrt{a^2+b^2+c^2+d^2} \{ ad_{yz} + bd_{xz} + cd_{xy} + dd_{x^2-y^2} \},$$

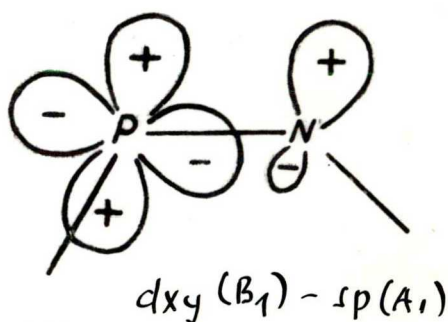
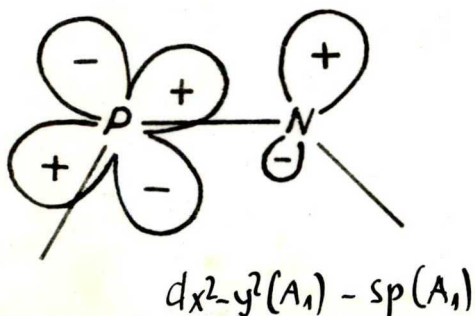
$$d_{\Pi}^{(b)} = 1/\sqrt{a^2+b^2+c^2+d^2} \{ ad_{yz} - bd_{xz} - cd_{xy} - dd_{x^2-y^2} \}.$$

Feltételezve, hogy ezen hibridpályák elektronegativitása kö-
zel azonos, ortogonalitásuk miatt ismét PNP háromcentrumu Π -
elektronrendszer alakul ki. A hibridpályák elektronegativitás-
értékénél a szomszédos gyűrűnitrogének σ -kötésben megnyilván-
uló elektronegativitásán kívül, a gyűrűn kívüli szubsztitu-
ens csoportok σ - és Π -kötésen keresztül érvényesülő befolyá-

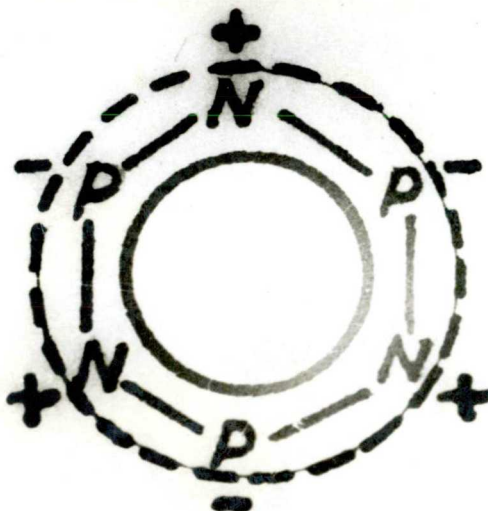
sát, valamint a gyűrűnitrogén magános elektronpárjának a foszforatomok $d(\text{II})$ -pályáiba történő áttöltődését, végül az egész rendszer geometriáját is figyelembe kell venni.

A következőkben a hibridpályák elektronegativitását befolyásoló tényezőket tekintjük át:

A gyűrűben levő nitrogénatomok magános elektronpárjai A_1 -szimmetriatípusúak. Planáris szerkezet esetén az ugyanilyen szimmetriatípusú $d_{x^2-y^2}$ -pályával a következő vázlatnak megfelelően fedhetnének át:



Ezáltal a gyűrűn kívüli, de az egész gyűrűre kiterjedő valódi aromás $p(\text{II})$ - $d(\text{II})$ -kölesönhatás jöhet létre:



Ennek a Π^* -vel jelzett rendszernek követnie kellene a HÜCKEL-szabályt. Azonban a foszfor-nitrid-vegyületeknél ez a szabály nem érvényesül. Így ez az átfedés nem lehet túlságosan nagy mértékű. A $d_{x^2-y^2}$ -pálya ugyanis a gyűrűn kívüli szubsztituensek Π -elektronrendszerével lép kölcsönhatásba, továbbá nemplanáris elrendeződésnél a gyűrű háromcentrumu Π -elektronrendszerében is részt vehet. Ezenkívül a d_{xy} -pálya - planáris elrendeződés mellett - a gyűrű-nitrogénatom magános elektronpárjával is átfedhet, kis mértékben (lásd az átfedési integrál táblázatot)

Átfedés	Kád S_4	Szék C_{2h}	Nyereg D_{2d}	Korona C_{4v}	Sík D_{4h}
$p_{\pi} - d_{xz}$	0,109	0,080	0,113	0,068	0,139
$p_{\pi} - d_{yz}$	0,063	0,046	0,065	0,039	0,080
$p_{\pi} - d_{x^2-y^2}$	0,069	0,097	0,081	0,122	0
$p_{\pi} - d_{xy}$	0,040	0,056	0,047	0,070	0
$sp - d_{xz}$	0,058	0,082	0,068	0,102	0
$sp - d_{yz}$	0,033	0,047	0,039	0,059	0
$sp - d_{x^2-y^2}$	0,147	0,123	0,150	0,112	0,166
$sp - d_{xy}$	0,042	0,056	0,040	0,062	0,012

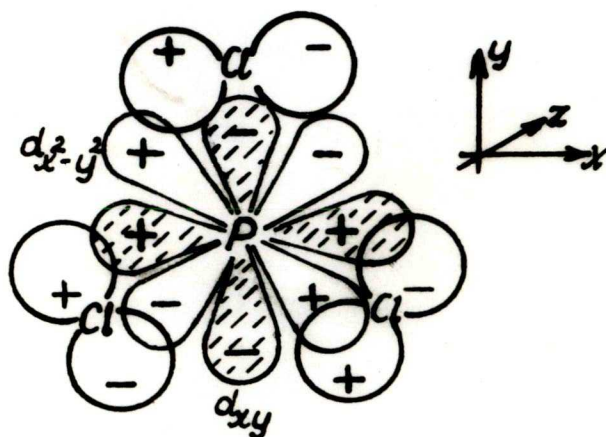
Ez az átfedés - nemplanáris elektronelrendeződés mellett -kevésbé növekedhet és a pálya eltérő B_1 -szimmetriatípusa miatt, a HÜCKEL-szabályt nem követő, az egész rendszerre kiterjedő delokalizáció jönne létre. Ennek következményeképpen a

nitrogén magános elektronpárjának megfelelő elektronsűrűség részben áttölthető a foszforatomokhoz. Ezáltal a PNP-gyűrűsszög az sp^2 -hibridizációnak megfelelő ideális 120° -nál nagyobb lenne. A PNP gyűrűsszöget nemcsak a nitrogén magános elektronpárjának taszítása befolyásolja, hanem a gyűrűbeszártság, a gyűrűtagszám, a konformáció, kötéstávolságok, a többi kötésszög, összefoglalva: a gyűrű geometriája. Amint a következő táblázat szemlélteti, a trimer foszfor-nitrid-dikloridnál a kötésszög ideális: 120° , tehát ebben az esetben a nitrogén elektronpárjánál legfeljebb kismértékű delokalizációval kell számolni. Ezzel szemben a gyűrűs tetramer metil-, dimetil-amin- és klorid-származékoknál a kötésszög 132° körüli, míg a fluorszármazékoknál 147° -ra növekszik. Ez a növekedés azonban nemcsak a nitrogén magános elektronpárjának az áttöltődésével, hanem a fluor nagy elektronegativitása által befolyásolt, a gyűrűvázat alkotó σ -kötések megnövekedett polaritásfokával, valamint a gyűrű geometriájával is kapcsolatban van.

$(NPX_2)_n$ -származékok PNP kötésszöge:

n	Fluorid		Klorid		Bromid	OCH_3		$N(CH_3)_2$		C_6H_5	CH_3
	n=3	n=4	n=3	n=4		n=3	n=4	n=4	n=6	n=3	n=4
(n)	120°	147°	120°	$131,5^\circ$	123°	132°	133°	147°	120°	120°	132°

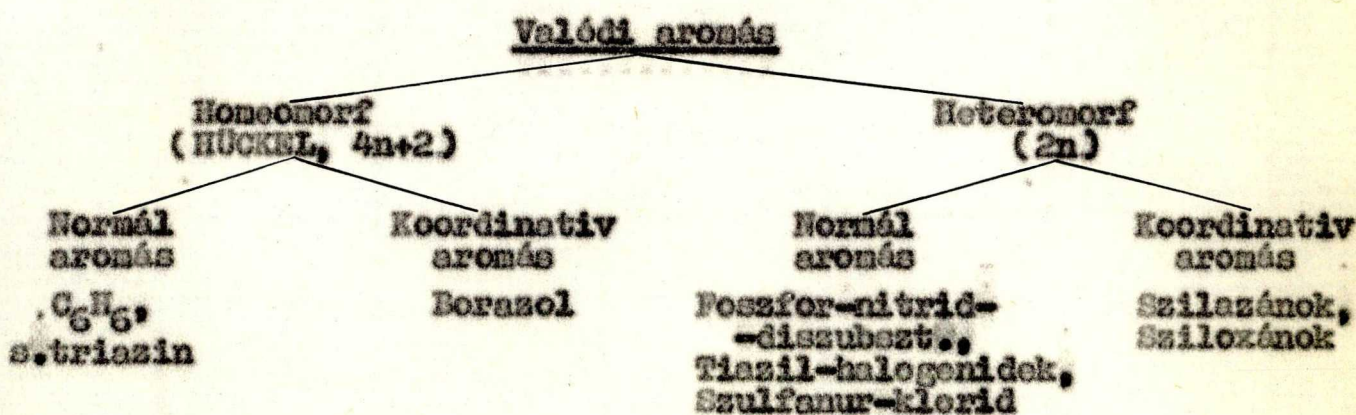
A gyűrűn kívüli, ún. exociklusos szubsztituensek II-típusú kötéseivel a foszforatomok d_{z^2} - és $d_{x^2-y^2}$ -pályái létesítenek különböző mértékű átfedéseket. A d_{xy} -pálya szimmetriák miatt figyelmen kívül hagyható:



A d_{xz} - és d_{yz} -pálya pedig a gyűrű nitrogénatomjainak $2p_x$ -pályáival való átfedése miatt nagyrészt foglalt, tehát az exociklusos II-kötésben gyakorlatilag nem vesz részt. A szubsztituensek II-pályáinak elektronegativitását a szubsztituensek minőségén kívül az egész gyűrűrendszer – főleg a σ -vázon keresztül, induktív hatás folytán – befolyásolja.

CRAIG, PADDOCK és munkatársai [6.a, b] által végzett MO-ICAO-számítások, melyek a különböző d -pályák lényegesen eltérő pályaelektronegativitási értékén alapultak, térbeli okok miatt egyetlen d -pályát, a tangencionális d_{xz} -pályát emelték ki. Ennek következményeként – az előzőekben elmondottak alapján – a HÜCKEL-szabályt nem követő teljes delokalizáció lenne. Szerintük így – szemben a valódi aromás $p(II)-p(II)$ homomorf rendszerekkel – un. heteromorf $p(II)-d(II)$ aromás rendszer kialakulása várható. HÁIDUC szerint mindkét fajta rendszer tovább osztályozható, aszerint, hogy a II-kötés atomonként egy-egy elektron hozzájárulásával jött-e

létre, vagy egyik atom datív kötással elektronpárt küld az akceptor atom felé ("normál", illetve "koordinatív" aromás kötés). De - amint a CRAIG-elmélet alapján láttuk - éppen a foszfor-nitrid-gyűrűnél mindkét eset feltételezhető. E-szerint a gyűrűs, telítetlen, azonos fajta kötésekkel tartalmazó vegyületek a következőképpen osztályozhatók:



DEWAR, LUCKEN és WITHEHEAD [7.a,b] ezzel szemben a d -pályák közel azonos elektronegativitásból kiindulva, több d -pálya részvételével háromcentrumú PNP Π -kötést, ún. Π -szigetek kialakulását vették fel. Ezek között legfeljebb igen gyenge kölcsönhatást tételtek fel.

A két szélső álláspont között a közeledés azáltal történt meg, hogy CRAIG és munkatársai későbbi munkájuk során számításaikat kiterjesztették több d -pálya figyelembevételével a gyűrűs telítetlen rendszerek legvalószínűbb alakjaira (konformáció) és az elektronegativitási, valamint rezonancia- és átfedési paraméterek széles tartományára. Ennek során megállapították, hogy a háromcentrumú sziget Π -elektronmodel a teljes gyűrűs delokalizáció határesetének tekinthető. A $d(\Pi)$ -

-pályák egyenlő, vagy közel egyenlő elektronegativitása esetén tulnyomóan a szigetmodell érvényesül. A $d(II)$ -pályák különböző elektronegativitása mellett csak meglehetősen szűk tartományban jön létre szigetmodell. Ezek a számítások sem vették azonban figyelembe az exociklusos szubsztituensek el nem hanyagolható hatását, az elektronkorrelációkat, SLATER-nél jobban közelítő pályatípusokat. Sajnos ezen lényeges paraméterek tényleges értéke a megfelelő kísérleti adatok hiányában nem becsülhető meg. A következőkben röviden ismertetett és a szerves vegyületek vizsgálatánál jól bevált kísérleti adatok ismerete sem tudta egyértelműen eldönteni a foszfor-nitrid-vegyületek II -elektronrendszerének heteronorf aromás vagy sziget háromcentrumu II -elektronrendszer jellegét.

A ciklikus foszfor-nitrid-polimerek ultraibolya abszorpciós spektruma alapján DEWAR [7.a] és munkatársai azonos értékű 200 μ körüli abszorpciós maximumot vettek figyelembe, és pedig a trimer foszfor-nitrid-dikloridnál $\lambda = 199 \mu$, a tetramernél $\lambda = 203 \mu$ -t, amiből háromcentrumu II -elektronrendszer létezésére következtettek. Azonban e két adat irodalmi forrását nem lehetett megtalálni. A gyűrűs foszfor-nitrid-dikloridokra vonatkozó első, KRAUSE-féle [8.] mérések szerint a trimer, tetramer és a pentamer vegyület abszorpciós sávja ciklohexános oldatban jól megegyezik és maximuma $\lambda = 217$

^aHa nem túlságosan nagyok az elektronegativitási különbségek, mivel ellenkező esetben a nagy elektronegativitási különbség gyakorlatilag csak II -elektronlokalizációt eredményez.

μ -nál ($\epsilon_{\max} \approx 1,8 \cdot 10^3$) van. Ugyanebben a tartományban találtak a gyűrűs trimer és tetramer foszfor-nitrid-diklorid abszorpcióját n-heptánban (BECKMAN DU készülékkel mérve) JURINSZKI és De MAYNE [9.a,b] $\lambda = 214 \mu$ ($\epsilon = 350$) és $\lambda = 213 \mu$ -nál ($\epsilon = 350$).

Hasonló értéket kaptak SVETSHOV és munkatársai [10.] a 1,3-bisz(amino)-1,3,5,5-tetrakisz(dimetil-amino) trimer foszfor-nitridnek (SzF-készülékkel) hexánban mért spektrumánál $\lambda \sim 200 - 210 \mu$ ($\epsilon = 1000$) maximummal. Ezzel szemben D.R. SMITH [11.] nem talált ebben a tartományban sem abszorpciós maximumot, sem jelentős abszorpciót a gyűrűs foszfor-nitrid-dikloridok esetén. Viszont a lineáris foszfor-nitrid-dikloridok szén-tetrakloridos oldatában két maximumot mért $\lambda = 317 \mu$ és $\lambda = 366 \mu$ értéknél. Ezekből arra lehetne következtetni, hogy a CRAIG-féle heteromorf aromás rendszer fellépése miatt nem található a $\lambda = 180 - 400 \mu$ -os tartományban e két sáv. Valóságban - amint a későbbi méréseink is kimutatták - SMITH-nek a gyűrűs vegyületekre vonatkozó mérésein kívül a többi nem bizonyult helytállónak.

CRAIG és munkatársainak [12.] a LONDON-modell alapján végzett mágneses szuszeptibilitási számításai arra az eredményre vezettek, hogy a gyűrű foszforatomjainak $d(II)$ - és nitrogénatomjainak $p(II)$ -pályaelektronegativitás különbségének növekedésével a d_{xz} - és d_{yz} -pályák eltérő nagyságu részvételéből, valamint a gyűrűtagszámból adódó mágneses szuszeptibilitási különbségek jelentősen csökkennek. Az elektronegativitás-különbség értékének növekedésével a modellnek a diamágneses szuszeptibilitása rohamosan csökken

a zérus érték felé. Így a kísérletileg mért diamágneses susceptibilitás mértékéből a gyűrű II-elektronáramának paramágneses hozzájárulása, figyelembe véve a PASCAL-szabály alapján számított értékeket, nem lehetett a kötés jellegére semmiféle felvilágosítást kapni [6.a, 13.].

A 1,1-difluor-3,3,5,5,-tetraklór-trifoszfor-nitrid fluor és foszfor magrezonanciás spektrumában [14.] a spin--spin-csatolási értékek negatív előjeléből csupán arra tudtak következtetést levonni, hogy a gyűrűben vagy többszörös kötéssel vagy aromás jelleggel kell számolni, hosszutávu P-N-P-, valamint P_1-N-P_2 -csatolást véve figyelembe.

WHITEHEAD [15.] Cl^{35} kvadrupólus magrezonanciás frekvenciamérések alapján arra a következtetésre jutott, hogy a ciklikus foszfor-nitrid-dihalogenidek, hasonlóan a nem gyűrűs PCl_3 és $POCl_3$, valamint a $Ph-POCl_2$ -hoz, valószínű háromcentrumu II-típusu kötésekkel rendelkeznek. Azonban ezek a vizsgálatok inkább a P-Cl-kötés ionos karakterére adnak felvilágosítást, melyet főként a kettős kötés jelleg, a hibridállapot és az s -karakter értéke befolyásol, de csak lényegesen kisebb mértékben a gyűrű II-elektronrendszerének aromás vagy nemaromás jellege.

A ciklikus foszfor-nitrid diszubsztituált vegyületek röntgenvizsgálatával megállapított gyűrű P-N-kötéstávolságok azonosnak, illetve néhány század Å-nyi értéken belül közel azonosnak bizonyultak [16.a-m]. Megjegyzésre érdemes, hogy a valódi aromás rendszerek esetén a szubsztituensektől, valamint a kondenzált gyűrűk számától, esetleges heteroatomok minőségétől függően tized Å-nyi nagyságrendű eltérés is lehetséges a gyűrű C-C-kötéstávolság értékében. Ezzel szemben

pseudoaromás vegyületek C—C-kötéstávolságai lényegesen különböző értékek, például a ciklo-oktatetraénben (kád alakú) $1,334 \text{ \AA}$ és $1,462 \text{ \AA}$, ^[17.] a lényegesen különböző kötésrendnek megfelelően. Ezzel szemben a foszfor-nitrid diszubsztituált vegyületeknél talált azonos gyűrűben P—N-kötésrend kizárja azt, hogy a vegyületcsoportot - a többi szervetlen, azonos fajta, gyűrűs, telítetlen kötések tartalmazó vegyületekkel együtt - a pseudoaromás vegyületek csoportjába soroljuk. Az azonos kötésrend viszont nem dönt sem a heteromorf valódi aromás jelleg, sem a háromcentrumú Π -elektronrendszer mellett. A P—N-kötéstávolságok értéke ($1,51 - 1,61 \text{ \AA}$) minden esetre egyértelműen mutat részleges kettős kötés jellegre, ui. $P=N \sim 1,76 \text{ \AA}$, míg $P=N$ $1,5 \text{ \AA}$ számított értékű, valamint mind a gyűrűtagszámtól és konformációtól, mind a gyűrűhöz kapcsolódó szubsztituensektől való függésre. A gyűrű foszforatomjának és a hozzá kapcsolódott szubsztituens atom kötéstávolsága (például $P-N_{\text{szubszt.}} = 1,67 \text{ \AA}$) is el nem hanyagolható kettős kötés jellegre enged következtetni.

A feltehetően trigonális hibridállapotban levő gyűrű-nitrogénatomnál a P—N—P-kötésszög értékét részben a nitrogén magános elektronpárjának lokalizáltsága, illetve delokalizáltsága, részben pedig a gyűrűbezártságon keresztül a gyűrűtagszám, a gyűrűkonformáció, a kötéstávolságok, a foszforhoz kapcsolódó szubsztituensek hatása és a N—P—N-szög befolyásolják. Hasonlóképpen befolyásolt a foszforatomnál kialakult N—P—N-szög is. A gyűrű hajlékonysága igen nagyfokú, szemben a valódi aromás és pseudoaromás rendszerekével. Eből a tényből CRAIG és PADDOCK [6.c] azt a következtetést

vonták le, hogy ezt nehéz összeegyeztetni a DEWAR-féle sziget háromcentrumú II-elektronrendszerrel, mivel a szomszédos szigetek a z-tengely mentén kapcsolódnak össze úgy, hogy a valamennyi atom z-tengelyének párhuzamosnak kell maradni. Azonban a DEWAR-féle modell alapján a II-elektronrendszer könnyű deformálhatósága, valamint a foszforatomokon való megszakadása miatt, sokkal inkább várható a gyűrű könnyű hajlékonysága, mint merevsége.

A termokémiai mérésekből [18.a, b] sajnos egy pontos delokalizációs (rezonancia) energiát levezetni nem lehetett, mivel az egyes összetevő kötések, mint például a gyűrűfoszfor szubsztituens atom kötéseinek, valamint a gyűrűváz C-kötéseinek hozzájárulását termokémiai úton nem lehetett számításba venni. A II-elektron energia nagyságrendje 10 - 6 kcal/mól kötésenként. Annyi azonban az égéshők alapján bizonyos, hogy a tetramer vegyületekben az átlagos P-N-kötésenergia nagyobb, mint a trimerben és ez a gyűrűtagszám növekedtével ha kicsimértékben is (0,5 - 0,6 kcal/kötés), de nő. A szigetmodell alapján, első közelítésben állandó P-N-kötésenergia várható, míg a teljes delokalizációs heteromorf aromás modell alapján fokozatos, jelentős növekedés. A kísérletileg találtak egyikkel sincsenek összhangban. Valószínű, hogy jelentős tényező a változásnál a P-N-P-kötésszög növekvő értéke, mivel így csökken a P-N-kötések közötti taszítás. Megjegyezzük, hogy a N-P-N-kötésszög viszont közel állandó. Természetesen kisebb mértékben számos más tényező befolyásával kellene számolni, mint például: a szubsztituensek elektronegativitása, a gyűrű konformációja.

A trimer foszfor-nitrid-dikloridok és -difluoridok infravörös spektrumából a kötéseerőállandókra vonatkozó számítások igazolták a kötések részben kettős kötés jellegét. A kötések kölcsönhatását leíró erőállandókból kiterjedt delokalizációra következtettek [19.], azonban a számítások durva közelítő jellege miatt a vegyületek elektronrendszerére vonatkozóan megbízható következtetéseket levonni nem lehet.

Végül a kémiai reakciókból, mint szubsztituens cseré [20.], szubsztituációs reakciók [21.] bázicitás [22.a-d], fém-karbonilekkel való reakció [23.] szintén nem lehetett egyértelműen dönteni a kétféle II-elektronmodell között.

Mindezek alapján szükségesnek látszott olyan fizikai módszeren alapuló vizsgálatok elvégzése, amelyek egyértelműen bizonyítják a gyűrűs foszfor-nitrid-vegyületek II-elektronrendszerét.

- 1.a LINDBIG, J.: Ann. 11, 139 (1834).
- b ROSE, H.: Ann. 11, 131 (1834).
- 2.a STOKES, H. N.: Am. Chem. J. 17, 275 (1895); 18, 629 (1896).
- b STOKES, H. N.: Ber. 28, 437 (1895).
- 3.a JANGER, F. M.--BEINLEMA, J.: Proc. Acad. Sci. Amsterdam 35, 756 (1932).
- b BROCKWAY, L. O.--BRIGHT, W. M.: J. Am. Chem. Soc. 65, 1551 (1943).
- c YOST, D. M.--RUSSEL, H.: Systematic Inorganic Chemistry. Oxford University Press, New York, N. Y. 1946. 110. old.
4. CRAIG, D. P.: Chem. Ind. 1958, 3.
- 5.a CRAIG, D. P.--MAGNUSON, E. A.: J. Chem. Soc. 1954, 332; 1956, 4895.
- b CRAIG, D. P.--MAGNUSON, E. A.: J. Chem. Phys. 25, 383, (1956).
- c CRAIG, D. P.--MAGNUSON, E. A.: Rev. Pure. Appl. Chem. 4, 4 (1954).
- d CRAIG, D. P.--MAGNUSON, E. A.: Disc. Faraday Soc. 26, 116 (1958).
- 6.a CRAIG, D. P. et al.: J. Chem. Soc. 1959, 997.
- b CRAIG, D. P. et al.: J. Chem. Soc. 1961, 1376.
- c CRAIG, D. P. et al.: J. Chem. Soc. 1962, 4118.
- d CRAIG, D. P.--PADDOCK, N. L.: Nature 181, 152 (1958).
- e CRAIG, D. P.: Chem. Soc. Spec. Publ. 1958, No. 12, 343. o.

- 7.a DEWAR, M. J. S. et al.: J. Chem. Soc. 1960, 2423.
b DEWAR, M. J. S.: Rev. Mod. Phys. 33, No. 3, 586, 598 (1963).
8. KRAUSE, H. J.: Z. Elektrochem. 59, 1004 (1955).
- 9.a JURINSKI, N. B.—THOMPSON, C. C.—MAINE, P. A. D.: J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 1571 (1965).
b JURINSKI, N. B.—MAINE, P. A. D.: J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 1591 (1965).
10. SVEGSOV, N. H. et al.: Zsur. Obs. Him. 33, 3936 (1963).
11. SMITH, D. B.: Adv. Inorg. Chem. and Radiochem. 1, 351 (1959).
12. CRAIG, D. P. et al.: J. Chem. Soc. 1961, 1376.
13. LONDON, : J. Phys. Radium 8, 397 (1957).
- 14.a HEFFERNAN, M. L.—WHITE, R. F. M.: J. Chem. Soc. 1961, 1382.
b HEATLEY, F.—TODD, S. M.: Chem. Soc. 1966A, 1152.
15. WHITEHEAD, M. A.: Can. J. Chem. 42, 1212 (1964).
- 16.a DOUGILLE, Maryon W.: J. Chem. Soc. 1963, 3211; 1961, 5471.
b JAGODZINSKI, H. et al.: Z. anorg. Chem. 302, 81 (1959).
Z. Kristallographie, 113, 242 (1960).
c McGEACHIN, H. McD—TROMANS, F. R.: J. Chem. Soc. 1961, 4777; Chem. Ind. 1960, 1131.
d WILSON, A.—CARROL, D. F.: Chem. Ind. 1958, 1553; J. Chem. Soc. 1960, 2548.
e HAZEKAMP, R.—MIGCHELSSEN, T.—VOS, A.: Acta Cryst. 15, 539 (1962).

- f De SANTIS, P.—GIGLIO, E.—RIPAMONTI, A.: J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 469 (1962).
- g RIPAMONTI, A.—TOMPA, F.: Ricerca Sci. 29, 1516 (1959).
- h BULLIN, G. J.: Proc. Chem. Soc. 1960, 425; J. Chem. Soc. 1962, 3193.
- i ANSELL, G. B.—BULLIN, G. J.: Chem. Comm. 1965, 493; 1966, 361.
- j MANI, N. V.—AHMED, F.R.—BARNES, W. H.: Acta Cryst. 19, 693 (1965).
- k CORBRIDGE, D. E. C.: Acta Cryst. 6, 104 (1953).
- l WAGNER, A. J.—VOS, A.: Rec. Trav. Chim. 84, 603 (1965).
- m GIGLIO, E.—PULITI, R.: Acta Cryst. 22, 304 (1967).
17. BASTIANSEK, O.—HEDBERG, Z.—HEDBERG, K.: J. Chem. Phys. 27, 1311 (1958).
- 18.a HARTLEY, S. B.—PADDOCK, N. L.—SEARLE, H. T.: J. Chem. Soc. 1961, 430.
- b JACQUES, J. K.—MOLE, M. P.—PADDOCK, N. L.: J. Chem. Soc. 1965, 2112.
19. CHAPMAN, A. C.—CARROLL, D. F.: J. Chem. Soc. 1963, 5005.
20. SOWERBY, D. B.: J. Chem. Soc. 1965, 1396.
21. PADDOCK, N. L.: Quart. Rev. 18 (2) 168 (1964).
- 22.a SHAW, R. A. et al.: Chem. Ind. 1962, 510; 1963, 164; 1961, 1173.
- b AUDRIETH, L. F.—SOWERBY, D. B.: Chem. Ind. 1959, 748; Chem. Ber. 94, 2670 (1961).
- c MOELLER, T.—KOKALIS, S. G.: J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 875 (1963).
- d BODE, H. et al.: Ber. 81, 547 (1948).
23. DYSON, J.—PADDOCK, N. L.: Chem. Comm. 1966, 191.

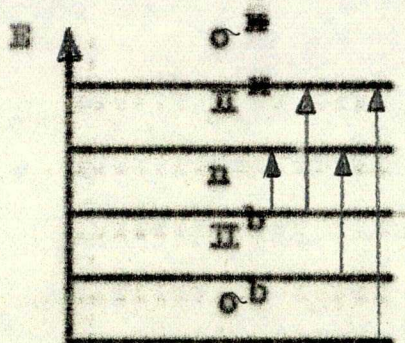
II.

A KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉRTELMEZÉSE:

Az ultraibolya spektrumok

Vizsgálataink célja a foszfor-nitrid-vegyületek elektronszerkezetének felderítése volt. Elsősorban e vegyületek ultraibolya abszorpciós spektrumát vettük fel, mivel egyrészt e vegyületek kivétel nélkül színtelenek, másrészt a várt elektronátmeneteknek megfelelő energiák az ultraibolya tartományba esnek.

Az ultraibolya abszorpciós spektrumokat a következő egyszerű MO-LCAO-séma alapján értelmezhetjük [1.a-d]:



b = bonding = kötő molekulapályák

* = antibonding = lazító molekulapályák

n = magános nem-kötő atompályák.

1. Azoknál a vegyületeknél, ahol nincsenek magános vegyértékelektronok és valamennyi vegyértékelektron egyes kötések létrehozásában vesz részt (mint például a parafinek), csak $\sigma \rightarrow \sigma^*$ átmenettel kell számolni. Természetesen ezen kívül előfordulhatnak olyan átmenetek, amelyek az atomi szín-

képekben találtakhoz hasonlóak, mikor is a σ -típusú kötőelektron a vegyértékhéjnél nagyobb főkvantumszámú atom-pályákra kerül (például metán esetén a $3s$ -atompályára). Ezek az ún. RYDBERG-féle átmenetek^x, melyeknek megfelelő sorozat határértéke a molekula első ionizációpotenciálja. A σ -típusú kötés igen erős és a σ^* -típusú lazító molekulapályák energiája igen nagy, tehát az ezeknek megfelelő átmenetek a távoli ultraibolya tartományba esnek. Például metán: 121,9 mμ, etán: 135,0 mμ, $(CH_3)_3C-CH_2-CH-(CH_3)_2$: 154 mμ. Ezek a sávok kivétel nélkül nagy intenzitásúak^{xx}. Növekvő molekulasúllyal, illetve láncosszal és a lánc elágazás fokával az abszorpció a nagyobb hullámhosszak, a közeli ultraibolya tartomány felé tolódik el, a molekulák ionizációpotenciálja csökken.

2. Ha a molekula magános elektrópárral rendelkezik, az előzőekben említett átmenetek mellett még az $n \rightarrow \sigma^*$, illetve ha π -típusú pályák is vannak, akkor $n \rightarrow \pi^*$ átmenet is fellép^{xxx}. Ezeknek az elektronoknak gerjesztése a la-

^xMULLIKEN szerint $N \rightarrow R$ jelzésű átmenetek, ahol N a molekula normál állapota, R pedig a RYDBERG jelölése.

^{xx}Megjegyezzük, hogy a spektroszkópiában MULLIKEN szerint a $\sigma \rightarrow \sigma^*$ átmenet az $N \rightarrow V$ típusú átmenet egyik esetét képviseli, ahol az N jelöli a molekula normál állapotát, V pedig a vegyérték állapotát. Ez az átmenet tehát megfelel az alapállapotú molekula kötőpályájáról olyan nagyobb energiájú molekulapályákra történő átmenetnek, mely ugyanazon atompályából képződött. Az $N \rightarrow V$ átmenet másik csoportját $\pi \rightarrow \pi^*$ átmenet jelzi, amelyről később lesz szó. (BURAWOY szerint K -sáv.)

^{xxx}Az $n \rightarrow \sigma^*$ átmenetet MULLIKEN [2.] $N \rightarrow 1,3Q$ átmenetként jelöli, ahol az N normál, illetve alapállapotot, míg a Q az első gerjesztett állapotot reprezentálja, míg BURAWOY [3.] a radikál szó után R -sávnak nevezi.

zitó σ^* -pályákra lényegesen kisebb energiát igényel, mint a σ -kötőelektronok gerjesztése, ezáltal az $n \rightarrow \sigma^*$ átmenetnek megfelelő sávok a közeli ultraibolya tartományba esnek. Ilyenek a telített szénhidrogének halogénészarmazékai, a halogénmolekulák, az ammonia és a telített szénhidrogének aminoszármazékai, a víz, az alkoholok és az éterek, lásd a II. 1. táblázatot:

II. 1. táblázat

Vegyület	Ionizáció- energia eV (RYDBERG.)	Abszorpciós sávok	
		$n \rightarrow \sigma^*$	$\pi \rightarrow \sigma^*$
HCl	12,76	2280	2320
CH ₃ Cl	11,46	1725	1610-1540
HBr	11,69	1820 (2760)	
CH ₃ Br	10,73	2040	1800
HI	10,48	2080 (3620)	1780
CH ₃ I	9,67	2577	2100-1500
H ₂ O	12,76	1670	1500
CH ₃ OH	10,95	1830	1500
H ₂ S	10,47	2600	1600-1460
CH ₃ SH	9,70	2780	
NH ₃	10,52	1920	1520
CH ₃ NH ₂	9,41	2130	1730

Ezeknél a vegyületeknél az $n \rightarrow \sigma^*$ átmenetek mellett a

RYDBERG-átmenetek is fellépnek^x. Ha figyelembe vesszük mind a $\sigma \rightarrow \sigma^*$, mind az $n \rightarrow \sigma^*$ átmenet lehetőségét és, hogy ezek további gerjesztéseknél egy-egy RYDBERG-sorozatba mennek át, akkor ezeknél a vegyületeknél két ionizációs határ adódik. A kisebb energiájú felel meg a funkciós csoport magános elektronja gerjesztésének. Így érthető, hogy minél kisebb a második ionizációsenergia, annál nagyobb az $n \rightarrow \sigma^*$ átmenetnek megfelelő abszorpciós maximum hullámhossza (lásd a II. 1. táblázatot). $n \rightarrow \sigma^*$ átmenetnek megfelelő sáv gyengébb intenzitású, mint a később tárgyalásra kerülő $N \rightarrow V$ ($\Pi \rightarrow \Pi^*$) átmenetnek megfelelő konjugált K-sávoké. Az $N \rightarrow {}^3Q$ tiltott átmenetnek megfelelő sávok intenzitása $\varepsilon = 10 - 100$ között van, míg az $N \rightarrow {}^1Q$ átmenet (megengedett) intenzitása $\varepsilon = 100 - 1000$ között van. Gyakorlatban az $n \rightarrow \sigma^*$, illetve az $n \rightarrow \Pi^*$ átmenetnek felismerésében segítséget nyújt az oldószer hatásnak az abszorpciós sáv maximumhelyére és intenzitására gyakorolt hatása. Az oldószerek polaritásának, illetve dielektromos állandójának növekedésével hipszokrom [4.] eltolódás lép fel, az abszorpciós sáv a rövidebb hullámhosszaknál található. Ennek oka az, hogy a molekula magános atomi elektrópárja, illetve párai alapállapotban a polárisabb oldószer molekuláival e-

^xMegjegyezzük, hogy ezekben a gerjesztett állapotokban az atom- és a molekulaállapot közötti megkülönböztetés egyre inkább elveszíti értelmét.

rősebb Van der WAALS-féle kötést, dipólus--dipólus-kölcsönhatást, sőt ha lehetőség nyílik rá hidrogénhidkötést létesítenek, mint a gerjesztés utáni egyetlen magános elektronnal. Egy magános elektron hidrogénhidkötésben nem vehet részt [5.a,b]. Erős hidrogénhidat létesítő oldószerek, például koncentrált savak, hatására a hipszokrom-eltolódás olyan mértékű lehet, hogy az $n \rightarrow \sigma^*$, illetve az $n \rightarrow \pi^*$ átmenetnek megfelelő sáv "eltűnik", azaz a székványos spektrofotométerekkel mérhető hullámhossztartományból kikerül. Az erősebb hidrogénhidkötés hatására sokkal nehezebbé válik a nemkötő atompálya elektrónpárjának elmozdítása a delokalizáltabb σ^* -, illetve π^* -pályára. (Például alifás halogének, alifás aminok spektrumainak oldószer-függése.) Az oldószerek polaritásának, illetve dielektromos állandójának növekedtével nő az $n \rightarrow \sigma^*$, illetve az $n \rightarrow \pi^*$ sávok átmenetének intenzitása. A magános elektrónpár gerjesztési energiáját, valamint ionizációpotenciálját a komponens atomok elektronegativitási értékei szabják meg.

WALSH [6.a,b] megállapította, hogy minél kisebb a funkciós csoport magános elektrónpárjainak gerjesztési munkája, illetve a molekula első ionizációpotenciálja, annál nagyobb a kötés polaritásfoka, annál kisebb a kötést feszítő erőállandó értéke, annál nagyobb a kötéstávolság és annál kisebb a kötésenergia.

Ha az $A-E$ -kötésben A állandó (például hidrogén vagy alkil) és E -t változtatjuk (például klór, bróm, jód), akkor az $n \rightarrow \sigma^*$ gerjesztési energia, illetve ionizáció-

potenciál az elektronegativitási sorrendnek megfelelően ($F > Cl > Br > I$) csökken, illetve az abszorpciós maximum hullámhossza ennek megfelelően nő. Így az fluorvegyületeknél $\lambda_{\max} \sim 150$ mμ, a klórvegyületeknél $\lambda_{\max} 172,5$ mμ, a brómvegyületeknél $\lambda_{\max} 205$ mμ, a jódvegyületeknél $\lambda_{\max} 260$ mμ [7.a-c]. Ezeknél az átmenet egy $n(p_{x,y}) \rightarrow \sigma^*(p_z)$ átmenetnek felel meg, tehát tiltott. A jodidoknál 194 mμ-nál erős ($\epsilon = 7800$), az utóbbiaknál nagyobb intenzitású RYDBERG-féle átmenet lép fel. Abban az esetben, ha a molekula kettő vagy ennél több funkciós atomot tartalmaz (például: metilén-dibromid, bromoform, jodoform, metilén-dijodid, halogénmolekulák stb.), a funkciós csoportok magános elektronpárjainak átfedése és kölcsönhatása folytán ezek a pályák további kisebb, illetve nagyobb energiájú komponensekre hasadnak fel és a hosszabb hullámhosszaknál abszorbeálódnak és így az abszorpciós spektrum további sávokra bomlik (például jodoformnál 232,5, 274, 306, 350 mμ; ezek közül az első kettő a szimmetriatengellyel párhuzamos, a másik kettő pedig a szimmetriatengelyre merőleges átmenetnek felel meg). További hullámhossz- és intenzitásnövekedést észlelünk a halogénmolekulák esetén (F_2 : 284,5 mμ, Cl_2 : 330 mμ, Br_2 : 420 mμ, I_2 : 520 mμ). [8.]. Oxigén funkciós csoport esetén $\lambda_{\max}$ 184 mμ-nál van (például metilalkoholnál), míg kén funkciós csoportnál $\lambda_{\max}$ 230 mμ körül van.

3. Kettős kötéssel, azaz Π -elektronrendszerrel bíró molekuláknál (például: etilén, propilén stb.) $\Pi \rightarrow \Pi^*$

tipusu átmenet^x lép fel. Ezek 160 mu-tól 300 mu-ig terjedő tartományban jelentkeznek. Jellemző rájuk a rendkívül nagy intenzitás, mely tiltott átmenet esetén $\varepsilon = 200 - 1000$ -ig, megengedett átmenet esetén $\varepsilon = 1000 - 100\ 000$ -ig terjed. Oldószer hatására általában ellenkezőleg viselkednek, mint az $n \rightarrow \sigma^*$ sávok, azaz az oldószer polaritásának (dipólusmomentumának) és dielektromos állandójának növekedtével batokrom eltolódás lép fel. Ennek oka az, hogy a gerjesztett állapot polarisabb, mivel a töltések ebben jobban elkülönülnek. Ezt az állapotot a poláris oldószer jobban stabilizálja, erősebb Van der WAALS-féle kötés, dipólus-dipólus-kölcsönhatás jön létre, mint az alapállapottal. Megjegyezzük azonban, hogy fordított eset is létrejöhethet, ha az alapállapot polárisabb, mint a gerjesztett. Ilyenkor az oldószer polaritásának növelésével szintén hipsochrom eltolódás lép fel. Ennél az átmenetnél mind az elektromos, mind az elektronvonzó csoportok batokrom eltolódást hoznak létre.

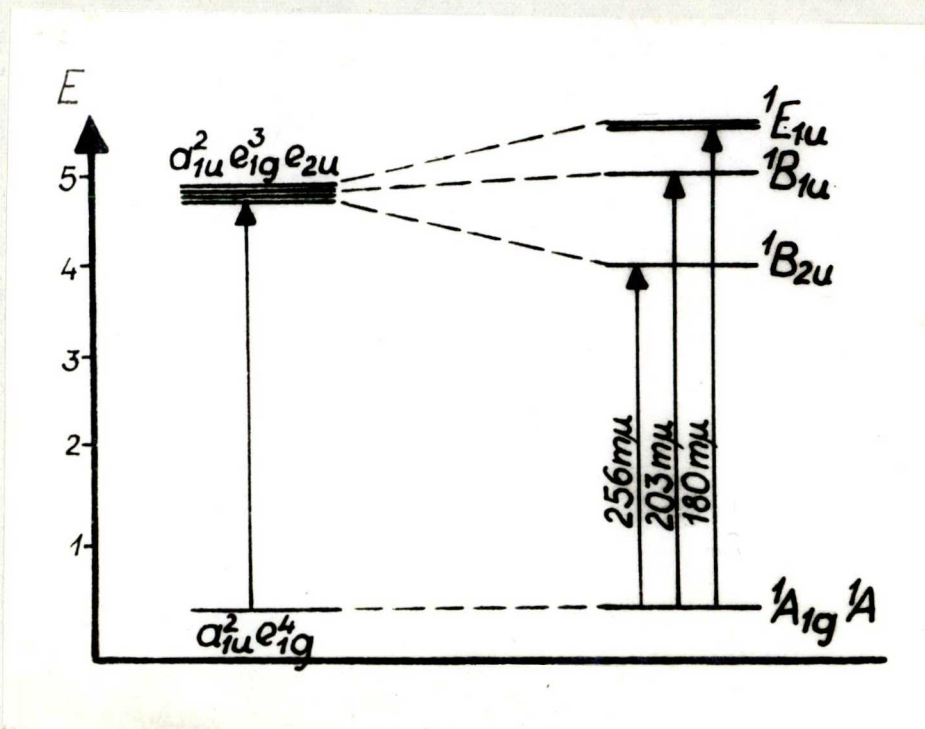
Telítetlen rendszerek szubsztituenseinek hatása ismét az elektronegativitási különbségektől függ, mely az induktív-, mezomer- és hiperkonjugációs-hatáson keresztül érvényesül. Erős induktív elektronszívó hatással rendelkező B-szubsztituens esetén a $\text{>C} = \text{C} \rightarrow \ddot{\text{B}}$ rendszerben

$\text{>C}^{+\delta} = \text{C} \rightarrow \ddot{\text{B}}^{-\delta}$ polarizáció alapján csökken a B magános elekt-

^xA MULLIKEN-féle jelöléssel $N \rightarrow V$ átmenet, BURAWOY szerint K konjugált sáv.

ronpárjának gerjesztési és ionizációmunkája, míg növekszik a kettős kötésé. Azonban a kettős kötésnek megfelelő Π^b és Π^* molekulapályaszintek kb. egyforma mértékben süllyednek, így az induktív-hatás csak elhanyagolható befolyást gyakorol a spektrumra. A mezomer-hatás csökkenti a kettős kötés gerjesztési energiáját és így batokrom eltolódást okoz a spektrumban a szubsztituálatlan (hidrogénatomot tartalmazó) molekulához képest. Ennek oka az, hogy a $\underline{E}$ -szubsztituens magános elektronpárjának energiája közelebb lévő a Π^b -molekulapálya energiaszintjéhez, mint a Π^* -hoz, a kölcsönhatás a $\underline{E}$ magános elektronpárja és a Π^b között nagyobb, mint a Π^* -gal való kölcsönhatás, tehát a Π^b energiája nagyobb mértékben emelkedik, így a $\Pi \rightarrow \Pi^*$ átmenet energiája csökken. Végeredményben a $\underline{E} = \text{OH}, \text{NH}_2, \text{Cl}, \text{SH}$ -szubsztituensek batokrom eltolódást okoznak és az OH -, NH_2 -csoportok hatása nagyobb, mint a Cl -é és a SH -é, mivel energetikai okok miatt a II. periódus elemeinek magános elektronpárjai nagyobb hatást fejtenek ki, mint a III. periódus elemeinek elektronpárjai. Karbonil-, tiokarbonil-, nitro-, azo- stb. -csoportoknál mind az $n \rightarrow \Pi^*$, mind a $\Pi \rightarrow \Pi^*$ átmenet fellép.

4. A telítetlen aromás rendszereknél (benzol, benzolszármazékok stb.) az első primer (BURAWOY-féle $\underline{K}$ -) sávon és a második primer sávon kívül fellép egy benzoid finomszerkezeti, ún. $\underline{E}$ -sáv ($\varepsilon = 250 - 3000$). Az átmeneteket a benzol esetében a következő séma mutatja:



Háromféle szingulett—szingulett-átmenet, illetve sáv jelenik meg:

a/ Hosszu hullámhossznál ($\lambda_{\max} = 256 m\mu$) egy kis intenzitású ($\epsilon = 224$), tiltott átmenetnek megfelelő polarizált, szekunder sáv jelenik meg (más jelöléssel $\underline{B}$ -sáv, mely a $1A_{1g} \rightarrow 1B_{2u}$ átmenetnek^x felel meg.

b/ Rövid hullámhossznál ($\lambda_{\max} 203 m\mu$) egy tiltott, közepes intenzitású ($\epsilon = 4467$), ún. első primer sáv (más jelöléssel $\underline{K}$ -sáv) jelenik meg, amely megfelel a $1A_{1g} \rightarrow 1B_{1u}$ átmenetnek.

c/ A legkisebb hullámhosszu ($\lambda_{\max} = 180 m\mu$) megengedett, nagyintenzitású ($\epsilon = 100\,000$) polarizált második

^xAz állapotok jelzése a benzol szimmetriájának megfelelő D_{6h} -szimmetriacsoport szimmetriatípusainak megfelelően történik.

E primer sáv, az $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_{1u}$ átmenetnek felel meg. Amint a fenti séma mutatja, mindhárom átmenet ugyanazon $a_{1u}^2 e_{1g}^4 \rightarrow \rightarrow a_{1u}^2 e_{1g}^3 e_{2u}$ konfigurációváltozásnak felel meg. A gerjesztett konfigurációban az elektronkölcshatás folytán három állapotra hasad fel, az alapállapotból ezekhez történő szingulett-szingulett-átmenetnek felel meg a három sáv.

A foszfor-nitrid-diszubsztituált származékok ultraibolya spektrumainak áttekintése (I-XII. táblázat) egyértelműen bizonyítja mind az aromás B- (benzoid) sáv, mind az aromás K primer és második primer E sáv hiányát. Ugyanez tapasztalható a többi szervetlen pseudoaromás vegyület, mint a tiazil-klorid [9.], hexametoxi-szilazén [9.], bora-foszfor-nitridek [10.] esetében is a borazol kivételével [11.a-c]. Mérési eredményeink megegyeznek SMITH [12.] a kloridokra és WALSH és munkatársai [13.] a fluoridokra vonatkozó eredményeivel.

Mindezekből valószínűnek látszik, hogy a gyűrűs foszfor-nitrid-diszubsztituált származékok esetén nem számolhatunk valódi aromás gyűrű Π -elektronrendszerrel. Annyi azonban kétségtelen, hogy e vegyületek az átmenetifém-vegyületekkel semmilyen körülmények között sem alkothatnak "szendvics" típusú komplexeket - a kísérleti eredményekkel összhangban [14.] - mivel az átmenetifém-atomok gerjesztési energiái $> \sim 5$ eV ($> = 115$ kcal, ill. 250 mμ) nagyságrendű.

Az általunk megvizsgált diszubsztituált foszfor-nitrid-vegyületek ultraviola spektruma alapján megállapítható, hogy a szubsztituentensek magános, illetve Π -típusú kötésben levő elektronok gerjesztésétől származik. A spektrumok helyzete és intenzitása közelítőleg független n -től, azaz a polimerizációs foktól, tehát az NPY_2 egységek számától,

ahol λ a szubsztituens. A mért, illetve extrapolálható sáv-maximumok intenzitásértéke $\log \epsilon \sim 4$ értékű, ami $II \rightarrow II^{\pi}$ típusu megengedett átmenetre enged következtetni. Ez azt bizonyítja, hogy a szubsztituensek magános elektronpárjai - legalábbis azok, amelyek gerjesztődnek - a foszfor-nitrid-vegyületekben nem tekinthetők magánosoknak, hanem II -típusú kötésben résztvevőknek.

A tárgyalás során célszerű a vegyületek két csoportját megkülönböztetni a szubsztituensek klasszikus szerkezeti képlete, valamint ultraviola spektruma alapján:

1. csak egyes kötések tartalmazó szubsztituensek esetén egy maximum nyerhető, illetve extrapolálható,
2. többszörös kötést is tartalmazó szubsztituensek esetén két maximum lép fel a spektrumban.

Az első csoportba tartozó foszfor-nitrid-dihalogenidek ultraviola spektrumának maximumai egyértelmű függést mutatnak a halogének elektronegativitásától (lásd a II.2. táblázatot).

II.2. táblázat

A foszfor-nitrid-dihalogenidek uv. spektrum adatai [#]			
Vegyület	$\lambda_{\max}$	$\log \epsilon_{\max}$	Irodalom
$P_3N_3P_6$	149,4	$\sim 4,0$	[13.]
$P_4N_4P_8$	147,5	$\sim 4,0$	[13.]
$P_3N_3Cl_6$	($\sim 175,0$)	$\sim 4,0$	[15.]
$P_4N_4Cl_8$	($\sim 172,0$)	$> \sim 4,0$	[15.]
$P_3N_3Cl_5Br$	191,0	3,67	[14.]
$P_3N_3Cl_4Br_2$	194,0	3,9	[14.]
$P_3N_3Cl_2Br_4$	199,0	4,05	[14.]
$P_3N_3Br_6$	202,5	4,29	[14.]
$P_4N_4Br_8$	202,0	4,50	[14.]

[#] A trimer foszfor-nitrid-dikloridok, ill. -tribromidok esetén a LAMBERT-BEER-törvényt érvényesnek találtuk (lásd a 18., ill. 19. ábrát).

Ugyancsak az elektronegativitási-függéssel értelmezhető, hogy a vegyes klór-bróm-származékok esetén a brómatomok számának növekedtével a maximumok helyei a hosszabb hullámhosszak felé, a tiszta brómszármazékok maximuma felé tolódnak el, mivel egyuttal a molekulán belül a klóratomok száma csökken és ez a brómatomok parciális negatív töltésének megnövekedését eredményezi. A brómatomok számának növekedtével azonos moláris koncentráció mellett, az abszorpciós maximumoknál mért intenzitás értéke növekszik. Mivel az abszorpció a maximumok tartományában nagyjából a brómatomokhoz tartozik, nagysága arányos lesz a brómatomok számának növekedésével. Ha a tiszta klorid- és bromidszármazék abszorpciós görbéje alapján számításba vesszük az egy klór-, illetve egy brómatomra jutó moláris extinkciós részt, ekkor az additivitást feltételezve, kb. 10 % relatív pontossággal számíthatók ki a vegyes klór-bróm-származékok moláris extinkciós értékeinek logaritmusai (egy brómatom esetén $\log \epsilon = 3,49$, két brómatom esetén $\log \epsilon = 3,60$, négy brómatom esetén $\log \epsilon = 3,88$ a számított érték).

Ezek az összefüggések azonban csak közel azonos koncentrációknál mérvadók, amint a VI. táblázat mutatja, mivel a koncentráció növekedtével jelentős hosszuhullámu eltolódás észlelhető az ultraviola spektrumban. Ez utóbbi az oldatokban még nempoláros oldószerek alkalmazása esetén is a foszfor-nitid-dihalogenidek jelentős asszociációjára utal, ami a P-N- és P-Y-kötések nagy polaritásfokával értelmezhető. A koncentrált kénsavban felvett kloridok [12.] és bromidok spektruma (VII. és VIII. táblázat) a hidrogénhid-kötés energiájával összemérhető rövidhullámu eltolódást

mutat. Ez azzal értelmezhető, hogy a gyűrű nitrogénjének magános elektronpárja köti meg a protont.

A trimer és tetramer foszfor-nitrid-dihalogenidek ultraviola abszorpciós maximumának helye és intenzitása csak első közelítésben tekinthető egyenlőnek. A pontosabb vizsgálatok azt mutatták, hogy a tetramer gyűrűs vegyületek abszorpciós spektrumának maximumának hullámhossza néhány millimikronnal a rövidebb hullámhossz felé eltolódott, míg az intenzitása megnőtt. A rövidebb hullámhossz felé történő eltolódás a tetramer gyűrűk foszfor-halogén Π -kötések megerősödésével, illetve általában a ^{gyűrű} növekedtével beálló nagyobb stabilitás következménye. Az intenzitásnövekedés pedig a vegyes klór-bróm-halogenidekhez hasonlóan, a spektrumot létrehozó szubsztituens atomok számának növekedtével értelmezhető.

PADDOCK és munkatársai [16.] legújabban tömegspektrográffal meghatározták a ciklikus foszfor-nitrid-difluoridok és -dikloridok ionizációpotenciálját $\pm 0,05$ eV pontossággal. Ennek értékei

$(\text{NPF}_2)_3$	$(\text{NPF}_2)_4$	$(\text{NPF}_2)_5$		
11,64 eV	10,86 eV	11,1 eV		
$(\text{NPCl}_2)_3$	$(\text{NPCl}_2)_4$	$(\text{NPCl}_2)_5$	$(\text{NPCl}_2)_6$	$(\text{NPCl}_2)_7$
10,26 eV	9,80 eV	9,83 eV	9,81 eV	9,80 eV.

Összehasonlításként megjegyezzük, hogy a benzol ionizációpotenciálja 9,24 eV, a ciklooktatetraéné 7,99 eV, a nitrogénatomé 14,550 eV, a nitrogénmolekuláé 15,51 eV, a metil-aminé 9,8 eV, a dimetil-aminé 9,6 eV, a trimetil-aminé 9,4 eV, a foszfor-trikloridé 12,2 eV, a foszforatomé 10,43 eV, a fluorato-

mé 17,422 eV, a tetrafluor-metáné 17,8 eV, a kén-hexafluoridé 19,3 eV. Mindezeket figyelembe véve megállapítható, hogy a foszfor-nitrid-halogenidok ionizációpotenciálja a nitrogénatomok magános elektronpárjának, esetleg az ezek által alkotott Π -kötések elektronjainak ionizációjával értelmezhető. Ezek a Π -elektronok amennyiben a nitrogén magános elektronpárjainak és a foszforatom $d_{x^2-y^2}$ -pályáinak átfedésével jöttek létre, kismértékű HÜCKEL-típusú alternációt mutatnak. Ez az alternáció PADDOCK és munkatársai szerint mutatkozik a foszfor-nitrid-dikloridok ionizációpotenciál-értékeinél, valamint ezek bázicitásának változásánál. A bázicitás változását a következő sor adja vissza:

	$(\text{NPOl}_2)_3$	$(\text{NPOl}_2)_4$	$(\text{NPOl}_2)_5$	$(\text{NPOl}_2)_6$	$(\text{NPOl}_2)_7$	$(\text{NPOl}_2)_8$
Δp_K	0	0,10	0,23	0,08	0,18	0,14

ahol $\Delta p_K = -\log_{10}(K_3/K_n)$, míg K_n a $(\text{PNOl}_2)_n + \text{HCl} \rightarrow (\text{NPOl}_2)_n \text{HCl}$ szén-tetrakloridban lejátszódó reakció egyensúlyi állandója.

Ez is azt bizonyítja, hogy mind az ionizációpotenciál kialakításáért, mind a protonfelvétellel mért bázicitásért a nitrogén magános elektronpárja, illetve ez a Π -kötésrendszerben felelős. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy a hatos gyűrűről a nyolcas gyűrűkre való áttérésnél a PNP-kötésszög 120° -ról kloridnál 132° -ra, míg fluoridoknál 147° -ra nő meg. Ennek folytán várható az ionizációpotenciáljának jelentős lecsökkenése és az ezzel járó bázicitásnövekedés. Ennek oka az, hogy az elektronkorreláció, azaz a magános elektronpár ellentétes spinű elektronjai között taszítás következtében a magános elektronpár stabilitását megszabó főtényező annak a térfogatnak a nagysága, melyre a szomszédos kötések taszítása folytán korlátozva van. Így például HIGUCHI [17.] NO-

-LCAO-SCF-számításai szerint az ammóniamolekula magános elektronpárjainak ionizációpotenciálja igen nagy mértékben függ a HNH-kötésszög nagyságától²². A magános elektronpár donorképessége tehát nő, ha az a térfogat, melyre mozgása korlátozott, csökken. Mivel a további gyűrűnövekedés geometriai adatait nem ismerjük²³, de nyolcasnál nagyobb tagszám: tízes, tizenkettes stb. esetén már lényegesen kisebb a változás, feltételezhető, hogy ha van is kismértékű szerepe a nitrogén magános elektronpárjainak II-típusú delokalizációjának a donorképességre, a PADDOCK-féle feltételezéssel szemben, mind az ionizációpotenciál, mind a bázicitásértékek lefutásában a fő tényező a PNP-kötésszög által korlátozott magános elektronpár tartózkodási tér nagysága. Azonban a II'-típusú delokalizáció mértéke a később tárgyalt infraintenzitások alapján elhanyagolhatónak látszik. Ennek valószínű oka az, hogy a foszfor $d(II)$ -típusú pályáit a háromcentrumú sziget II-kötések, valamint a szubsztituensek II-kötései foglalják le.

Meg kell jegyezni, hogy a feltételezett II'-delo-

²²A magános és a kötő elektronpár energiája eV-ban mint a HNH-szög függvénye:

HNH-szög	90,0°	97,5°	105,0°	112,5°	116,25°
Magános elektronpár	27,16	24,78	22,12	18,51	16,63
Kötőelektronpár	21,49	23,04	24,58	26,75	28,80

²³Egy esettől eltekintve ul. a $[NP(N(CH_3)_2)_2]_6$ tizenkettes gyűrű esetén a PNP-gyűrűszög értéke: 147° [18.]

kalizáció nem HÜCKELI-típusu d_{xy} -sp-kölcsönhatásból származó rész az ionizációpotenciálra és a bázicitásra ellentétes változást adna. Például a hatos gyűrűről a nyolcasra való áttérésnél növekvő magános elektronpár-delokalizáció növelné az ionizációpotenciál értékét és csökkentené a bázicitást. Így csupán a $d_{x^2-y^2}$ -sp-delokalizáció értelmezhető a kísérletileg észlelt HÜCKELI-típusnak megfelelő változásokat?

Megjegyezzük, hogy WALSH és munkatársai [13.] a trimer és tetramer foszfor-nitrid-difluoridoknál a fluor $II \rightarrow II^*$ abszorpciós maximuma (kb. 150 μ) alatt 141 μ -nál minimumot észleltek. Innen egy újabb sáv lépett fel, melynek intenzitása kb. 135 μ -nál már nagyobb volt, mint a 150 μ -nál észlelt maximumé. Az abszorpció tovább nőtt 110 μ -ig, a méréshatárig, úgyhogy újabb minimumot nem észleltek. Feltételezhető, hogy ez az utóbbi sáv a gyűrű nitrogénatomok II^* -elektronjainak gerjesztéséhez tartozik.

A foszfor-nitrid-hexaetoxi- és -metoxi-származékok ultraviola spektrumában a készülék méréshatáráig, kb. 190 μ -ig nem találtunk maximumot. Az intenzitás, a moláris $\log \epsilon = 2,88$ illetve $\log \epsilon = 2,28$ értékig növekedett. Figyelembevéve, hogy a metanol abszorpciós maximuma 183 μ -nál van, $\log \epsilon = 2,7$ értékkel, valószínűnek látszik, hogy a maximum helye a 190 - 180 μ tartományra extrapolálható. A kapott intenzitásértékekből arra következtethetünk, hogy a foszfor-nitrid-oxigén-származékok esetén $n \rightarrow II^*$ átmenettel kell számolni.

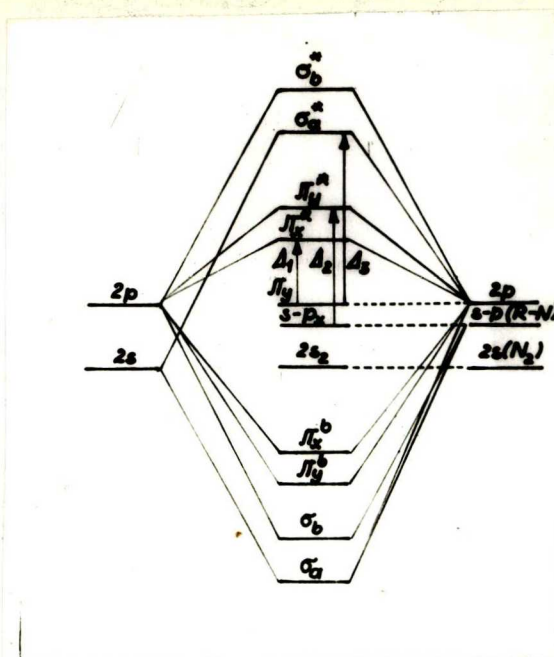


A többszörös kötést tartalmazó szubsztituensek közül az azidok és iso-tiocianátok ultraibolya spektrumát vizsgáltuk meg. CLOSSON és GRAY [19.], valamint THAYER és WEST [20.] részletesen megvizsgálták a szerves azidok, valamint a szénesoportot mint központi atomot tartalmazó $(CH_3)_3NN_3$ általános összetételű azidok ultraibolya abszorpciós spektrumát¹¹:

Vegyület	$\Pi(2p, R-N_1) - \Pi^*(N_1-N_2)$	$\Pi^*(N_1-N_2)$	$\Pi(2p, R-N_1) - \Pi^*(R-N_2-N_3)$	$\Pi^*(R-N_2-N_3)$	$\Pi^*(R-N_2-N_3)$	$\Pi^*(R-N_2-N_3)$
	λ_{max}	ϵ	λ_{max}	ϵ	λ_{max}	ϵ
n-butyl-azid	287,0	25	216,0	540		
c-hexil-azid	287,1	26	216,7	440		
2-klór-etil-azid	283,4	34	214,1	609		
benzil-azid	284,0	közepes				
fenil-azid	283,0	igen erős				
cián-azid	275,0	103	220,0	2157		
azo-imid	264,0		200			
hidratált N_3^-			230	440	188	>10 000
trimetil-metil-azid	288	23	215,5	500		
trimetil-szilil-azid	255,1	19	212,3	260	<180	>10 000
trimetil-germánium-azid	255,1	23	211,9	252	<180	>10 000
dimetil-azido-foszfát	250,0	20	208,0	316		
hexaazido-foszfornitrid	260	20	197,0	10 000		

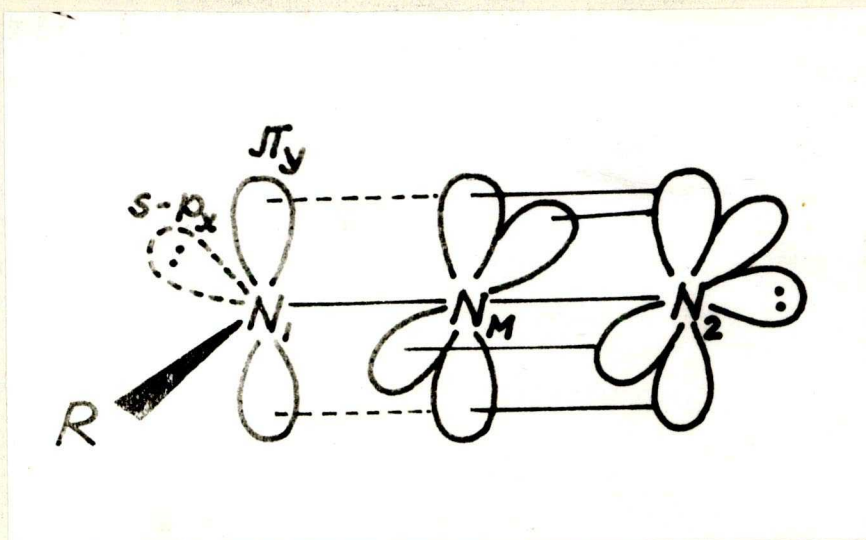
A mérhető ultraibolya abszorpciós tartományban két kis-intenzitású sávot találtak, míg az első méréshatárnál egy nagyintenzitású sáv volt észlelhető. Az MO-LCAO-számítások alapján nyert molekulapálya-energiasorrend:

¹¹CLOSSON és GRAY vizsgálatai szerint a szerves azidok követik a LAMBERT-BEER-törvényt. A poláros kötések tartalmazó szilícium-, germánium- és foszfor-azidok abszorpciós maximuma jelentős koncentrációfüggést mutat.



valamint a becsült energiaszintkülönbségek alapján valószínű, hogy a nagyobb energiájú $\lambda_{\max} = 235 - 200$ m μ -os abszorpció az $sp \rightarrow \pi_y^*$, míg a kisebb energiájú $\lambda_{\max} = 290 - 250$ m μ -os abszorpció a $\pi_y \rightarrow \pi_x^*$, végül a mérési határ szélén jelentkező $\epsilon > 10^4$ intenzitású abszorpció a $\pi_y \rightarrow \sigma^*$ megengedett átmenetnek felel meg. A két kisintenzitású átmenetnek az oldószer dipólusmomentumától történő igen csekély változása alapján megállapították, hogy a kis intenzitás oka nem az átmenet $n \rightarrow \pi^*$ típusa². A kis intenzitás végeredményben azzal lehetett értelmezni, hogy mindkét sávnak a létrejötte, két egymásra merőleges sík közötti átmenettel adható meg. Ezt jól szemlélteti az azidok általános MO-LCAO kötési sémája:

²A π_y -pályának hidrogénhídkötőre alkalmas oldószerrel kötésre nincs lehetősége, viszont az sp_x magános elektronpár alkalmas erre, a kísérleti eredményekkel összhangban.



Az alifás azidok mindkét sávja, a hidrogén helyére elektronegatívabb szubsztituens bevitelével (pl. klór) kis mértékben a rövidebb hullámhosszu tartományba tolódik el. Ennek oka az, hogy az elektronegatívabb szubsztituens induktív hatás folytán csökkenti a szénhez kapcsolódó, az alapállapotban az sp_x - és a p_y -pályákat lokalizáló nitrogén elektronjainak energiáját.

Üres külső d -pályát tartalmazó központi atom, mint például szilícium, germánium hatására mindkét átmenet az induktív hatás alapján várt hosszuhullámu eltolódással ellentétben rövidebb hullámhosszu eltolódást mutat. A nagyobb energiájú átmenetnek megfelelő sáv csak csekély hipszokron-eltolódást mutat, míg a kisebb energiájú sokkal jelentősebb mértékben tolódik el. Ennek az oka az, hogy a központi atom külső d -pályáinak akceptor-hatására, erős, datív $\pi_y \rightarrow d(\pi)$ -kötés jön létre, mely jelentősen csökkenti a π_y -pálya energiáját. Ugyanakkor kisebb mértékben csökken az sp_x -pályák energiája, míg a lazítóké gyakorlatilag elhanyagolható mértékben. [20.]

²⁰U1. a datív $\pi_y \rightarrow d(\pi)$ kötés csökkenti az N_1 -en az elektron-sűrűséget

Megmértük a dietil-azido-foszfát ultraibolya spektrumát (lásd a XI. táblázatot és a 10. és 11. ábrát). A nagyobb energiájú átmenetet, a szilícium és germánium esetén észleltéhez képest, még kisebb hullámhossznál $\lambda_{\max} = 208\text{m}\mu$ -nál ($\varepsilon=316$) jelentkezik, míg a kisebb energiájú átmenet, a koncentrációtól függően töményebb oldatban $265\text{ m}\mu$ -tól higabb oldatban $250\text{ m}\mu$ -ig tolódik el ($\varepsilon=20$). Ez az eltolódás szintén a foszforatomok üres külső d -pályáinak hatásával értelmezhető, melynek akceptor-jellege nagyobb, mint a szilíciumé és a germániumé.

A gyűrűs hexaazido-foszfor-nitrid kisebbenergiájú és kisintenzitású átmenete a koncentrációtól függően, $290\text{m}\mu$ -tól $260\text{m}\mu$ -ig csökken a hígítással. Ez arra mutat, hogy a gyűrűs hexaazido-trimer-foszfor-nitrid elektronrendszere hasonló a dietil-azido-foszfát elektronrendszeréhez, tehát nem aromás. A második átmenet valószínűen összeolvad a mérési határon levő harmadikkal, miáltal $\varepsilon > 10\,000$ érték adódik.

Az alifás izo-tiocianátok [21-23.], valamint a bor-izo-tiocianátok és a borazol-izo-tiocianát [24.] ultraibolya abszorpciós spektruma, amint az a következő táblázatból látható, egy $\lambda_{\max} = 250\text{m}\mu$ ($\log \varepsilon = 3,5 - 2,8$) körüli értéket mutat:

Vegyület	$\pi(\text{II} \rightarrow \text{II}^{\text{II}})$		$\pi(\text{II} \rightarrow \text{II}^{\text{II}})$	
	$\lambda_{\max}$	$\log \varepsilon$	$\lambda_{\max}$	$\log \varepsilon$
metil-izo-tiocianát	192	~ 4	249	3,34
etil-izo-tiocianát			250	2,94
n-butyl-izo-tiocianát			249	3,50
allil-izo-tiocianát			249	3,10
fenil-izo-tiocianát	220	4,38	281	4,12
trimetil-szilil-izo-tiocianát	198	4,83	246	3,09
foszfor-tri-izo-tiocianát	206	4,08	230	3,96
foszfor-oxi-izo-tiocianát	213	4,00	250	3,50
trimer foszfor-nitrid-di-izo-tiocianát	196	5,09	250	3,44
di-n-butoxi-bor-izo-tiocianát			247	2,84
borazol-izo-tiocianát			247,5	2,80

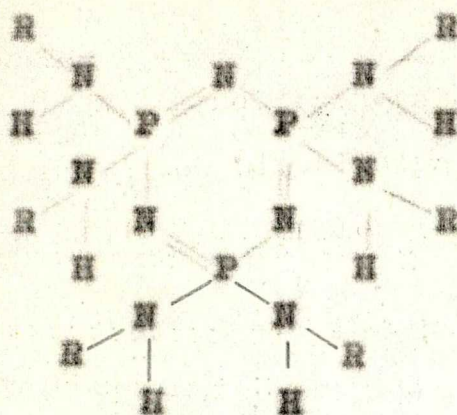
Ez az átmenet összehasonlítva az (R—NH—COS) összetételű n-alkil-mono-tiokarbamátok ultraibolya spektrumával [21.], ahol $\lambda_{\max} = 226 - 232 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,0$) körüli átmenetet találtak, egyértelműen arra mutat, hogy a kénatom $\Pi \rightarrow \Pi^*$ típusú gerjesztéséről van szó, ti. a nitrilek és izo-nitrilek nem abszorbeálnak 770 és 220 m μ között. Ugyanezt a hullámhossz- és intenzitásértéket találtuk meg a külső σ -pályával rendelkező atomot, mint pl. szilícium- és foszforatomot tartalmazó dimetil-szilícium-di-izo-tiocianát, foszfor-tri-izo-tiocianát és foszfor-oxi-izocianát esetén (lásd a 13. és 14. ábrát; a XIV., XIII. táblázatot).

A második sávot $\lambda_{\max} = 200 - 210 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon = 4,0$) közelében találtuk. Figyelembe véve az azidok, amino- és dimetil-amin-vegyületek ultraibolya abszorpciós spektrumát, ez a sáv valószínű a nitrogénen lokalizált elektronok átmenetéhez tartozik, lehetséges azonban, hogy ez azidnál észlelt $sp_x \rightarrow \Pi_y^*$ és $\Pi_y \rightarrow \Pi_x^*$ átmenetekkel analóg két sáv összeadódásáról van szó. Megvizsgáltuk a gyűrűs trimer hexa-izo-tiocianáto-foszfor-nitrid ultraibolya abszorpciós spektrumát (12. ábra, XII. táblázat) és azt találtuk, hogy a kénatom $\Pi \rightarrow \Pi^*$ -típusú átmenetnek megfelelő $\lambda_{\max} = 250 \text{ m}\mu$ ($\log \epsilon \sim 3,44$) volt észlelhető. Ez is azt valószínűsíti, hogy a gyűrűs foszfor-nitrid-di-izo-tiocianát-származék elektronrendszere hasonló a megfelelő nem-gyűrűs foszforatomot tartalmazó izo-tiocianátokhoz. Mindenesetre az aromás izo-tiocianátok [25.], mint pl. a fenil-izo-tiocianát (16. ábra; XV. táblázat) sávjait nem lehetett észlelni. A rövidebb hullámhossznál jelentkező sávot a primer hexa-izo-tiocianáto-foszfor-nitrid esetén 196 m μ -nak ($\log \epsilon = 5,09$) találtuk.

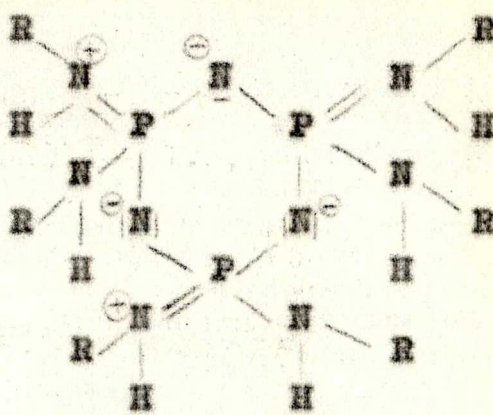
Az infravörös spektrumok

Miután a foszfor-nitrid-származékok ultraibolya abszorpciós spektrumának vizsgálata alapján valószínűvé vált, hogy e vegyületekben - hasonlóan a többi szervetlen telítetlen gyűrűs származékhoz - a gyűrű II-elektronrendszere nem aromás jellegű, célszerűnek látszott ezt a megállapítást az infravörös spektrumok vizsgálatával is alátámasztani. Az infravörös spektrumok alapján egyrészt a gyűrű P=N-kötések, másrészt az azid- és izo-tiocianát-szubsztituensek rezgéseivel tartozó sávok helyének és intenzitásának változását vizsgáltuk meg.

A foszfor-nitrid-gyűrű P=N frekvenciája - amint az a kísérleti részben közölt táblázat értékeiből is látható - a szubsztituenscsoportok elektronegativitásának csökkenésével fokozatosan 1300 cm^{-1} -től 1150 cm^{-1} -ig csökken. E frekvenciák nagysága arányos a gyűrűstabilitással. Így minél nagyobb a szubsztituens elektronegativitása, azaz elektronszívó hatása, annál nagyobb a gyűrű P=N-kötés erőssége, tehát a megfelelő P=N-frekvencia értéke. Eszerint változik a foszfor-nitrid-vegyületek bázicitása is. Minél kisebb a szubsztituens elektronegativitása, annál nagyobb a vegyület bázicitása. Ez is bizonyítja, hogy e vegyületek bázicitását a gyűrű nitrogénatomjainak magános, illetve részben II'-kötésben levő elektronpárja okozza, míg a szubsztituensek ezt csak induktív, illetve mezomer hatásuk folytán módosítják. Például a metil-amino-származékoknál:



I.



II.

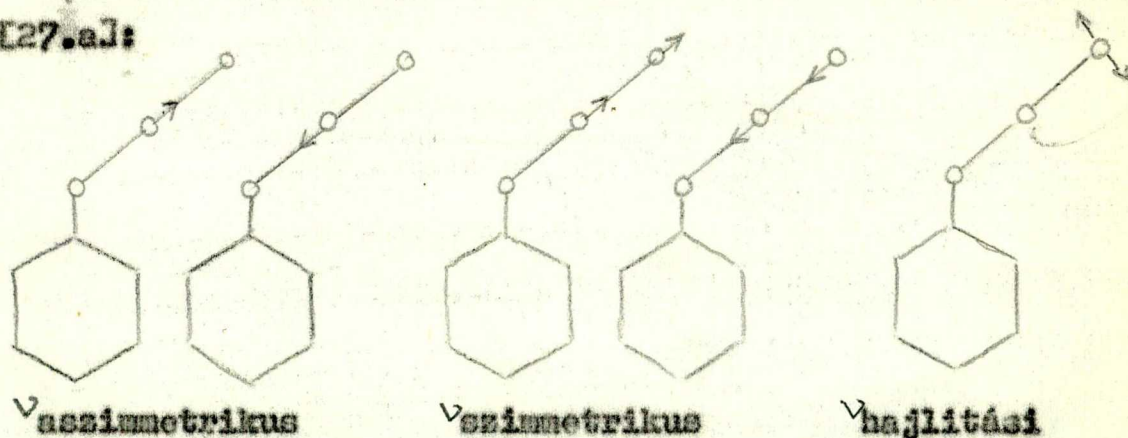
megnö a bázicitás, lecsökken a P—N gyűrűfrekvencia (1175 cm^{-1}). Viszont, ha az alkilcsoport nagysága megnövekszik, vagy két alkilcsoport kapcsolódik a szubsztituens N-atomhoz, mint a dimetil-amino-származékok esetén, akkor térbeli akadályok miatt az I. képlettel leírt viszonyok kerülnek tulsulyba, a P—N frekvencia értéke $1192 - 1195 \text{ cm}^{-1}$ értékre nő, a bázicitás lecsökken. A tetramer foszfor-nitrid-dimetil-amino-származékok röntgenvizsgálata azt mutatta, hogy mindenegyes foszforatomhoz kapcsolódó dimetil-amino-csoport egyike a II. képlettel összhangban, rövidebb P=N-kötést tartalmaz és a gyűrű síkjában van, míg a másik P—N-kötés a térbeli akadály miatt az I. szerkezettel összhangban hosszabb. A gyűrű P—N frekvencia értéke — amint az 57. Old. grafikon szemlélteti — egyértelmű és jelentős összefüggést mutat a szubsztituensek csoport elektronegativitás függvényében [26.].

A gyűrű és a szubsztituenscsoport II-elektronrendszereinek kölcsönhatását olyan csoportok esetében célszerű megvizsgálni, melyeknél jelentős a többszörös kötés mértéke, jellemző infravörös abszorpciós sávjai jól elkülönültek a vegyület többi sávjaitól, végül amelyek bevitele a foszfor-nit-

rid-gyűrűbe könnyen megoldható és jóldefiniált vegyületet eredményeznek. Ilyen csoportnak bizonyult az azido- és az izo-tiocianát-csoport. E csoportokra jellemző sávokat a foszfor-nitrid-származékok, valamint megfelelő nemgyűrűs foszforvegyületek esetén a következő táblázatban foglaltuk össze:

Vegyület	Aszimmetrikus	Szimmetrikus	Hajlítási
Azidsáv	2237-2040(dublett)	1350-1170	900-630
Hexakisz-azido-foszfor-nitrid	2165	1255	800
Di-etoxi-azido-foszfát	2166	1274	840
Izo-tiocianát-sáv	2300-1900	1250-900	900-800
Hexakisz-N-izo-tiocianáto-foszfor-nitrid	1960	1056	892
Foszfor-tri-izo-tiocianát	1940		
Foszfor-oxi-izo-tiocianát	1943		

A megfelelő rezgéseket a következő vázlatok szemléltetik [27.a]:



ahol az aszimmetrikus rezgésnél a három atomot tartalmazó szubsztituens középső atomja rezeg valamelyik másik atom felé, a szimmetrikus rezgésben az utolsó két atom vesz részt, míg a hajlítási rezgésben az utolsó atom szerepel. Ebből következik, hogy a legnagyobb energiájú és egyben legnagyobb intenzitású az aszimmetrikus rezgés, majd a szimmetrikus következik, végül a hajlítási. Az aszimmetrikus sávnál gyakran tapasztalható FERMI-rezonancia alapján dublettfelhasadás.

Mivel az aszimmetrikus rezgéseknek megfelelő sávok a legnagyobb intenzitásúak és a vegyület többi sávjaitól a legjobban elkülönültek, ezért ezek abszolút integrált intenzitását határoztuk meg. Az azidok intenzitását a következő táblázat tartalmazza

Vegyület:	Intenzitás [$10^4 \text{ cm}^{-2} \text{ mol}^{-1} \text{ liter/csoport}$]
Fenil-azid	6,07 ill. 6,46 ^a
2,4,6-tribróm-fenil-azid	6,14
m-nitro-fenil-azid	6,23
Trimetil-azidil-azid	6,20
Di-etoxi-azido-foszfit	5,37
Hexakis-azido-foszfor-nitrid	4,73
Di-etoxi-azido-tiofoszfát	4,64
Metil-azido-szulfát	4,23
n-butil-azid	4,09
c-hexil-azid	4,60
1-hidroxi-2-azido-etán	4,47
Azido-acetsav-etilészter	4,35
Benzil-azid	4,37 ill. 4,54 ^a
Tercier-butil-oxi-karbonil-azid	3,86
Metoxi-karbonil-azid	3,08
Szim.-tetrafluoro-azido-etán	2,35

^aIrodalmi összehasonlító érték [27.b].

Legnagyobb az aromás azidok intenzitásértéke, $6,0-7,0 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2} \text{ mól}^{-1} \cdot \text{liter/csoport}$ [27.b, c]. Ezután következnek az általunk vizsgált külső d -pályákat tartalmazó szilícium-, foszfor- és kénazidok $6,0 - 4,0 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2} \text{ mól}^{-1} \cdot \text{liter/csoport}$ értékkel. Még kisebbek az alifás azidok értékei, különösen ha azok elektronegatívabb szubsztituenst - mint pl. oxigént, klórt, fluórt stb. - tartalmaznak. Az általunk vizsgált trimer hexa-azido-foszfor-nitrid intenzitásértéke kisebb, mint az aromás azidoké és jól beleillik a külső d -pályás központi atomokat tartalmazó azidok sorába. Értéke a két nem gyűrűs foszforsav-azid-származék: a dietil-azido-foszfát és a dietil-azido-tiofoszfát intenzitásértéke közé esik.

Ugyanez a helyzet áll fenn az izo-tiocianátok asszimmetrikus sávintenzitásának értékeinél:

Vegyület	Intenzitás $10^4 \text{ cm}^{-2} \text{ mól}^{-1} \cdot \text{liter/csoport}$
Metil-izo-tiocianát	8,4
Dimetil-szilil-di-izo-tiocianát	13,6
Foszfor-tri-izo-tiocianát	18,3
Foszfor-oxi-izo-tiocianát	17,9
Trimer Hexakis-N-izo-tiocianát-foszfor-nitrid	15,7
Fenil-izo-tiocianát	17,54

A külső d -pályával rendelkező központi atomot tartalmazó izo-tiocianátok szimmetrikus sávintenzitása jóval nagyobb,

mint az alifás izo-tiocianátoké. Az Átalunk vizsgált trim-
mer hexa-izo-tiocianáto-foszfor-nitrid izotiocianát aszim-
metrikus sávjának abszolút infraintenzitása kisebbnek adódott,
mint a foszfor-tri-izo-tiocianáté és a foszfor-oxi-izo-tio-
cianáté, valamint az aromás fenil-rodenidé. Általában pedig
az alifás izo-tiocianátok értéke kb. fele az aromásokénak
[28.a, b].

Az infravörös rezgések abszolút intenzitásai elmó-
lotileg [29.a-c] a rezgés közben fellépő dipólusmomentum-
változásokkal értelmezhetők. Minél jelentősebb az infra-
vörös abszorpcióért felelős szubsztituenscsoport II-elekt-
ronrendszerének kölcsönhatása a molekula maradékrészének
II-elektronrendszereivel, annál nagyobb értékű abszolút
integrált intenzitás várható szubsztituensenként. Ezzel ér-
telmezhető, hogy az alifás azidoknak és izo-tiocianátoknak
kivétel nélkül lényegesen kisebb a szubsztituens aszimmet-
rikus rezgéséhez tartozó sávjának abszolút integrált inten-
zitásértéke. Mivel ez az érték a gyűrűs foszfor-nitrid-
származékok esetén is kisebbnek adódott, mint az aromás
vegyületeké, valamint a megfelelő nem gyűrűs foszforszár-
mazékoké, ismét alátámasztást nyert, hogy a gyűrűs foszfor-
nitrid-származékokban nincs CRAIG-féle heteromorf II-aro-
más rendszer, hanem a DEWAR-féle háromcentrumú PNP II-elekt-
ronrendszerrel kell számolni. Ennek oka végsősoron a szén-
atomok $2p$ -pályáinak a foszforatom $3d$ -pályáitól eltérő szim-
metriatulajdonságaiban rejlik.

Együttal a szubsztituensek aszimmetrikus rezgéseinek infravörös sávintenzitása általánosan alkalmazható módszernek bizonyult a Π -elektrondelekálizáció mértékének megállapítására, mind szerves, mind szervetlen származékok esetén egyaránt.

Kémiai tulajdonságok

A foszfor-nitrid-származékok Π -típusu elektronrendszerére vonatkozó néhány alapvető következtetést a vegyületek kémiai tulajdonságaiból is levonhatunk. Ezek hatóság kiértékelése azonban csak akkor lenne lehetséges, ha a reakciópartnerrel alkotott kritikus komplex szerkezetét is ismernénk. Ennek hiányában csak kiegészítő bizonyítékokként szabad elfogadni a kémiaiakat. Így még inkább csak a fizikai mérőmódszerekre támaszkodhatunk. A kémiai reakciók alapján csupán elektronszerkezetükben lényegesen eltérő tulajdonságú vegyületek különíthetők el megnyugató módon.

A gyűrű Π -típusu elektronrendszerének nem aromás jellegére utal - a spektroszkópiai bizonyítékokon kívül - az a tény is, hogy a foszfor-nitrid-vegyületek átmeneti fémmel alkotott szentvics-típusu komplexe nem állítható elő. Ezenkívül valószínű, hogy a gyűrű Π -típusu elektronrendszere igen nagy energiával kötődik a gyűrűvázhoz, ezért nem képes bekötni az átmenetifém feltöltetlen d -pályáiba. A gyűrű Π -típusu elektronrendszerének ez a nagyfokú kötöttsége inkább értelmezhető egy háromcentrumu Π -

-eloszlással, mint aromás delokalizációval.

A tetramer foszfor-nitrid-diklerid alifás és aromás aminosokkal való reakciója - amint azt magrezonanciás vizsgálatokkal bizonyították - transz-helyzetű diszubsztituált ammonolizishez vezet [30.]. A transz-szubsztitúció csak az egész gyűrűre kiterjedő delokalizált II-típusú elektronrendszer feltételezésével értelmezhető. Valószínűnek látszik, hogy a tetramer gyűrű esetén kismértékben számolni kell a nitrogén sp^2 -hibridpályáján levő magános elektronpárjának a foszforatom $d_{x^2-y^2}$ -pályájába való áttöltődésével, azaz nagyobbfokú II'-delokalizációval. Az így kialakult, az egész foszfor-nitrid-gyűrűre kiterjedő II'-delokalizációval magyarázható a reakcióban tapasztalt transz-hatás.

Preparatív vizsgálatokkal sikerült kimutatni a gyűrű szubsztituenseinek a foszforatommal való exociklusos II-kölcsönhatását is. Halogenolízis esetén geminális helyettesítés, míg ammonolízisnél non-geminális helyettesítés történik²². Ennek oka azzal értelmezhető, hogy a be-kötődő halogénatom elektronegativitásának nagy értéke miatt a foszforatom elektronsűrűségét lecsökkenti, ezért ide a következő halogénatom belépése kedvezőbb, mint olyan foszforatomra, ahol az elektronsűrűség változatlan maradt (geminális helyettesítés). Az ammonolízisnél tapasztalható non-geminális helyettesítés oka, hogy a foszforatomhoz már kapcsolódó aminnitrogén igen erős exociklusos II-kölcsönhatásba kerül a foszforatommal, ezáltal annak elektronsü-

²²A legújabb vizsgálatok szerint az aminocsoport cseréje geminális helyettesítés [35.].

rúságát megnöveli, tehát az újabb nitrogén bekapcsolódását kedvezőtleníti (nem-geminális helyettesítés).

Végül bizonyos következtetéseket lehet levonni a foszfor-nitrid-jód-származék előállítására végzett próbálkozások eddigi negatív eredményeiből is:

Ammonolizises módszerrel nem lehetett előállítani foszfor-nitrid-jód-származékot, mivel a kiindulási vegyületként szükséges foszfor-pentajodid nem ismeretes.

Trimer foszfor-nitrid-dikloridot hoztak össze nátrium-jóddal acetóban. A reakció során jódkiválást észleltek. Ha elég hosszú reakcióidőt alkalmaztak (több hónap), az összes nátrium nátrium-klorid alakjában maradt vissza, míg az esetlegesen képződött trimer foszfor-nitrid-jód-származék jódkiválás közben elbomlott. Ugyanerre az eredményre jutottak akkor is, ha reakcióközegként más oldószert, például kén-dioxidot alkalmaztak [31.]. Véleményünk szerint jód azért nem vihető be a foszfor-nitrid-gyűrűre szubsztitúciós reakcióval, mert a vegyület csak akkor lenne stabilis, ha a foszfor d-pályái bizonyos mértékben kontrahálódnak (például a gyűrűnitrogének és a szubsztituensek erőterében). Ez a d-pályakontrahálódás csupán nagy elektronegativitású szubsztituensek hatására következik be. A jódatom viszont még a nitrogénatomokkal együttesen sem képes kontrahálni a foszfor 3d-pályáit.

Kísérleteink során megpróbáltuk előállítani a di-jód-tetraklór-foszfor-nitrid-származékot. Kiindulásként a bisz-N-dimetil-amino-tetraklór-trimer-foszfor-nitrid-származékot használtuk. Éteres közegben reagáltattuk vízmentes

hidrogén-jodiddal. A reakció során semmi változást nem tapasztaltunk, a bevitt reakciópartnereket változatlanul nyertük vissza. Az a kísérlet azt bizonyítja, hogy a foszforhoz kapcsolódó dimetil-amin-csoport nitrogénjén levő elektronszomszéd igen erős exociklusos π -kölcsonhatásba lép a foszforatommal, elvesztve bázicitását, így nem köti meg a hidrogén-jodidot, ami viszont a szubsztitúciós reakció első lépése lenne. Megjegyezzük, ilyen típusú szubsztitúciós reakciót más foszforszármazék esetén sem lehet lejátszatni hidrogén-jodid alkalmazásával, ha a foszfor V vegyértékű állapotban van [32.]. Abban az esetben, ha a foszfor háromértékű állapotban van, a reakció során kialakul a várt foszfor-jód-kötés [33.a,b]. A reakció általánosan alkalmazható abban az esetben, ha reakciópartnerül hidrogén-jodidnál erősebb hidrogén-halogént alkalmazunk [34.]. A közeljövőben a jódszármazék előállítására egyéb utakat (kénszármazék) próbálunk megvalósítani.

Irodalom

- 1.a MASON, S. F.: Quart. Rev. 15, 287 (1961).
- b WEISSBERGER, A.: Technique of Organic Chemistry. Vol. IX. Intersci. Publ. New York, 1956.
2. MULLIKEN, L. S.: J. Chem. Phys. 8, 234, 382 (1940).
3. BURAWOY, A.: Ber. 63, 3155 (1930); J. Chem. Soc. 1939, 1177; 1941, 20.
4. SCHUTZE, M.: Z. phys. Chem. 9, 109 (1892).
- 5.a KASHA, M.: Disc. Faraday Soc. 9, (1950).; J. Am. Chem. Soc. 85, 2899 (1963); 77, 4462 (1955).
- b MacKCOURL, H.: J. Chem. Phys. 20, 700 (1952).
- 6.a WALSH, A. D.—HENRI, V.: Mem. Vol. 191 (1947-48); Desoev, Liege, 43, 60, 158 (1949).
- b WALSH, A. D.: Trans. Faraday Soc. 41, 35 (1945); 42, 56 (1946); Quart. Rev. 2, 73 (1948).
- 7.a LANDOLT—BÖRNSTEIN: 6. Auflag, 1. Band, 3. Teil.
- b SCHRIEBE, : Z. phys. chem. 2, 397, 37, 33.
- c KIMURA, K.—NAKAMURA, S.: Spectrochim. Acta 17, 166, 184 (1961).
8. STENNENBERG, R. K.—VOGEL, R. C.: J. Am. Chem. Soc. 78, 901 (1956).
9. NEMES GÁBORné doktori disszertáció.
10. SHERIF, F. G.—SCHMULBACH, C. D.: Inorg. Chem. 5, 322 (1966).
- 11.a RECTOR, C. W.—SCHAEFFER, G. W.—PLATT, J. R.: J. Chem. Phys. 17, 460, (1949).

- b KLEVENS, H. B.—SCHAEFFER, G. W.—PLATT, J. R.: J. Chem. Phys. 15, 491, (1949).
- c PLATT, J. R.—SCHAEFFER, G. W.: J. Chem. Phys. 16, 116 (1948).
12. LUND, L. G. et al.: J. Chem. Soc. 1960, 2542.
13. WALSH, A. D. et al.: Chem. and Ind. 1960, 1445.
14. HESZ Á.: Diploma dolgozat. JATE Szervetlen és Analitikai Kémiai Intézet, Szeged, 1964.
15. LAKATOS, B.—HESZ, Á.—HOLLY, S.—HORVÁTH, G.: Naturw. 49, 493 (1962).
16. BRION, C. E.—OLDFIELD, D. J.—PADDOCK, N. L.: Chem. Comm. 1966, 226.
17. HIGUCHI, J.: J. Chem. Phys. 24, 535 (1956).
18. WAGNER, A. J.—VOS, A.: Rec. Trav. Chim. 84, 603 (1965).
19. GLOSSON, W. D.—GRAY, H. B.: J. Am. Chem. Soc. 85, 290 (1963).
20. THAYER, J. S.—WEST, R.: Inorg. Chem. 3, 889 (1964).
21. SVATEK, E.—ZAHRADNIK, R.—KJÆR, A.: Acta Chem. Scand. 13, 442 (1959).
22. KREMAN, R.—RIEHL, R.: Z. phys. Chem. A165, 372 (1933).
23. PESTEMER, M.—LITSCHAUER, B.: Monatsh. 65, 239 (1935).
24. LAPPERT, M. F.—PYSZORA, H.: Proc. Chem. Soc. 1960, 350.
25. RAO, C. N. R. et al.: Current Sci. 27, 474 (1958).
26. HINZE, J.—JAFFÉ, H. H.: J. Am. Chem. Soc. 84, 540 (1962).
- 27.a VARSÁNYI, Gy.—HOLLY, S.—SZATMÁRY, J.: Periodica Polytechnica 2, (4) 211 (1958).
- b SKINKER, J. N.—SZENYAVINA, L. B.: Inst. chim. prirod. Akad. Nauk. SSSR 2113 (1964).

- c TÓTH, G.: Diplomamunka, ELTE Általános és Szervetlen Kémiai Intézete, Budapest, 1966.
- 28.a CALDOW, G. L.—THOMPSON, H. W.: Spectrochim. Acta 13, 212 (1958).
- b KNISELEY, R.N. et al.: Spectrochim. Acta 23A, 109 (1967).
- 29.a STEELE, D.: Quart. Rev. 18, 21 (1964).
- b WHIPPEN, D. H.: Trans. Faraday Soc. 54, 327 (1958).
- c BRAND, J. C. D.—SPEAKMAN, J. C.: Molecular Structure. Arnold Publ., London, 1960.
30. MOELLER, T. H. et al.: J. Am. Chem. Soc. 82, 5616 (1960); Inorg. Chem. 1, 721 (1962); 2, 659 (1963).
31. SHAW, R. A. et al.: Chem. Rev. 62, 254 (1962).
32. CHARLTON, T.—CAVELL, R. G.: Chem. Comm. 20, 763 (1966).
- 33.a PARRY, R. W.—FLEMING, M. A.: Inorg. Chem. 4, 1339 (1965).
- b CAVELL, R. G.: J. Chem. Soc. 1964, 1992.
34. MULLER, A.—HORN, H. G.—GLEMSER, O.: Z. Naturforsch. 20b, 1150 (1965).
35. LEHR, W.: Z. anorg. allg. Chem. 350, 18 (1967).

Összefoglalás

Számos gyűrűs foszfor-nitrid-származékot, valamint szén-, szilícium-, foszfor-azid- és -izo-tiocianát-származékot állítottunk elő. Megvizsgáltuk ezek ultraibolya és infravörös abszorpciós spektrumát. Az azidok és izo-tiocianátok esetében kiszámoltuk az aszimmetrikus azid és -izo-tiocianát rezgésekhez tartozó integrált (abszolút) intenzitásokat.

Az ultraibolya vizsgálatok eredményeként kimutattuk, hogy a gyűrűs foszfor-nitrid- diszubsztituált származékok nem rendelkeznek az aromás rendszerekre jellemző sávokkal, spektrumuk nem a gyűrűvázhoz tartozó II-típusú elektrongerjesztéstől származik, hanem a szubsztituensek megános, illetve II-elektronjainak gerjesztődésétől. Kimutattuk, hogy ezek az elektronok exociklusos II-kötéseket létesítenek a foszfor-nitrid-gyűrű foszforatomjaival, az átmenetek $II \rightarrow II^{**}$ típusúak. Ultraibolya abszorpciós spektrumuk nagyon hasonló a megfelelő nem-gyűrűs foszforszármazékokéhoz. A foszfor-nitrid- diszubsztituált lineáris rendszerek vizsgálata folyamatban van.

A trimer hexakisz-azido-foszfor-nitrid és a trimer hexakisz-izo-tiocianato-foszfor-nitrid esetén kapott integrált (abszolút) sávintenzitások értékeit összehasonlítva a más foszfor-, szilícium-, szén-azidok és

izo-tiocianátok integrált (abszolút) sávintenzitási értékeivel, megállapítottuk, hogy a gyűrűs foszfor-nitrid-rendszerek esetén háromcentrumsú Π -delokalizációval és nem aromás rendszerrel kell számolni. Együttel ez a módszer a Π -elektrondelokalizációk vizsgálatára általánosan alkalmaznak bizonyult.

Megpróbáltuk előállítani a foszfor-nitrid-jód-származékot, azonban kísérleteink ez ideig negatív eredményekhez vezettek.

III.

KISÉRLETI RÉSZ.

Vegyületek előállítása

A foszfor-nitrid-vegyületeket vagy foszfor(V)-halogénidek ammóniával, ill. ammónium-halogenidekkel, vagy a már így nyert alapvegyület - leginkább foszfor-nitrid-diklorid - szubsztitúciós reakciójával állíthatjuk elő [1.].

Az első módszert alkalmazzuk akkor, ha olyan származékokra van szükségünk, amelyek jól definiált, viszonylag könnyen hozzáférhető alapanyagokból szintetizálhatók. A reakció általános sémájaként a következő egyenletek írhatók fel:



ahol $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$

$$n = 1, 2, 3 \dots$$



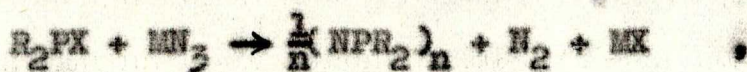
ahol $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$

$\text{Y} = \text{Ph}, \text{alkil}$

$$n = 1, 2, 3 \dots$$

A reakció lejátszatható szilárdfázisban, illetve oldószerben 100 - 200 °C között. Abban az esetben, ha valamelyik komponens folyadék-halmazállapotú (például a foszfor-tribromid), csak az oldószeres eljárás alkalmazható. Az alkalmazott oldószer polaritásfokának, dielektromos állandójának, illetve forráspontjának megválasztásával befolyásolhatjuk a kitermelést, valamint azt, hogy a keletkezett termék milyen százalékos megoszlásban tartalmazza a különböző n tagszámú $(\text{PNX}_2)_n$ összetételű lineáris, illetve gyűrűs homológokat.

Hasonlóan foszfor(III)vegyületekből is előállíthatók a foszfor-nitrid-származékok, azonban ekkor reakciópartnerként valamilyen alkálifém-azidot kell alkalmazni. Ebben az esetben az általános reakcióséma a következő alakban írható fel:



ahol $R = Br, Ph$ vagy CF_3

$X =$ halogén

$M =$ alkálifém.

Ez a reakció minden esetben csak folyadékfázisban megy végbe, oldószerként a feleslegben alkalmazott R_2PX szolgál.

A kivánt foszfor-nitrid-származékhoz alapvegyületként szolgáló foszfor-nitrid-vegyület szubsztitúciós reakciója során is eljuthatunk. A folyamat a következő egyenlettel írható le:



ahol $n = 1, 2, 3 \dots$

$a = 1, 2, 3 \dots 2n$

$X = Cl, Br, -N(CH_3)_2$

$X' =$ fluor, klór, $-CN$, $-SCN$, $-OR$, $-OH$, $-SR$, $-NH_2$,

$-N_3$ stb.

$A = H$, alkálifémek, Ag , $Hg(II)$, $Pb(II)$.

Ennél a reakciótípusnál döntő szerepe van az alkalmazott oldószernek. Lényeges, hogy a reakciópartnerek benne oldódjanak és fennálljon az $AX \ll AX'$ oldékonysági viszony, azaz az AX összetételű vegyületek oldhatatlan, jól szűrhető csapadékként esznek ki a rendszerből.

Reakcióközegként általában csak olyan oldószerek használhatók, amelyek sem a kiindulási anyagokkal, sem a keletkezett reakciótermékekkel kémiai reakcióba nem lépnek.

Polimer foszfor-nitrid-dikloridok $(\text{PNCl}_2)_n$ előállítása

A $(\text{PNCl}_2)_n$ összetételű foszfor-nitrid-dikloridok előállíthatók foszfor-pentaklorid és ammónia [2.a,b], vagy ammónium-klorid közvetlen bombacsőves [2.a,b; 3.a,b], vagy nyitott csőves [4], vagy oldószeres [5.a-d] reakciójával, amely a következő idealizált reakcióegyenlettel írható fel:



Az oldószer lehet monoklór-benzol [5.c], orto-diklór-benzol [5.d] vagy szim-tetraklór-etán [5.a,b]. A kiválasztott oldószeres forráspontjai (132°C , 179°C és 146°C) a reakció optimális hőmérséklet intervallumába esnek, nem reagálnak a reakciópartnerekkel, de a reakció szempontjából szükséges mértékben oldják azokat.

A keletkezett reakciótermék egyaránt tartalmaz gyűrűs foszfor-nitrid-dikloridokat, ahol $n = 3, 4$ és lineáris foszfor-nitrid-dikloridokat, ahol $n \approx 1$.

Gyűrűs foszfor-nitrid-diklorid előállítása [5.c]:

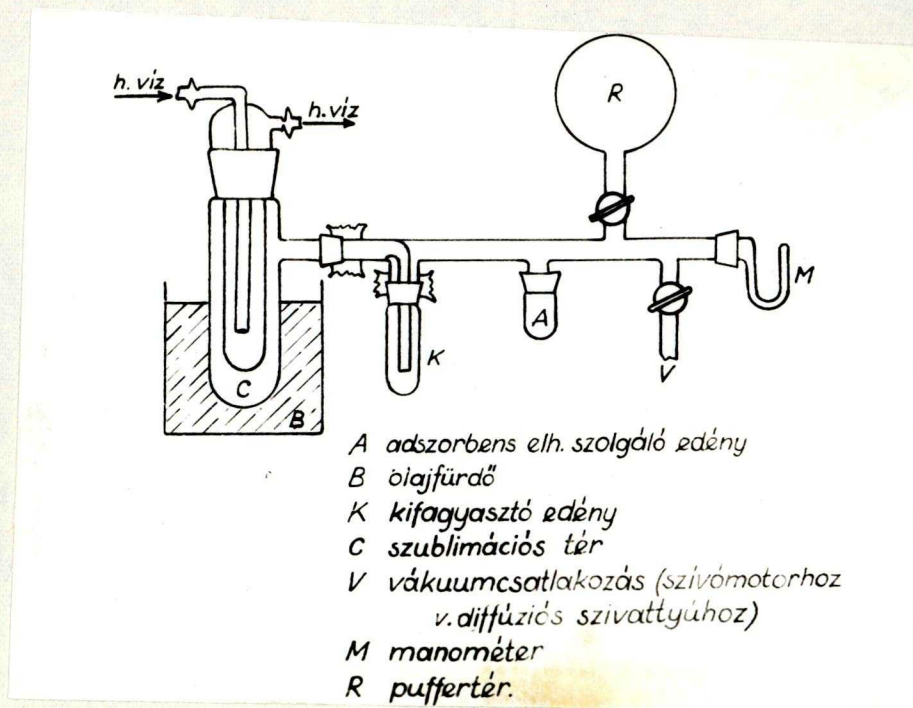
105°C -en szárított, finomra őrölt ammónium-kloridot összekevertünk ugyancsak finoman porított foszfor-pentakloriddal 1,5 : 1 arányban. A keveréket egy háromliteres, kétnyaku lombikba vittük és kb. 1500 ml monoklór-benzolt öntöttünk rá. A reakciókeverék összmenyisége kb. 750 - 800 g. A lombik egyik nyakát elláttuk csiszolatos keverővel, míg a másikra visszafolyós hűtőt helyeztünk. A hűtő tetejére vizmentes kalcium-kloriddal töltött csövet csatlakoztattunk. Megindítottuk a keverést és olajfürdő segítségével a hőmérsékletet $124-127^\circ\text{C}$ -ra állítottuk be. A reakció megindulását a hűtő tetején távozó hidrogén-klorid-fejlődés jelzi. A hidrogén-klorid-fejlődés megszűnése után kb.

30 - 40 óra múlva, az elreagálatlan ammónium-kloridot szűréssel elválasztottuk a meleg oldattól. Az oldószert csökkentett nyomáson desztilláltuk. A visszamaradó termék gyűrűs és lineáris foszfor-nitrid-dikloridból áll. A gyűrűs foszfor-nitrid-dikloridot benzolos extrakcióval különítettük el, mivel a lineáris foszfor-nitrid-dikloridok a láncvégi ioncsoportok miatt, nem oldódnak apoláros oldószerekben, mint például szénhidrogénekben /a molekula szerkezete: $\text{PCl}_4^+(\text{PNCl}_2)_n\text{Cl}^-$ /. Az extraktumot aktív szénnel derítettük, szűrtük és betöményítettük. Az anyagból kiváló szintelen kristályos termék főleg trimér ($n = 3$) és tetramér ($n = 4$) foszfor-nitrid-diklorid keveréke, amely kis mennyiségű magasabb tagszámú gyűrűs homológot is tartalmaz.

A trimér foszfor-nitrid-diklorid és tetramér foszfor-nitrid-diklorid szétválasztása

A reakció során kapott kristályos termék a reakció körülményeitől függően, különböző százalékos megoszlásban tartalmazza a gyűrűs foszfor-nitrid-diklorid homológokat. Ezek szétválasztására fizikai tulajdonságukban mutatkozó eltéréseik adnak alapot /pl. oldékonyság, molekulasúly, tenziókülönbség stb./. A legpraktikusabbnak és célravezetőnek a frakcionált átkristályosítás és a vákuumszublimáció mutatkozott. Ezt a két módszert egymást követően alkalmaztuk. A frakcionált átkristályosítást petroléterben végeztük, mert ebben viszonylag a legnagyobbak az oldékonysági különbségek. A kristályosítás előterméke tetramér foszfor-nitrid-dikloridban volt gazdagabb, mivel ez kb. négyszer rosszabbul oldódik, mint a trimér foszfor-nitrid-diklorid. / $(\text{PNCl}_2)_3$: 27,9 g/100 g petroléter, $(\text{PNCl}_2)_4$: 8,4 g/100 g petroléter/. A kristályosítás végterméke pedig trimér foszfor-nitrid-dikloridban volt gazdagabb, a magasabb tagszámú homológok az

anyagban maradtak vissza. Ezután vákuumban szublimáltuk, amit az ábrán látható készülékben végeztünk el:



Az elegyet először $124^{\circ}\text{C}/10\text{ Hg mm}$ -en szublimáltuk, ekkor a szublimátum nagy része trimer foszfor-nitrid-dikloridból állt, míg a maradék tartalmazta a tetramer foszfor-nitrid-dikloridot, valamint a $n > 4$ származékokat. A maradékot $185^{\circ}\text{C}/10\text{ Hg mm}$ -en tovább szublimálva, a szublimátum nagyrészt tetramer foszfor-nitrid-dikloridot tartalmazott, míg a szublimációs maradék $(\text{PNCl}_2)_n$ $n > 4$ -ből állt.

Ismételt frakcionált átkristályosítással és vákuumszublimációval tiszta trimer, illetve tetramer foszfor-nitrid-dikloridot nyertünk. Ezt infravörös spektroszkópiai vizsgálattal (lásd

* Ez határozta meg a megmaradt anyagokból való derivátumok.

később/ és olvadáspont-méréssel ellenőriztük. A trimer foszfor-nitrid-diklorid olvadáspontja $112,8^{\circ}\text{C}$, mólsúlya 347,688 míg a tetramer foszfor-nitrid-diklorid olvadáspontja $123,5^{\circ}\text{C}$, mólsúlya 463,584.

*18
1964)
mól. -al oldószerként, melyek szublimációval másképp lehet meg!*

A polimer foszfor-nitrid-dibromid (PNBr_2)_n előállítása [6]

A $(\text{PNBr}_2)_n$ összetételű vegyületeket foszfor-tribromid, bróm és ammónium-bromid reakciójával állíthatjuk elő, szimmetrikus tetraklór-etánban vagy szimmetrikus tetrabróm-etánban:



Abban az esetben, ha a reakció hőmérsékletét $115 - 120^{\circ}\text{C}$ között tartjuk, a keletkezett termék nagy részben lineáris foszfor-nitrid-dibromid homológokból áll, míg ciklikus származékokhoz jutunk, ha a hőmérsékletet nem engedjük 130°C alá esni.

Gyűrűs foszfor-nitrid-dibromid előállítása

Finomra őrölt, majd 105°C -on szárított ammónium-bromid 300 g (3,06 mól)-ját egy kétnyaku lombikba helyeztük és 600 ml szimmetrikus tetraklór-etánt öntöttünk rá, amelyet először foszfor-pentoxidról desztilláltunk le. A lombik egyik nyakát visszafolyós hűtővel, a másikat csepegtető tölcserrel láttuk el. A visszafolyós hűtőre vízmentes kalcium-kloriddal töltött csövet helyeztünk. A hőmérsékletet $132-134^{\circ}\text{C}$ -ra emeltük és 14 órás periódus alatt 300 g (1 mól) foszfor-tribromidot és 250 g brómot csepegtettünk hozzá. A keveréket 9 napig tartottuk ezen a hőmérsékleten, amely idő alatt fokozatosan még 100 g brómot adtunk hozzá. A reakció lejátszódása után szűréssel elkülönítettük a reagálatlan szilárd maradékot, a szűrletről az oldószer

csökkentett nyomáson desztilláltuk le. A kapott termékben benzol extrahálással jutottunk a gyűrűs homológok oldatához, amelyből frakcionált átkristályosítással és vákuumszublimációval nyertük a trimer terméket /89,5 g, 39,5 %-os kitermelés/, amelynek 5 %-a tetramer. Ha a hőmérsékletet 142°C -on tartottuk, a kapott termék már 14 % tetramert tartalmazott. A kitermelés tovább növelhető, ha a következőképpen járunk el: ammónium-bromidhoz szimmetrikus tetraklór-etánban óvatosan hozzáadunk foszfor-tribromidot és a bróm kétharmad részét. Ezután a lombik nyakát keverővel, a másikat visszafolyós hűtővel látjuk el, amelyhez vízmentes kalcium-kloriddal töltött csövet illesztünk. Intenzív keverés közben, a következő periódusban emeljük a reakció hőmérsékletét, 145°C -ig:

1 nap $60 - 70^{\circ}\text{C}$ -ig,	5 nap 135°C -ig,
2 nap $70 - 90^{\circ}\text{C}$ -ig,	6-7 nap $135 - 145^{\circ}\text{C}$ -ig,
3 nap $90 - 100^{\circ}\text{C}$ -ig,	7-11 nap 145°C -ig.
4 nap $100 - 110^{\circ}\text{C}$ -ig,	

A második nap után hozzáadjuk a maradék brómot. A reakció során vigyázni kell arra, hogy $110^{\circ}\text{C} - 135^{\circ}\text{C}$ -ig a hőmérsékletet gyorsan emeljük, mert ez a hőmérséklettartomány lineáris termékek keletkezésének kedvez. Kitermelés 58 % /50 % trimer, s 8 % tetramer/ dibromid.

A trimer és tetramer foszfor-nitrid-dibromid szétválasztása

A trimer és tetramer foszfor-nitrid-dibromid szétválasztása is hasonlóan történt, mint a trimer és tetramer foszfor-nitrid-dikloridé, azzal a módosítással, hogy itt a szublimációt trimerre 100°C -on és 0,025 Hg mm nyomáson végeztük. A tiszt-

titás során a kapott foszfor-nitrid-dibromid olvadáspontja 188 °C, mólusulya 614,442, a tetramer foszfor-nitrid-dibromid olvadáspontja 197 °C, mólusulya 819,256.

Pentaklór-monobróm-trifoszfor-nitrid ($P_3N_3Cl_5Br$) elő-
állítása [7.]

Összekevertünk 453,6 g foszfor-pentakloridot /2,16 mól/, 427,0 g /4,036 mól/ 105 °C-on szárított és finomra őrt ammónium-bromidot és egy csiszolatos keverővel és visszafolyós hűtővel ellátott kétnyaku lombikba helyeztük. 1300 ml tetraclór-etánt öntöttünk rá. A hűtőre vízmentes kalcium-kloriddal töltött csövet helyeztünk. A reakcióelegyet az oldószer forráspontjára /142 °C/ melegítettük, olajfürdő segítségével. 110 °C elérésétől élénk hidrogén-halogén-fejlődést észleltünk. A reakcióelegyet 20 órán át az oldószer forráspontján tartottuk, mialatt a reakció teljesen végbement, azaz a hidrogén-halogén-fejlődés megszűnt. Az oldatot melegen, szűréssel választottuk el az elreagálatlan szilárd maradéktól és az oldószert csökkentett nyomáson desztilláltuk le. Nagyviszkozitású, sötétbarna, olajos folyadék maradt vissza, amit egy éjszakán át jégszekrényben állni hagytunk. Sűrű, kristályos anyagot kaptunk. A szilárd terméket vákuummuccon való szűréssel különítettük el az anyalugtól. A szüredéket forró petroléterrel extraháltuk. Sárgásbarna, petroléterben oldhatatlan, levegőn erősen füstölő termék maradt vissza, amely a reakció melléktermékeként jelentkezik és különböző lineáris polimerekből áll. Az extraktumot aktív szénnel derítettük, betöményítettük és kristályosodni hagytuk. A kapott terméket benzolból átkristályosítottuk. Többszöri frakcionált átkristályosítás-

sal és vákuumszublimálással, szintelen kristályos anyagot kaptunk, amelynek olvadáspontja megegyezett a $P_3N_3Cl_5Br$ irodalmi olvadáspontjával $/122,5\text{ }^\circ\text{C}/$, mólsúlya 392,147. Infravörös spektruma alapján azonosítottuk.

Tetraklór-dibrom-trifoszfor-nitrid ($P_3N_3Cl_4Br_2$)

előállítás [7.]

Az előzőekhez hasonló módon állítottuk elő a foszfor-nitrid-tetraklór-dibrom-származékot is. Itt reakciópartneréül 44,8 g foszfor-pentaklorid (0,215 mól), 23 g ammónium-klorid (0,43 mól) és 87,5 g (0,325 mól) foszfor-tribromid 150 ml tetraklór-etánban készült keveréke szolgált. $100\text{ }^\circ\text{C}$ hőmérséklet körül élénk hidrogén-halogén-fejlődést észleltünk, amely fokozatosan lecsillt és 24 óra elteltével szűnt meg. A fentiekben leírtak alapján előállított és tisztított szintelen kristályos anyag olvadáspontja $134,5 - 135\text{ }^\circ\text{C}$, mólsúlya 436,606. A talált olvadáspont jól egyezett az irodalmival.

Dikloro-tetrabrom-trifoszfor-nitrid ($P_3N_3Cl_2Br_4$)

előállítás [7.]

107 g (1,09 mól) ammónium-bromidot 350 ml tetraklór-etánban összekevertünk 74,86 g (0,545 mól) foszfor-trikloriddal, és 87,11 g (0,545 mól) brómmal. Intenzív keverés közben, a reakciókeveréket az oldószer forráspontjáig fokozatosan melegítettük. $85 - 90\text{ }^\circ\text{C}$ között indult meg a hidrogén-halogén-fejlődés és 25 - 27 óráig tartott. A szűrés, desztillálás és petroléteres extrakció után, szintelen, kristályos anyag maradt vissza, amelyet vákuumszublimációval és benzolban történt frak-

cionált átkristályosítással tisztítottunk. A kapott termék olvadáspontja 165°C -nak bizonyult, jó egyezést mutatott az irodalmival, mólusulya 525,524.

Hexametoxi-trifoszfor-nitrid $[\text{P}_3\text{N}_3(\text{OCH}_3)_6]$
előállítás [8.]

A foszfor-nitrid-hexametoxi-származék trimer foszfor-nitrid-diklorid és nátrium-metilát reakciójával állítható elő, a következő reakcióegyenlet alapján:



20 g (0,0575 mól) trimer foszfor-nitrid diklorid 180 ml absz. benzolban készített oldatát, hozzácssepegtettük 10 g (0,435 mól) nátrium 150 ml absz. metanolban készült és 0°C -ra lehűtött oldatához. Az adagolás alatt erősen kevertük a rendszert és ügyeltünk arra, hogy a hőmérséklet ne emelkedjék 0°C fölé. A trimer foszfor-nitrid-diklorid-oldat teljes beadagolása után, egy órán át kevertük a reakcióelegyet, mielőtt a hőmérséklet lassan elérte a szobahőmérsékletet. Negyvennyolc óra elteltével, a reakcióelegyet 300 ml éterrel hígítottuk, a kivált nátrium-kloridot pedig szűréssel különítettük el. A szűredekét híg sósavval (2 x x 200 ml 5 % HCl) extraháltuk, az extraktumot nátrium-hidrokarbonáttal semlegesítettük. Ezt az oldatot kloroformszal (2x100 ml) extraháltuk és vízmentes nátrium-szulfáton szárítottuk. A kloroform ledesztillálása után egy kristályos anyaghoz jutottunk. Ezt dietil-éter-petroléter 2 : 1 keverékéből kristályosítottuk át. A kapott anyag olvadáspontja 48°C , mólusulya 321,150.

Hexaetoxi-trifoszfór-nitrid $[P_3N_3(OC_2H_5)_6]$

elállítása [8.]



20 g (0,0575 mól) trimer foszfór-nitrid-dikloridot feloldtunk 82 ml piridinben. Az oldatot 0 °C-ra hűtöttük és erős keverés közben, 62 ml abszolút etanolt csepegtettünk hozzá. A reakcióelegyet egy éjszakán állni hagytuk. 300 ml dietil-étert adtunk hozzá, keverés mellett. Az oldatból kicsapódó piridin-hidrokloridot szűréssel különítettük el. A szűrletet híg sósavval mostuk, nátrium-hidrokarbonát-oldattal közömbösítettük, majd 2 x 100 ml vízzel mostuk. Végül vízmentes nátrium-szulfáton szárítottuk. Az étert csökkentett nyomáson desztilláltuk le. A visszamaradó szintelen olajat ledesztilláltuk. Forráspontja 116 °C/0,1 Hg mm, mólsúlya 405,306.

Dietil-merkaptó-tetrakloró-trifoszfór-nitrid $[P_3N_3Cl_4(SC_2H_5)_2]$

elállítása [9.]



Egy 500 ml-es háromnyaku lombikot felszereltünk csiszolatos keverővel és cseppentő tölcsérrel. A lombikba elhelyeztünk 3,4 g nátriundarát és 350 ml abszolút étert öntöttünk rá. Cseppentőtölcsér segítségével állandó keverés mellett, 13 ml etil-merkaptánt csepegtettünk, lassu ütemben, a reakcióedénybe. A reakcióedényt vízfürdőbe helyeztük, hogy a reakcióelegy hőmérsékle-

te a reakcióhőből nem melegedjen fel. Amikor a nátrium-merkaptid-kialakulás teljessé vált, ^{0,015} 6 g (mól) trimer-foszfor-nitrid-dikloridnak 60 ml abszolút éterben készült oldatát csepegtetük a reakcióelegyhez. Az elegyet 48 óráig kevertük, a felesleges merkaptidot és a keletkezett nátrium-kloridot szűrővel különítettük el és a szüredékből vízfürdőről történő desztillálással eltávolítottuk az étert. Halványsárga olaj maradt vissza, amelyet vákuumdesztillációval tisztítottuk. A kapott $P_3N_3Cl_4(SC_2H_5)_2$ színtelen olaj, forráspontja 128-130 °C/0,2 Hg mm, mólsúlya 399,026.

Hexakis-N-izo-tiocianátó-trifoszfor-nitrid $[P(NCS)_2]_3$
előállítás [10.]



34,77 g (0,1 mól) trimer foszfor-nitrid-diklorid 200 ml abszolút acetonban készült oldatát - állandó rázogatós közben - hozzácsepegtettük 58,3 g (0,6 mól) finomra porított kálium-rodanidnak 200 ml abszolút acetonban készült szuszpenziójához. A reakciókeveréket néhány percig 50 °C-u vízfürdőn melegítettük, a keletkezett kálium-klorid-csapadékot pedig szűrővel különítettük el és 2 x 120 ml meleg acetonnal mostuk. A szüredéket négy órán át -30 °C-ra hűtöttük, szén-sav-aceton hűtőkeverékkel. Hűtés hatására az acetonból fehér kristályos csapadék válik ki. Az anyalugot óvatosan leöntöttük, vigyázva arra, hogy a hőmérséklet közben minél alacsonyabb maradjon. A csapadékot dekantálással 2 x 20 ml -30 °C-ra hűtött acetonnal mostuk, majd 15 - 20 ml n-heptánban oldottuk. Az oldatot ismét -30 °C-ra hűtöttük le, a kivált csapadékot dekantáltuk, a maradék n-heptánt csökkentett nyomáson párologtattuk el. Az így nyert kristályos

anyag a $[\text{PN}(\text{NCS})_2]_3$ olvadáspontja $41-42,5^\circ \text{C}$, mólsúlya 483,45. További azonosítása infravörös spektruma alapján történik. E vegyületnélőállításánál vigyázni kell arra, hogy abszolút acetont és n-heptánt, illetve igen jól szárított kálium-rodanidot használjunk, valamint hogy a csapadék dekantálásánál az anyalug hőmérséklete minél alacsonyabb maradjon. A műveletek során törekedjünk arra, hogy minél kevesebb ideig érintkezzen a $[\text{PN}(\text{NCS})_2]_3$ -csapadék a levegő nedvességével, mivel levegőn állva, különösen acetones oldatban, gyorsan bomlik, miközben egyhén megsárgul.

Hexakisz-azidó-trifoszfor-nitrid $[\text{PN}(\text{N}_3)_2]_3$ elő-

Állítása [11.]

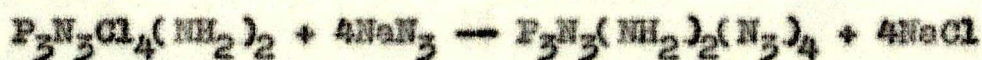


0,696 g (0,05 mól) trimer foszfor-nitrid-dikloridot feloldottunk 6 ml acetonban, majd állandó rázogatós közben hozzácsepegtettünk 1,65 g (0,254 mól) nátrium-azidnak 8 ml vizes oldatát. A reakció mérsékelten exoterm és a keletkezett hexakisz-azidó-trifoszfor-nitrid olajos cseppek alakjában elkülönült az oldatból. A nátrium-azid-oldat teljes mennyiségének hozzácsepegtetése után 45°C -ra melegítettük a reakcióelegyet, hogy a reakciót teljessé tegyük. Szobahőmérsékleten egy napig állni hagytuk, majd 20 ml vizet adtunk hozzá és 2 x 25 ml éterrel extraháltuk. Az étert óvatosan, csökkentett nyomáson párologtattuk el. A keletkezett $[\text{PN}(\text{N}_3)_2]_3$ szintelen olajként maradt vissza. Ha a reakcióban használt nátrium-azidot NIELLES [12.] szerint "aktiváljuk"

és úgy csepegtetjük a trimer foszfor-nitrid-diklorid acetones oldathoz, hogy azon közben száraz nitrogéngázt -egyenletes sebességgel - buborékoltatunk keresztül, a reakciót majdnem kvantitatívvá tehetjük. A vegyület azonosítása infravörös spektruma alapján történt; mólusza 387,090. A keletkezett hexahisz-azidó-trifoszfor-nitridet hexános, illetve szén-tetrakloridos oldatban tartottuk el, mert a tiszta $[P(N_3)_2(NH_2)_2]_3$ erős rázkódás esetén, vagy dörzsölés közben, például az üvegedény csiszolata közé kerülve, hevesen robban.

Diamino-tetraazidó-trifoszfor-nitrid $[P_3N_3(NH_2)_2(N_3)_4]$

előállítás [13.]



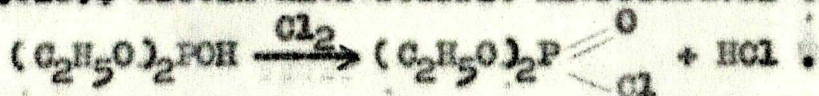
3,09 g (0,01 mól) diaminó-tetrakloró-trifoszfor-nitridet és 2,6 g (0,04 mól) nátrium-azidot összehoztunk 40 ml 1:3 víz-aceton elegyben és enyhe keverés mellett, 1 órahosszat 25-30 C°-on tartottuk. A reakciókeveréket 50 g apróra tört tiszta jégre öntöttük. Megvártuk, míg a jég éppen megolvadt, a kivált szilárd terméket pedig az oldattól szűréssel különítettük el. A szűrletből 50 C°-on, csökkentett nyomáson elpárologtatuk az acetont. A visszamaradt vizes oldatot 0 C°-ra hűtöttük le. A keletkezett diaminó-tetraazidó-trifoszfor-nitridet fehér tűs kristály alakjában kaptuk; olvadáspontja 81 C°, mólusza 335,090. Azonosítása infravörös spektruma alapján történt.

Dietil-azido-foszfát [(C₂H₅O)₂PON₃] előállítása [22.]



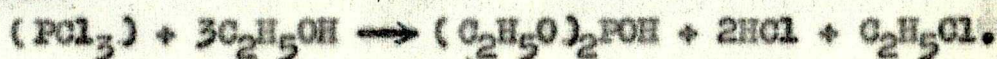
23,2g nátrium-azid 100 ml vízben készült oldatához jéggel való hűtés közben hozzásepegtettünk 17,2g dietil-klór-foszfátot²², állandó keverés mellett. A dietil-klór-foszfát teljes mennyiségének hozzáadagolása után 1 óra-hosszat kevertük a reakcióelegyet, szobahőmérsékleten. A keletkezett dietil-azido-foszfát szintelen folyadék alakjában különül el az enyhén sárgásbarna vizes fázistól. Két-szer 30 ml szén-tetrakloriddal extraháljuk a keletkezett dietil-azido-foszfátot, a széntetrakloridos oldatot szárítjuk 4 órán át iszított nátrium-szulfáton. 25-30 Hgmm nyomáson elgőzöltetjük az oldószert, a visszamaradt dietil-azido-foszfátot desztilláljuk 2-3 Hgmm nyomáson. Forráspont: 70 - 71 °C, 2 - 3 Hgmm. Ms.: 179,118. A kapott dietil-azido-foszfát szintelen, kellemesszagú folyadék. Bőrfelületre jutva, vagy gőzei belélegezve látási zavarokat, pupillamerevséget okoznak.

²²Dietil-klór-foszfát előállítása (BAILAR, J. C. Jr./Ed./: Inorganic Syntheses, Vol. IV. McGraw-Hill-Publ. Co. London, 1953. 78. old.) dietil-klór-foszfát klórozásával történik:



Szintelen, kellemes szagú folyadék. Forráspont: 103,0 - 104,5 °C/20 Hgmm.

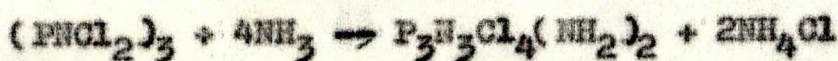
Dietil-klór-foszfát előállítása (BAILAR, J. C. Jr./Ed./: Inorganic Syntheses, Vol. IV. McGraw-Hill Publ. Co. London, 1953. 58. old.) foszfor-triklorid etil-alkohol reakciójával történik:



Szintelen, könnyenmozgó folyadék. Forráspontja 90 - 100 °C/25 Hgmm nyomáson.

Diamino-tetrakloró-trifoszfor-nitrid

$[P_3N_3Cl_4(NH_2)_2]$ előállítása [14.]



A trifoszfor-nitrid-diklorid abszolút éteres oldatát (7g/50 ml éter) lassanként cseppfolyós ammóniához adtuk. Azonnal ammónium-klorid vált le. Az oldószert és az ammóniát gyorsan elpárologtattuk. A maradékot extraháltuk éterrel, az étert pedig ledesztilláltuk. A kapott terméket átkristályosítottuk petróléterből; olvadáspont $166,5^\circ C$, mólusúly 308,822. Az azonosítást infravörös spektruma alapján végeztük el.

Foszfor-tri-izo-tiocianát $[P(NCS)_3]$ előállítása [15.]



193,7 g (0,63 mól) higany-rodanidot egy literes lombikba helyeztünk és 500 ml foszfor-pentoxidon szárított szén-tetrakloridot öntöttünk rá. Ezután hozzáadtunk 25,8 g (18 ml, 0,21 mól) foszfor-trikloridot, a lombikra foszfor-pentoxiddal töltött csövet helyeztünk és a reakcióelegyet 24 órán át rázógépen ráztattuk. A keletkezett higany-kloridot, valamint az elreagálatlan higany-rodanidot szűréssel távolítottuk el. A szén-tetrakloridot és az elreagálatlan foszfor-trikloridot 12 Hg mm-en desztilláltuk le. A maradékot pedig 3 Hg mm-en desztilláltuk tovább. Szintelen folyadékot kaptunk, melynek forráspontja $128^\circ C/3$ Hg mm.

HA desztilláció során az anyag nagy része elpolimerizálódik, fekete, szilárd terméként marad vissza.

Leferasztott üvegampullában tároltuk, de állás közben bomlott²; kezdetben megsárgult, majd barnás-vörössé vált. Mólcsulya 205,226.

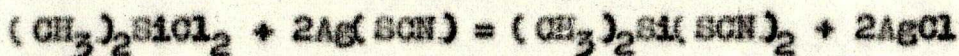
Foszfor-oxi-izo-tiocianát [OP(NCS)₂] előállítása [16.]

122,4 g (1,26 mól) kálium-rodeniátot, amelyet előzetesen finomra őröltünk és szárítószekrényben 105 °C-on szárítottunk, egy literes gömbömbikba helyeztünk és 500 ml abszolút benzolt öntöttünk rá. Hozzáadtunk 26 ml (43g, 0,28 mól) foszfor-oxi-kloridot és a reakciólabik nyakára foszfor-pentoxiddal töltött csövet helyeztünk, hogy megvédjük a reakcióelegyet a levegő nedvességétől. 24 órán keresztül részgéppel ráztuk, mielőtt a reakcióelegy egyhán megsárgult. A szilárd maradékot elkülönítettük szűréssel, a szűrletet légköri nyomáson desztilláltuk, vízfürdő segítségével. Miután a reakciókezegeként szereplő benzol eltávozott, a maradékot továbbdesztilláltuk csökkentett nyomáson. Így az elreagálatlan foszfor-oxi-kloridot különítettük el. Sötétbarna, olajszerű desztillációs maradékot kaptunk, amelynek forráspontja jóval magasabb a foszfor-oxiklorid forráspontjánál. Ezt a maradékot tovább desztillálva - 25 Hg mm nyomáson - olajfürdőről, kevés előpárlat után, 170 - 175 °C között halvány-sárga, olajos természetű desztillált át a keletkezett foszfor-oxi-izo-tiocianát. Mólcsulya 221,226.

² Az elszineződést valószínűleg az anyag kismérvű bomlása okozza, amelyet a levegő nedvességével való rövid érintkezés okoz.

Dimetil-szilil-di(izo-tiocianát) $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NCS})_2$

előállítás [17.]



164 g ezüst-rodanidot egy háromnyaku lombikba helyeztünk és 500 ml abszolút benzolt öntöttünk rá. A lombikot elláttuk csiszolatos keverővel, cseppentőtölcsérrel és visszafolyós hűtővel. A hűtő tetejére vízmentes kalcium-kloriddal töltött csövet helyeztünk. Állandó keverés mellett, 51 g dimetil-szilil-dikloridot csöpögtettünk hozzá, 20 perc alatt. A reakcióelegy hőmérsékletét vízfürdő segítségével 80-85 °C-ra emeltük és itt tartottuk kb. 40 percig. A keletkezett ezüst-klorid-, valamint az elreagálatlan ezüst-rodanid-csapadékot szűréssel különítettük el, a szüredéket aktív szénnel derítettük, majd a benzolt ledesztilláltuk. Narancssárga, opálos olaj maradt vissza, amit csökkentett nyomáson desztilláltunk tovább. Először előpárlatot kaptunk (84 °C/9 Hg mm), majd 92 °C/9 Hg mm-en desztillálódott le az anyag főtömege. A kapott dimetil-szilil-di(izo-tiocianát) szintelen, könnyen mozgó olaj, a levegőn hosszabb ideig állva megsárgul. Mólisulya 174,334.

Penil-izo-tiocianát előállítása $(\text{C}_6\text{H}_5-\text{NCS})$ [18.]



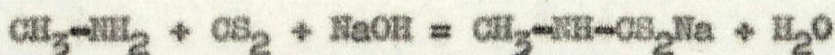
Egy literes, háromnyaku lombikba, amelyet keverővel és 250 cm³-es cseppentőtölcsérrel láttunk el, 54 g (43 cm³ 0,71 mól) szén-diszulfidot helyeztünk. A reakciólombikot sójég-

-fürdőbe merítettük. Apró részletekben 90 cm^3 tömény vizes ammóniát adtunk hozzá. (A tömény vizes ammóniát a következőképpen állítottuk elő: egy 250 ml-es Erlenmayer-lombikot desztillált vízzel megtöltöttünk és jégfürdőbe állítottuk. 4 órahosszán keresztül ammóniagázt vezettünk bele, olyan ütemben, hogy az ammónia egyhén buborékoljon át a rendszeren. Az ammónia bevezetésének megszüntetése után, a lombikot egy óraüveggel fedtük le és egy éjjelen át, szobahőmérsékleten tartottuk.)

Megindítottuk a keverést és a választótölcsér segítségével 56 g (0,6 mól, 56 ml) anilint csepegtettünk a rendszerbe, 30-35 perc alatt. A keverő fordulatszámát úgy szabályoztuk, hogy a becsepegó anilin ne képezzen külön fázist. A teljes anilin hozzáadása után, kb. még 30 percig kevertük a rendszert, mialatt a keletkező m-fenil-ditiokarbamát-csapadék elkülönülése miatt, a reakciókeverék megszilárdult ("beállt" a lombikba). A keletkezett $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCS}_2\text{NH}_4$ -csapadékot kb. 1000 cm^3 desztillált vízzel átoldottuk, apró részletekben, egy 5-litres lombikba és állandó keverés mellett (amelyet üvegbottal végeztünk) 200 g (0,6 mól) ólom-nitrátnak 400 cm^3 vízben készült oldatát csepegtettük hozzá. Kezdetben halvány sárgászöld csapadék kiválását észleltük. A fokozatos ólom-nitrát-hozzáadással a csapadékkiválás mind intenzívebb lett, a csapadék színe erősen barnult, majd kb. 30 perc múlva fekete, vízben oldhatatlan ólom-szulfid különült el. A reakcióedény tartalmát vizgőzdesztillálásnak vetettük alá. A szedőbe $10-20\text{ cm}^3$ in kénsavat helyeztünk. A desztillálást addig folytattuk, ameddig a szedőben olajos termék elkülönülését észleltük (kb. 2 liter víz és $80-85\text{ cm}^3$ olajos termék desztillált át). Választó-

tölcsér segítségével elválasztottuk a sárga olajos fázist, kalcium-kloridon szárítottuk, majd csökkentett nyomáson desztilláltuk. A szintelen fenil-izo-tiocianátot 121-122 °C/37 Hg mm-en nyertük, mólusulya 135,184. Azonosítása infravörös spektruma alapján történt.

Metil-izo-tiocianát előállítása (CH₃-NCS) [19.]



Egy literes, háromnyakú lombikot esiszelatos keverővel, cseppentőtölcsérrrel és visszafolyós hűtővel szereltünk fel. Beletettünk 22,3 g (18,3 cm³, 0,3 mól) szén-diszulfidot és 24 g (0,6 mól) nátrium-hidroxidnak 60 ml vízben készült oldatát. A rendszert jégfürdő segítségével hűtöttük. Megindítottuk a keverést és a cseppentőtölcséren keresztül, kb. 40 perc alatt 20,4 g (0,3 mól) dimetil-amin-hidroklorid 65 ml vízben készült oldatát adtuk hozzá. A dimetil-amin-hidroklorid teljes mennyiségének hozzáadása után, vízfürdő segítségével - kezdetben óvatosan, majd erősebben - melegítettük a rendszert, hogy a reakciót teljessé tegyük. A melegítés kezdetén már kb. 45 °C-nál megkezdődött a még elreagálatlan szén-diszulfid visszafolyása. Ezen a hőmérsékleten tartottuk a rendszert mindaddig, míg a szén-diszulfid lecsapódását a visszafolyós hűtőben észleltük, majd lassu ütemben emeltük a rendszer hőmérsékletét, a vízfürdő forráspontjáig. Ezen a hőmérsékleten kb. 1 órán át tartottuk a reakcióelegyet, majd 30 °C-ra hűtöttük le. Ezután cseppentőtölcsér segítségével,

lassu ütemben, kb. 1 óra alatt, 32,7 g ($28,2 \text{ cm}^3$, 0,3 mól) etil-klórkarbonátot ($\text{ClCOOC}_2\text{H}_5$) csepegtettünk a rendszerbe. A keletkező metil-izo-tiocianát - a keverés hatására - apró cseppek formájában különült el a vizes fázistól. Az etil-klórkarbonát teljes mennyiségének hozzáadása után, még kb. 15 percig kevertük a rendszert, majd a keletkezett metil-izo-tiocianátot elválasztottuk a vizes fázistól, választótölcsér segítségével, desztillált vízzel 2-3-szor mostuk, vízmentes kalcium-kloridon szárítottuk és atmoszféra nyomáson desztilláltuk. Először viszonylag nagy mennyiségű előpárlatot kaptunk kb. 80°C -ig, majd a hőmérséklet gyorsabb ütemű emelkedése mellett, még egy kisebb mennyiségű előpárlatot szedtünk, $117-118^\circ\text{C}$ -ig. A főpárlatot $118-119^\circ\text{C}$ -on szedtük. Kevés utópárlat maradt vissza. A kapott metil-izo-tiocianátot szintelen olajként kaptuk, amely a szedőben állva már szobahőmérsékleten kristályos anyaggá szilárdult. Forráspontja $118-119^\circ\text{C}$, olvadáspontja $35-36^\circ\text{C}$, mólsúlya 73,118.

Ezüst-rodanid (AgSCN) előállítás [20.]



170 g (1 mól) ezüst-nitrátot feloldottunk 3000 ml vízben és egy 6-literes lombikba helyeztük, amelyet elláttunk csiszolatos keverővel és cseppentőtölcsérrel. Az oldatot $85-90^\circ\text{C}$ -ra melegítettük és hozzácsepegtettük a 97,2 g (1 mól) kálium-rodanid 2000 ml vízben készült oldatát. A keletkezett ezüst-rodanidot hidegen szűrtük, sötétben hideg vízzel mostuk és 105°C -on szárítottuk.

Higany-rodanid (Hg(SCN)₂) előállítása [21.]



485 g higany-nitrátot 1 liter vízben feloldottunk és néhány csepp konc. salétromsavval megsavanyítottuk, majd hozzáadtuk 292 g kálium-rodanid 500 ml vízben készült oldatát - állandó kevergetés mellett -. A kapott Hg(SCN)₂-csapadékot szűrtük, a szüredéket hideg vízzel mostuk, 96 %-os etanolból átkristályosítottuk és szárítószekrényben 70 C°-on szárítottuk.

Kísérlet a dijodo-tetrakloro-foszfor-nitrid előállítására^H

3,5 g (0,0096 mól) bisz-N-dimetil-amino-trimer-foszfor-nitrid 50 ml abszolút éterben készült oldatát bevittük egy reakcióedénybe, melyet gáz be- és kivezetőcsővel láttunk el. A gáz-kivezetőcsövet egy foszfor-pentoxiddal töltött szárítótoronnyal, majd egy koncentrált kénsavval töltött mosóval kötöttünk össze, hogy megvédjük a rendszert a levegő nedvességétől. Egy literes kétnyaku lombikot elláttunk esiszolatos csepegtetőtölcsérrel és gáz-kivezetőcsővel. A gáz-kivezetőcsövet összekapcsoltuk egy kálium-jodiddal töltött toronnyal, majd egy foszfor-pentoxidos szárítóval. Ezután egy gáz-kivezetőcső-rendszerrel kapcsoltuk össze, amelyen keresztül előzetesen lugos pirogallollal és kobalt-hexacianidos mosóval oxigénmentesített, foszfor-pentoxiddal szárított nitrogén-gázt áramoltattunk folyamatosan az éteres bisz-N-dimetil-amino-trimer-foszfor-nitrid-oldatot tartalmazó reakcióedénybe. A gázfejlesztő lombikba 6 g vörösfoszfor és 30 g jód keverékét helyeztük, a csepegtetőtölcséren keresztül kb. 10 ml vizet csepegtettünk hozzá, miközben enyhén melegítettük a gázfejlesztő lombikot [23.]. A fejlődő hidrogén-jodidot a reakcióedény elé iktatott falléban kifagyasztottuk cseppfolyós levegő segítségével. Ezután a reakcióoldatot cseppfolyós levegő hőmérsékletére hűtöttük és ledesztilláltuk a hidrogén-

^HA foszfor-nitrid-jódszármazék előállítási kísérlet alapjául a következő reakció szolgált, [33.a,b], amikor is:



X = Cl, Br, I.

-jodidot, enyhe nitrogénáram mellett. Miután a hidrogén-
-jodid teljes mennyisége átdestillált, a reakcióedényt
leforrasztottuk. Fény kizárása mellett 24 órahosszat rá-
zógéppel rázattuk a reakcióelegyet. A reakcióidő letelté-
vel felnyitottuk a reakcióedényt, az étert és a hidrogén-
-jodidot ledestilláltuk, a bisz-dimetil-amino-trimer-
-foszfor-nitrid-származékot változatlanul kaptuk vissza.
A reakció során jókiválást nem tapasztaltunk.

Abszolút-oldószerek készítése [24.a, b]

Éter: 3 g ferro-szulfátot feloldottunk kb. 500 cm³ desztillált vízben. A megtisztítandó, kb. 3-4 liter étert egy 5-literes rázóüvegben a ferro-szulfát-oldat egy-egy részletével alaposan összeráztuk, mindaddig, míg a ferro-szulfát-oldat színe már nem változott. Ezután elválasztottuk az éteres fázist és először 500 ml híg kénsavval, majd 500 ml 2n nátrium-hidroxiddal ráztuk össze. Végül addig mostuk desztillált vízzel, míg a vizes fázis semlegesé vált. A víztől elválasztott étert vízmentes kalcium-kloridon, kb. 3-4 napig szárítottuk és desztilláltuk. Préselt főnátriumon tartottuk el.

Benzol: kb. 2 liter benzolt egy választótölcsérben óvatosan összeráztunk 250 ml koncentrált kénsavval. A savnak a benzoltól való elválasztása után, kétszer, háromszor megismételtük a kirázást, friss koncentrált kénsavval, majd desztillált vízzel mostuk. Híg nátrium-hidroxiddal ráztuk át, két-háromszor. Ezután ismét semlegesre mostuk és vízmentes kalcium-kloridon, 3-4 napig szárítottuk. Desztilláltuk és főnátriumon tartottuk el.

Aceton: Egy 2-literes lombikba 1 liter acetont öntöttünk, 150 g kalcium-oxidot, 25 g kálium-karbonátot és 15 g kálium-permanganátot adtunk hozzá. A lombikot visszafolyós hűtővel láttuk el, amelyhez vízmentes kalcium-kloriddal töltött csövet csatlakoztattunk, hogy megvédjük a rendszert a levegő nedvességétől. Két napon át visszafolyattuk, majd le-

desztilláltuk az acetont. Jól záró üvegben tartottuk el.

Metanol: Egy 2-literes lombikba 1 liter metanolt öntöttünk és 50 g kalcium-oxidot, valamint 25 g kálium-karbonátot adtunk hozzá. Visszafolyós hűtőt csatlakoztattunk a lombikhoz, amelyet vízmentes kalcium-kloriddal töltött csővel láttunk el. 2 napon át visszafolyattuk a rendszert, majd ledesztilláltuk. Jól záró üvegben tartottuk el.

Etanol: A REANAL által forgalomba hozott abszolút etanolt használtuk.

Szén-tetraklorid: A megtisztítandó szén-tetrakloridot 5 % kálium-hidroxiddal visszafolyattuk 1-2 órán át, hogy az esetleges szén-diszulfid-szennyezéseket eltávolítsuk, ezután leszűrtük, majd foszfor-pentoxiden állni hagytuk 4-5 napig. Foszfor-pentoxidról desztilláltuk és azonnal felhasználtuk.

Kinolin: 1-2 napig kálium-hidroxiden állni hagytuk a kinolint, majd ledesztilláltuk és azonnal felhasználtuk.

Piridin: Több napon át szilárd kálium-hidroxiden állni hagytuk, ledesztilláltuk, majd ismét szilárd kálium-hidroxidot adtunk hozzá. Ismét desztilláltuk. A desztillátumhoz kalcium-hidridet adtunk és ezen tartottuk el.

Spektroszkópiailag tiszta oldószerek készítése [25. 26].

Hexán, illetve nem elágazó láncu telített szénhidrogének tisztítása: A gyógyszerárban kapható benzin 70-80 °C közötti frakcióját szedtük (de jobb a p.a. hexán), egy 2 m hosszú, Raschig-gyűrűs jénei kolonna segítségével. A párlethez a térfogatának megfelelő 1/3 térfogat klór-szulfósavat adtunk

- kis adagonként -, majd 24 órán keresztül vízfürdőn forraltuk. Ezután a szénhidrogént elválasztottuk (könnyen elválasztható, mivel a szulfonálódott rész nem oldódik szénhidrogénben, illetve fekete ragacsos anyagként a lombik falához tapad), majd a térfogatának megfelelő $1/5$ térfogat klór-szulfonsavval ismét forraltuk 24 órán át. (Ezt a műveletet még egyszer el kell végezni, ha 180-220 mu között akarunk mérni.) Az előbbi elválasztás után desztillált vízzel neutrális kémhatásig mostuk, majd $1/3$ térfogat 10 %-os kálium- vagy nátrium-hidroxidban oldott kálium-permanganáttal (100 ml-re 1 g/10 %-os kálium-hidroxid-oldat) ráztuk, kb. 10 órahosszat. Ha a permanganátos oldat megszörlődül, akkor újabb adaggal kell rázni, míg a lilaszín megmarad. A tisztítás legfontosabb része a permanganátos gondos rázás! Az elválasztás után ismét desztillált vízzel mostuk, neutrális kémhatásig. Ezután a víztől gondosan el kell választani (1 napi állással) és p.a. vízmentes nátrium-szulfáton szárítani, kb. 24 órahosszat. Ezután az előzetes szárítás után nátriumról - ugyancsak jónai kolonnán - desztilláltuk le. Nagyon fontos, hogy a fémnátrium tiszta legyen, azaz petróleum-szennyezést ne tartalmazzon. (Az oxidréteg eltávolítása után tiszta etanollal leöblítettük, majd a szárítandó szénhidrogén 50 ml-es mennyiségében kb. $1/2$ órán át állni hagytuk. Az így tisztított szénhidrogén transzparenciája 1 cm-es küvettában mérve, 220-230 mu között, 90-95 %. A 65-70 °C közötti frakció középpárlatát - lassu desztillációval - kell szedni.

Etanol: 1,2-1,5 g ezüst-nitrátot, majd 10-15 ml vízben feloldott 5 g kálium-hidroxidot adtunk 1 liter 96 %-os

etanolhoz és desztilláljuk. (Ezüst-szulfát szintén jól használható.) A ledesztillált etanolhoz 5 % vízre számított vízmentes réz-szulfátot adtunk és kb. 48 órahosszat állni hagytuk, időnként felráztuk, leszűrtük, majd 0,5 % vízre számított tiszta főnnátriumot adtunk hozzá és jénai kolonnában (lásd a hexánál) ledesztilláltuk.

Dimetil-formamid tisztítása: (Szennyezései: ammónia, dimetil-amin, víz.) 85 g tiszta nyers oldószerhez kb. 10 g alkoholt és 4 g vizet adtunk, és csökkentett nyomáson, frakcionáltan ledesztilláltuk. Az előpárlat tartalmazza az alkoholt, a vizet az ammóniával és az aminszenyezéssel. Főpárlatként a tiszta dimetil-formamidot szedjük, melyet vízmentes dimetil-szulfáttal, vagy kalcium-oxiddal néhány napig szárítottunk, majd erről csökkentett nyomáson (30-40 Hg mm) ledesztilláltuk. Nagyon fontos, hogy a dimetil-formamidot sötét helyen tartsuk. Használat előtt frissen desztilláltuk. Forráspontja 153° 758 Hg mm-en.

Tetrahidrofurán: A megtisztítandó tetrahidrofuránt kalcium-szulfát és főnnátrium felett szárítottuk, üveggel töltött frakcionáló oszlopon, nitrogén atmoszférában desztilláltuk. A kapott oldószer spektroskopiai célokra akkor alkalmas, ha peroxid-próbára negatív, valamint brómoldat becseppentésekor a bróm színe benne 20 percig megmarad.

Szén-tetraklorid: A spektrumfelvételekhez az abszolút-oldószerek készítésénél leírt módon készített szén-tetrakloridot használtuk.

Ultraibolya spektroszkópiai mérések

Vizsgálatainkat UNICAM SP 500 és SPEKTROMOM 202 típusú spektrofotométeren végeztük, 380 - 185 mμ-ig terjedő tartományban. Az egyes hullámhosszakhoz tartozó moláris extinkcióértékeket a LAMBERT-BEER-törvényből nyert összefüggés alapján számítottuk ki:

$$\varepsilon = \frac{1}{c \cdot l} \log \frac{I_0}{I}$$

ahol ε = moláris extinkció

c = koncentráció

l = rétegvastagság

I_0 = a belépő fény intenzitása

I = az oldaton áthaladt fény intenzitása.

A szokásos hidrogénlámpa helyett a nagyobb intenzitású deutériumlámpát alkalmaztuk. A készülékbe új tükröt tettünk. Vizsgálatainkat oldószerben, főleg 0,1 ritkábban 1,0 cm rétegvastagságú szilika, valamint szupraszil kuvettákban végeztük. Oldószerként elsősorban n-hexánt és n-heptánt, továbbá koncentrált kénsavat és vizet használtunk. Az oldószereket gondosan megtisztítottuk a szennyeződésektől, amelyek nagymértékben lerontják az áteresztőképességet. (A tisztítási eljárásokat lásd a "Spektroszkópiai oldószerek készítése"-nél.) Ezek segítségével elértük azt, hogy 185 mμ-ig tudtunk mérni.

Az egyes hullámhosszakhoz tartozó moláris extinkciós koeficienseket, valamint ezek logaritmusát táblázatokba foglaltuk. A moláris extinkciós koeficiensek logaritmusát a hullámhossz függvényében grafikusan ábrázoltuk.

I. táblázat

λ m μ	$P_3N_3Cl_6(I)$ 0,00318 mól/l hexános old.		$P_4N_4Cl_8(II)$ 0,0002246 mól/l hexános old.	
	ϵ	$\log \epsilon$	ϵ	$\log \epsilon$
300	0	0	0	0
290	0	0	0	0
280	0	0	0	0
270	0	0	0	0
260	0	0	0	0
250	0	0	0	0
240	0	0	0	0
232	25,2	1,4		
228	65,9	1,817	133,8	2,152
224	135,2	2,13	222,7	2,355
220	227,0	2,356	356,0	2,553
216	324,0	2,511	579,0	2,761
212	415,0	2,616	981,0	2,992
210	456,0	2,659	1297,0	3,112
208	503,0	2,702	1650,0	3,217
206	566,0	2,752	2050,0	3,312
204	672,0	2,826	2540,0	3,405
202	842,0	2,935	2990,0	3,475
200	1096,0	3,038	3520,0	3,546
198	1397,0	3,143	4100,0	3,612
196	1738,0	3,24	4780,0	3,678
194	2012,8	3,304	5670,0	3,753
192	2260,0	3,354	6556,0	3,816
190	2265,0	3,355	7660,0	3,883

II. táblázat

λ m μ	$P_3N_3Br_6$ I 0,000788 mól/l hexános old.		$P_4N_4Br_8$ II 0,000508 mól/l hexános old.	
	ϵ	$\log \epsilon$	ϵ	$\log \epsilon$
205,0	18680	4,271	30460	4,484
204,5	18810	4,275		
204,0	18970	4,277	31200	4,497
203,5	19040	4,280		
203,0	19200	4,284	31600	4,499
202,5	19280	<u>4,285</u>		
202,0	19220	4,284	31800	<u>4,502</u>
201,5	18180	4,282		
201,0	18970	4,277	31780	4,5018
200,5	18750	4,273		
200,0	18610	4,270	31140	4,493
199,5	18580	4,268		
199,0	18420	4,266	31105	4,492
198,0	18180	4,259	30780	4,488
197,0	18570	4,244		
196,0	17050	4,232		
195,0	16630	4,222		
194,0	16160	4,207		
193,0	15580	4,192		
192,0	14580	4,163		
191,0	13850	4,143		
190,0	12090	4,082		
189,0	10380	4,015		
188,0	8080	3,907		
187,0	6480	3,812		

- 102 -
III. táblázat

λ m μ	$P_3H_3Cl_5(I)$ 0,005796 mól/l hexános oldat		$P_3H_3Cl_4Br_2(II)$ 0,001558 mól/l hexános oldat		$P_3H_3Cl_2Br_4(III)$ 0,001241 mól/l hexános oldat		$P_3H_3Br_6(IV)$ 0,0001928 mól/l hexános oldat	
	ϵ	$\log \epsilon$	ϵ	$\log \epsilon$	ϵ	$\log \epsilon$	ϵ	$\log \epsilon$
256	61,2	1,786			418,0	2,62		
252	72,4	1,859			531,0	2,736		
250			283,0	2,451				
248	105,8	2,022			675,0	2,829		
246								
244	155,9	2,1905			853,0	2,931		
242								
240	239,0	2,378	528,0	2,722	1061,0	3,026	2496	3,397
238								
236	340,5	2,532			1310,0	3,116	2850	3,457
234								
232	473,0	2,675			1618,0	3,208	3275	3,515
230			950,5	2,978				
228	601,0	2,785			2020,0	3,303	3950	3,596
226			1164,0	3,066				
224	740,0	2,869			2570,0	3,410	5410	3,734
222								
220	871,0	2,942	1482,0	3,171	3315,0	3,521	7730	3,889
218								
216	1022,0	3,011	1782,0	3,251	4280,0	3,631	11380	4,054
214								
212	1218,0	3,085	2250,0	3,353	5510,0	3,742	16420	4,216
210	1341,0	3,129			6305,0	3,800	19200	4,281
208	1516,0	3,179	2940,0	3,467	7170,0	3,855	21930	4,33
206	1738,0	3,240			7960,0	3,90	24220	4,384
204	2020,0	3,306	3840,0	3,583	8860,0	3,946	26200	4,417
203							26700	4,426
202	2390,0	3,378	4610,0	3,664	9911,0	3,996	27100	4,434
201,5							27200	4,4345
201							27080	4,433
200	2850,0	3,454	5270,0	3,721	10636,0	4,027	26800	4,428
199					11239,0	4,05		
198	3410,0	3,533	5980,0	3,775	11136,0	4,047	26080	4,416
197	3695,0	3,566	6580,0	3,816	11104,0	4,045	25600	4,409
196	4020,0	3,603	6760,0	3,830	11079,0	4,044	24600	4,391
195	4225,0	3,626	7300,0	3,868	11079,0	4,044	24200	4,384
194	4560,0	3,659	7980,0	3,900	11079,0	4,044	22750	4,356
193	4648,0	3,666	7686,0	3,879	10870,0	4,036	22520	4,352
192	4665,0	3,669	7490,0	3,874	10112,0	4,004	22100	4,344
191	4730,0	3,674	7090,0	3,850	9705,0	3,986		
190	4610,0	3,664	6580,0	3,816	9100,0	3,960		
189	4310,0	3,634	6380,0	3,797	7810,0	3,893		
188	3610,0	3,570	4760,0	3,678	6280,0	3,797		

IV. táblázat

λ m μ	$P_3N_3Br_6(I)$ 0,000788 mól/l hexános old.		$P_3N_3Br_6(II)$ 0,0001576 mól/l hexános old.	
	ϵ	log ϵ	ϵ	log ϵ
205,0	18680	4,271	21400	4,330
204,0	18970	4,277	22380	4,359
203,0	19200	4,283	23040	4,362
202,5	19280	<u>4,285</u>		
202,0	19220	4,284	23450	4,370
201,5	19180	4,282		
201,0	18970	4,277	23670	4,374
200,0	18610	4,270	23950	4,379
199,5	18580	4,268	24000	4,380
199,0	18420	4,266	24120	<u>4,382</u>
198,5			24000	4,380
198,0	18180	4,259	23750	4,375
197,0	17570	4,244	23600	4,372

V. táblázat

λ m μ	$P_4N_4Br_8(I)$ 0,000508 mól/l hexános old.		$P_4N_4Br_8(II)$ 0,0001016 mól/l hexános old.	
	ϵ	log ϵ	ϵ	log ϵ
205,0	30460	4,484	31900	4,503
204,0	31200	4,494	33200	4,521
203,0	31600	4,499	34600	4,539
202,0	31800	<u>4,502</u>	35800	4,553
201,0	31780	4,5018	36500	4,562
200,0	31140	4,493	37410	4,572
199,5			37620	4,575
199,0	31105	4,492	37800	4,577
198,5			38000	<u>4,578</u>
198,0	30780	4,488	37840	4,577
197,0			37420	4,573
196,0			37350	4,572

VI. táblázat

I.	II.	III.	IV.	V.
$P_3N_3Cl_2Br_4$	I-nek 2x-s	I-nek 4x-s	I-nek 10x-s	I-nek 20x-s
0,001241 mól/l	higitása	higitása	higitása	higitása
hexános oldata				
199 mμ	197 mμ	194 mμ	191 mμ	190 mμ

VII. táblázat

$P_3N_3Br_6$ (I)			$P_3N_3Br_6$ (II)	
0,000163 mól/l kénsvavas old.			0,0001576 mól/l hexános old.	
ϵ	$\log \epsilon$		ϵ	$\log \epsilon$
205			21400	4,330
204			22380	4,359
203	11680	4,078	23040	4,362
202	12620	4,102	23450	4,370
201	13600	4,135	23670	4,374
200	14300	4,156	23950	4,379
199	15210	4,182	24120	<u>4,382</u>
198	15950	4,203	23750	4,375
197	16880	4,228	23600	4,372
196	17420	4,242		
195	17980	4,254		
194	18650	4,270		
193	18900	4,276		
192	19200	<u>4,283</u>		
191	19150	4,281		
190	18900	4,276		
189	18650	4,271		
188	17500	4,244		

VIII. táblázat

λ m μ	$P_4N_4Br_8(I)$ 0,000105 mól/l kénsavas old. ϵ $\log \epsilon$		$P_4N_4Br_8(II)$ 0,0001016 mól/l hexános old. ϵ $\log \epsilon$	
205			31900	4,503
204			33200	4,521
203	33080	4,478	34600	4,539
202	34650	4,539	35800	4,553
201	36000	4,556	36500	4,562
200	38350	4,583	37410	4,572
199	38600	4,586	37800	4,577
198,5			38000	4,578
198	40000	4,602	37840	4,577
197	40900	4,611	37420	4,573
196	42000	4,623	37350	4,572
195	42800	4,631		
194	43750	4,641		
193	44650	4,649		
192	45400	4,657		
191	45700	4,659		
190	45600	4,658		
189	45400	4,654		

IX. táblázat

λ m μ	$P_3N_3(OCH_3)_6$ 0,00642 mól/l hexános old. ϵ $\log \epsilon$		$P_3N_3(OC_2H_5)_6$ 0,02741 mól/l hexános old. ϵ $\log \epsilon$	
204	82,5	1,915		
203	93,0	1,962		
202	105,8	2,024		
201	125,8	2,100		
200	142,5	2,155	49,9	1,699
199	164,5	2,216	55,2	1,743
198	192,5	2,285	62,1	1,794
197	226,0	2,353	69,6	1,843
196	264,0	2,422	80,3	1,905
195	311,0	2,493	94,7	1,976
194	372,0	2,572	110,9	2,045
193	436,0	2,641	133,4	2,124
192	528,0	2,722	153,9	2,186
191	607,0	2,783	190,0	2,280
190	704,0	2,847	182,4	2,262
189	760,0	2,881		
188	764,0	2,883		
187	668,0	2,825		
186	482,0	2,683		

X. táblázat

λ m μ	$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_4(\text{SC}_2\text{H}_5)_2$ 0,0005942 mól/l n-heptános oldata		
	$\log I/I_0$	ϵ	$\log \epsilon$
260	0,170	285	2,455
255	0,247	415	2,618
250	0,324	542	2,735
246	0,379	637	2,804
242	0,437	732	2,875
238	0,517	865	2,937
234	0,630	1059	3,024
230	0,770	1295	3,112
226	0,930	1560	3,193
222	1,100	1843	3,266
220	1,192	1990	3,299
218	1,307	2190	3,340
216	1,424	2400	3,380
214	1,545	2600	3,415
212	1,730	2900	3,464
210	0,210	3550	3,540
208	0,242	4060	3,672
206	0,280	4700	3,668
204	0,323	5420	3,735
202	0,370	6210	3,794
200	0,428	7190	3,855
198	0,478	8010	3,904
196	0,513	8620	3,936
194	0,550	9230	3,970
192	0,585	9820	3,992
191	0,544	9130	3,961

XI. táblázat

$P_3N_3(N_3)_6$ 0,000966 mól/l n-heptános old.			$(C_2H_5O)_2PON_3$ 2,74.10 ⁻² mól/l hexános old.		
λ m μ	ϵ	log ϵ	λ m μ	ϵ	log ϵ
240	611	2,787	266	7,050	0,848
235	769	2,886	264	8,350	0,922
230	1300	3,114	262	9,700	0,988
225	2510	3,400	260	11,230	1,052
220	3960	3,597	258	12,760	1,106
218			256	14,410	1,160
216			254	16,100	1,208
215	5160	3,714	252	17,660	1,248
214			250	19,220	1,284
212			248	20,050	1,312
210	6420	3,809	246	21,790	1,338
208	7020	3,847	244	22,720	1,357
206	7700	3,886	242	23,700	1,375
204	8490	3,929	240	24,750	1,394
202	10180	4,007	238	26,000	1,425
200	10390	4,016	236	27,820	1,445
199	11000	4,041	234	29,200	1,466
198	11700	4,070	232	36,180	1,558
197	12390	4,092	230	44,800	1,653
196	13000	4,113	228	58,500	1,767
195	13600	4,134	226	80,300	1,905
194	14000	4,134	224	111,200	2,047
193	14210	4,160	222	146,500	2,167
192	14210	<u>4,160</u>	220	184,900	2,267
191	13700	4,137	218	221,800	2,346
190,5	12980	4,112	216	254,400	2,406
190	8890	3,95	214	281,500	2,448
189			212	301,00	2,479
188			210	313,00	2,496
			208	318,20	2,504
			206	316,00	<u>2,500</u>
			204	309,10	2,491
			202	299,60	2,477
			200	290,50	2,464
			196	287,50	2,459
			194	278,00	2,444

XII. táblázat

λ m μ	$P_3N_3(NCS)_6$ 0,00256 illetve 0,0001285 mól/l n-heptános old. $\log I_0/I$ ϵ $\log \epsilon$		
280	0,196	764	2,883
272	0,299	1310	3,117
264	0,498	1940	3,288
260	0,580	2260	3,355
256	0,652	2504	3,400
254	0,673	2630	3,420
252	0,698	2720	3,435
251	0,700	2730	3,436
250	0,708	2760	3,441
249	0,700	2730	3,436
248	0,697	2710	3,434
246	0,680	2650	3,424
244	0,659	2560	3,409
242	0,659	2560	3,409
240	0,670	2620	3,418
238	0,036	2810	3,450
236	0,045	3510	3,546
234	0,060	4680	3,670
232	0,095	7400	3,870
230	0,150	11700	4,067
226	0,338	26300	4,420
222	0,568	44200	4,646
220	0,670	52300	4,720
216	0,820	64000	4,806
212	0,955	74500	4,871
210	1,016	79100	4,897
208	1,125	87800	4,943
206	1,232	95800	4,981
204	1,358	105800	5,023
202	1,528	120500	5,082
200	1,532	121200	5,083
198	1,573	122300	5,089
197	1,590	124000	5,092
196	1,600	125000	5,097
195	1,540	120000	5,080
194	1,525	119500	5,074
193	1,515	118000	5,071
192	1,509	117600	5,069

XIII. táblázat

$\text{KNO}_3)_3$

0,00026 mól/l n-heptános oldata

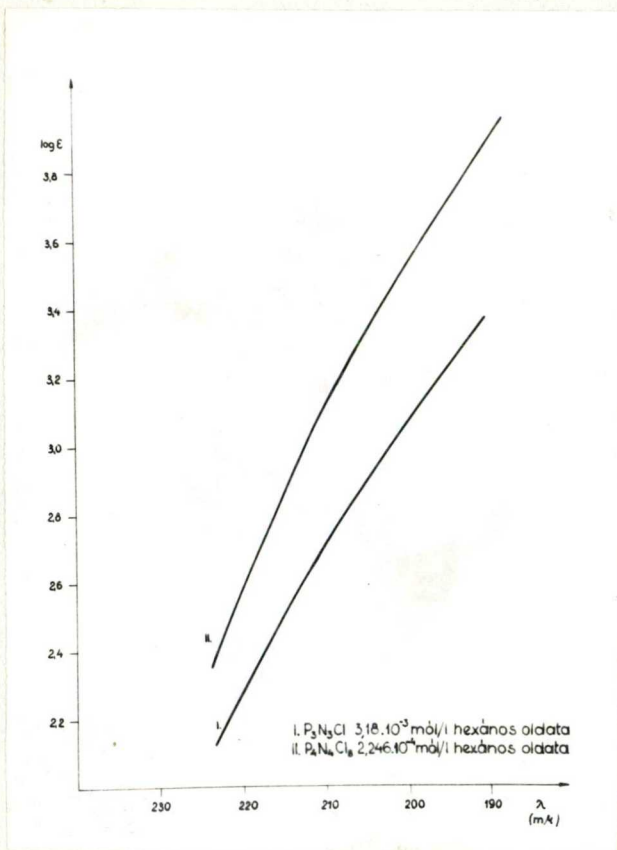
λ mμ	$\log I_0/I$	ε	$\log \varepsilon$
238	0,108	4260	3,630
236	0,147	5790	3,762
234	0,186	7330	3,865
232	0,218	8610	3,936
231	0,226	8900	3,950
230	0,230	9070	<u>3,9576</u>
229	0,230	9070	3,9576
228	0,228	9010	3,9560
226	0,185	7300	3,864
224	0,166	6530	3,815
222	0,152	5950	3,775
220	0,145	5710	3,756
218	0,155	5720	3,758
216	0,188	7810	3,893
214	0,216	8360	3,921
212	0,222	8730	3,940
210	0,264	10350	4,014
208	0,286	11600	4,064
206	0,307	12060	<u>4,0813</u>
204	0,288	11070	4,045
202	0,268	10550	4,022
200	0,222	8700	3,940
198	0,185	7280	3,861
196	0,121	4760	3,678

XIV. táblázat

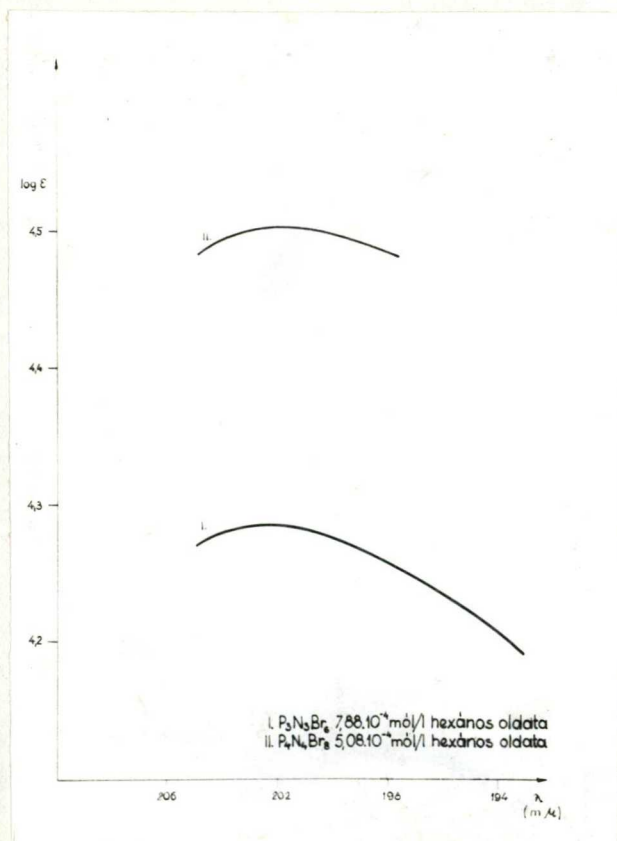
(CH ₃) ₂ Si(NCS) ₂			
0,01148 mól/l 111. 0,0000287 mól/l hexános oldata			
λ nm	$\log I_0/I$	ϵ	$\log \epsilon$
282	0,014	12,42	1,095
278	0,030	26,2	1,419
274	0,066	57,71	1,761
270	0,127	112	2,050
266	0,246	214,4	2,330
262	0,470	412	2,616
258	0,850	743	2,872
254	1,118	965	2,985
250	1,350	1180	3,071
248	1,380	1205	3,082
246	1,392	1241	3,094
244	1,325	1157	3,062
242	1,282	1141	3,058
240	1,146	1002	3,001
238	1,026	896	2,952
236	0,900	786	2,894
234	0,778	679	2,830
232	0,662	578	2,760
230	0,560	489	2,689
228	0,460	402	2,605
224	0,309	270	2,431
222	0,248	216,5	2,334
220	0,218	192	2,284
218	0,180	157,2	2,196
216	0,174	150,2	2,178
214	0,250	218,2	2,338
212	0,618	540	2,732
208	0,009	3140	3,496
206	0,024	8360	3,922
204	0,060	20950	4,320
202	0,118	41600	4,620
200	0,154	53700	4,730
199	0,169	59000	4,770
198	0,194	67700	4,830
197	0,184	64300	4,808
196	0,149	52000	4,716
195	0,138	48200	4,684
194	0,114	39900	4,600
193	0,100	34900	4,542
192	0,066	2305	3,364

XV. táblázat

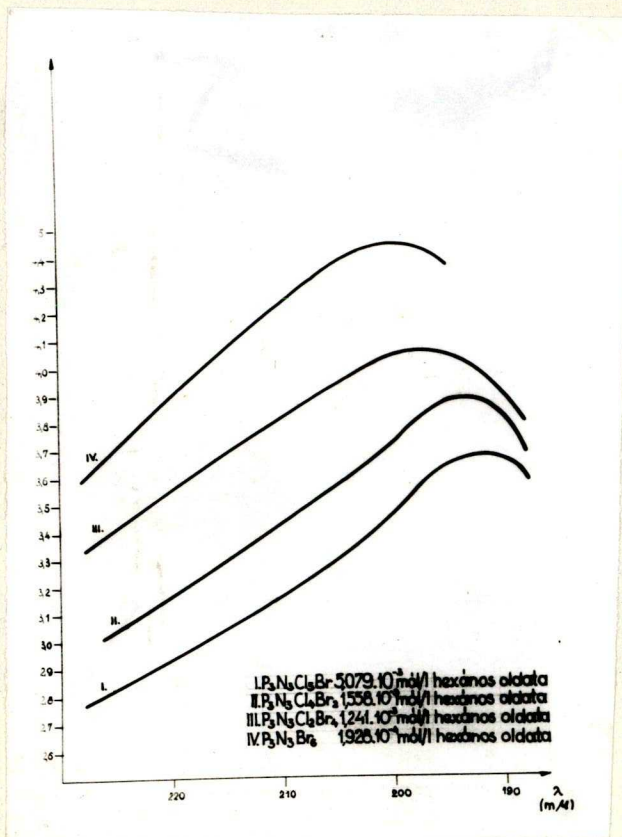
λ m μ	Ph-NCS 0,0001408 111. 0,0000704 mól/l benzines oldata		OH ₂ -NCS 0,012 111. 0,0006 mól/l benzines oldata	
	ϵ	log ϵ	ϵ	log ϵ
300	1000	3,00		
296	1536	3,186		
292	2620	3,418		
288	5230	3,718		
284	5570	3,746		
282	6130	3,787		
280	6630	3,823	56,1	1,75
279	6680	3,825		
278	6630	3,822		
276	6250	3,796	73,0	1,863
275	6310	3,800		
274	6500	3,813		
273	6640	3,822		
272	6730	3,828	165	2,17
271	6620	3,820		
270	6410	3,806		
268	6220	3,795	183	2,262
264	5380	3,730	385	2,585
260	4410	3,645	802	2,904
256	3830	3,54	1100	3,042
252	5680	3,74	1550	3,190
248	4760	3,677	1920	3,283
246			1982	3,297
244	3840	3,584	2010	3,302
242			1970	3,295
240	3120	3,494		
239	2970	3,473		
238	2880	3,460		
237	2860	3,456		
236	2940	3,467	1465	3,167
234	3830	3,584		
232	6520	3,814	1065	3,027
228	14600	4,165	829	2,918
224	21300	4,329	598	2,773
222	23700	4,375		
220	24200	4,384	484	2,686
219	23900	4,379		
218	22900	4,360	474	2,676
216	21600	4,334	465	2,667
214	19800	4,296	475	2,676
213	19600	4,293		
212	19620	4,294	491	2,692
210	20600	4,314		
208	23100	4,364	690	2,839
206	30600	4,486		
204			2010	3,301
200			8200	3,914
198			14670	4,166
196			21200	4,325



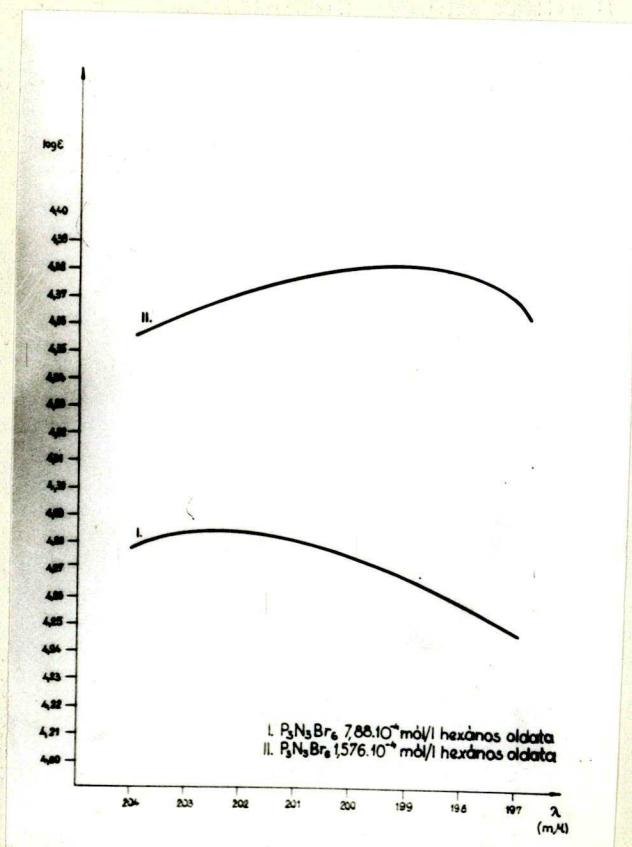
1.1. ábra



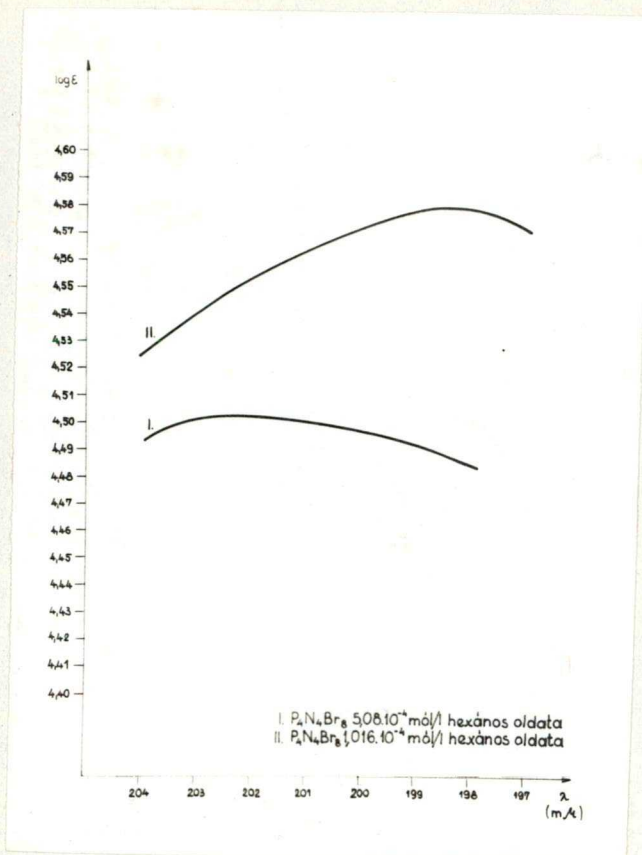
2.1. ábra



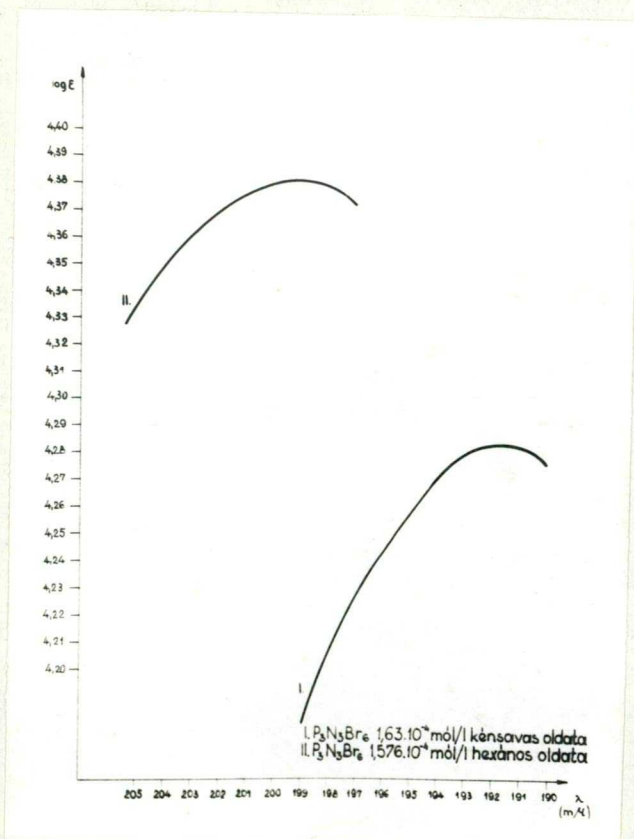
3. ábra



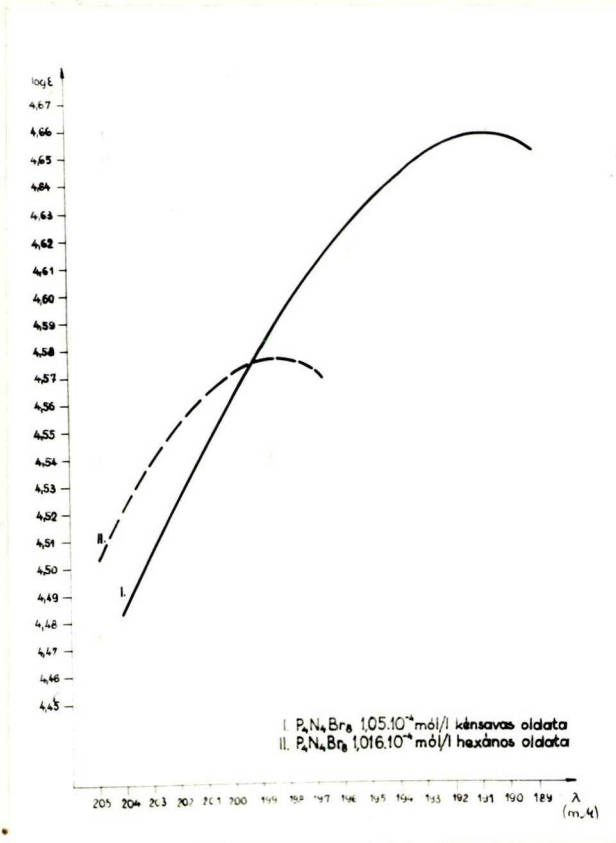
4. ábra



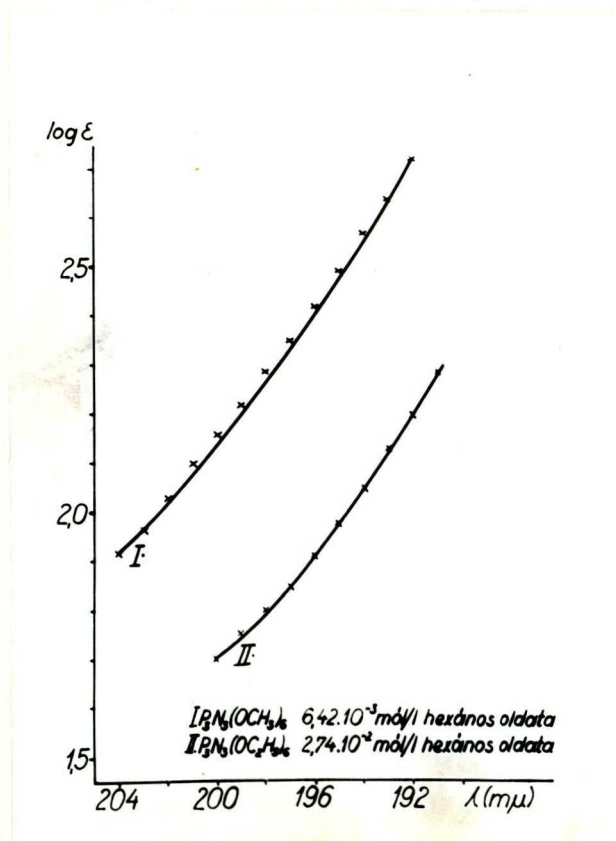
5. ábra



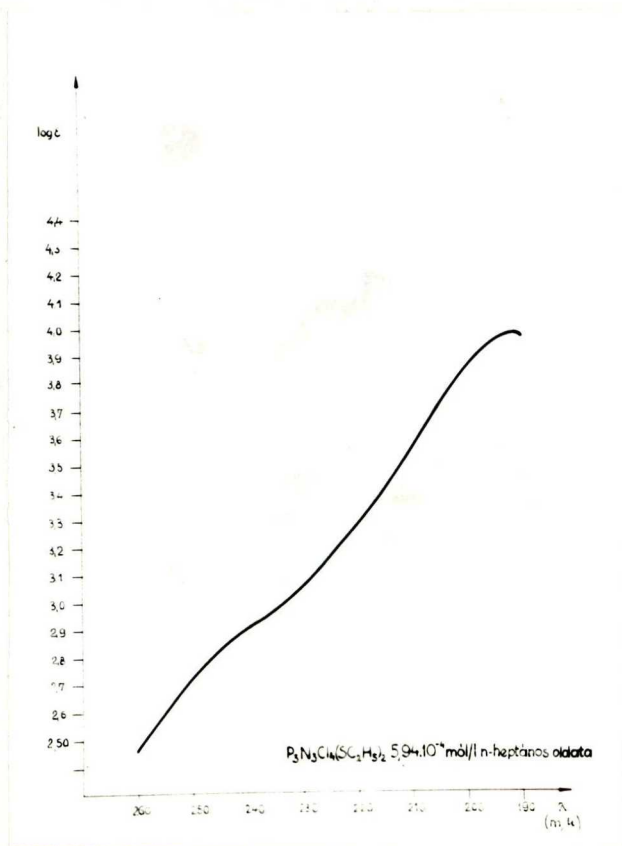
6. ábra



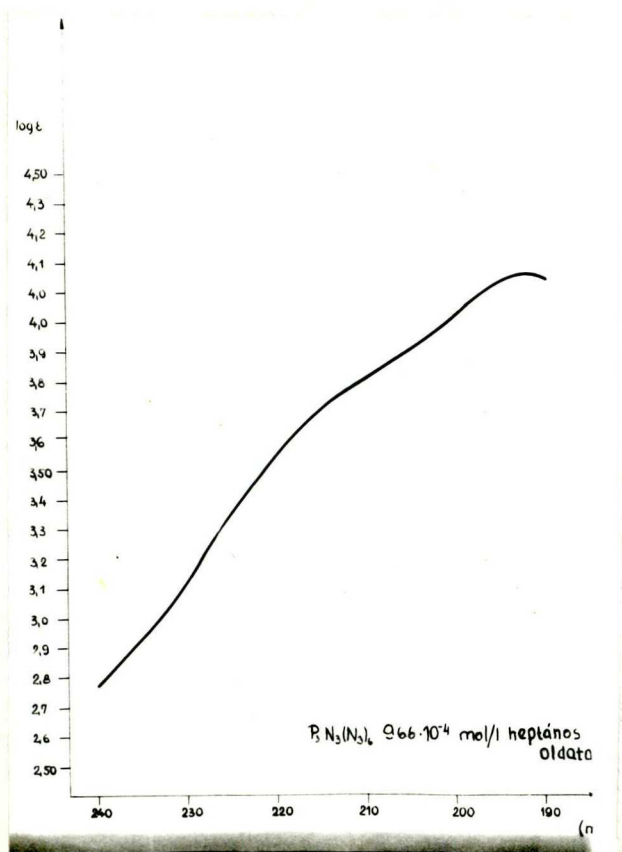
7. ábra



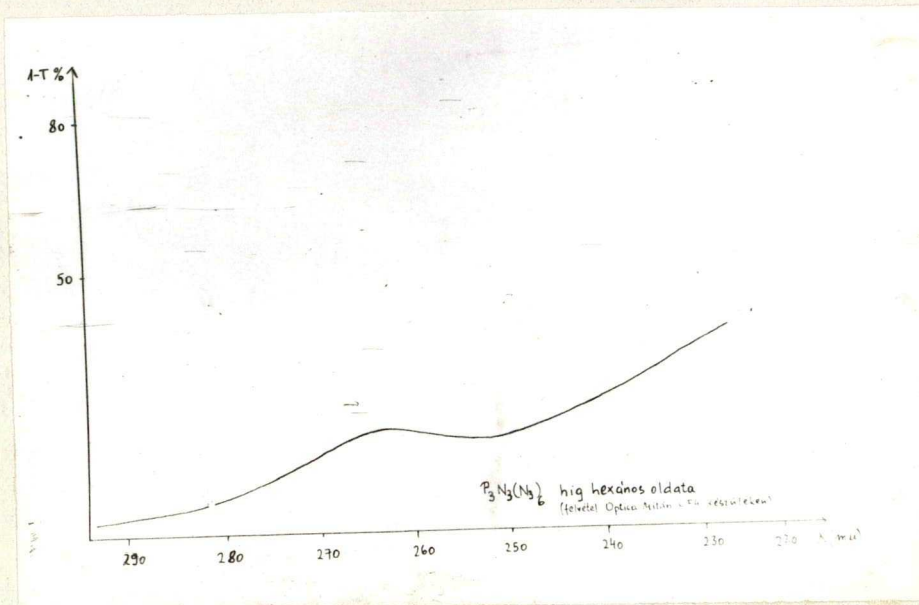
8. ábra



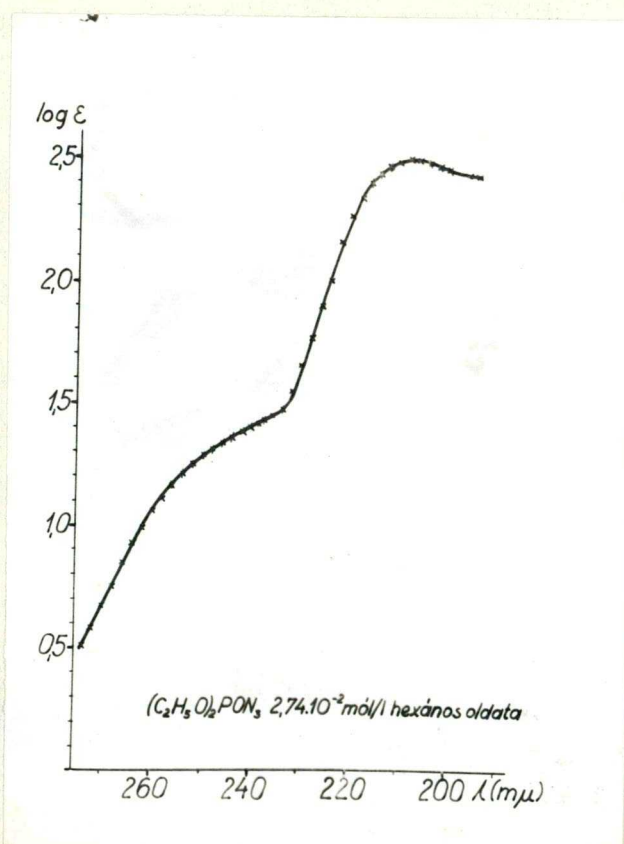
9. ábra



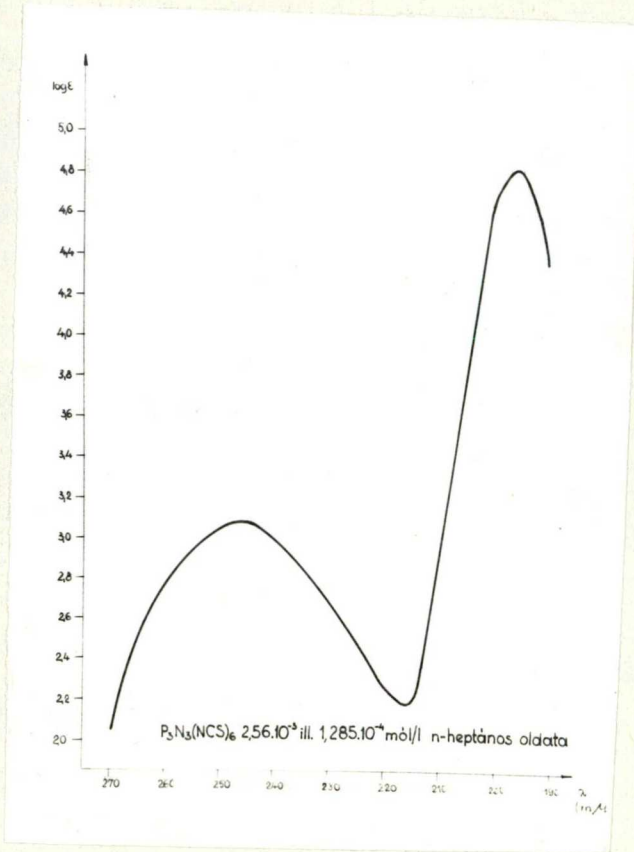
10. ábra



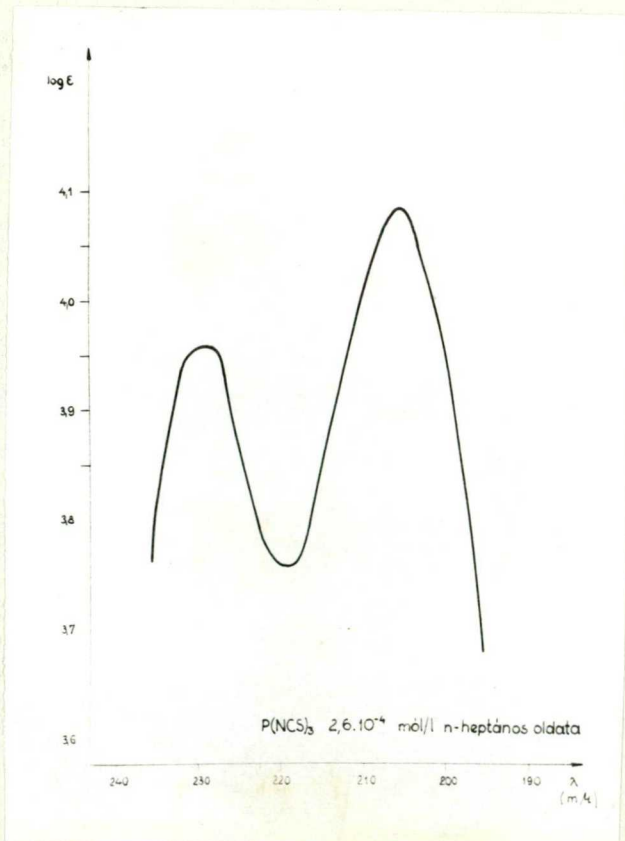
11. ábra



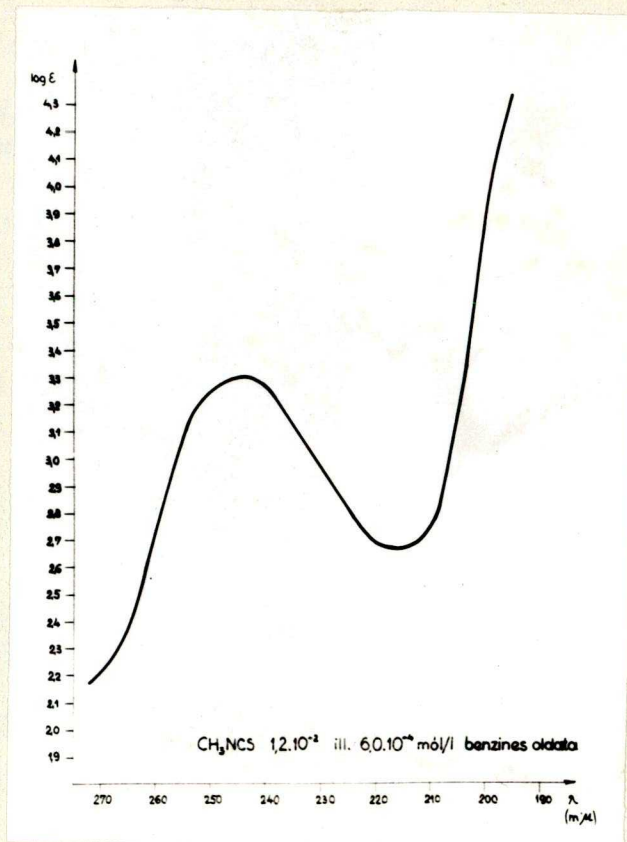
12. ábra



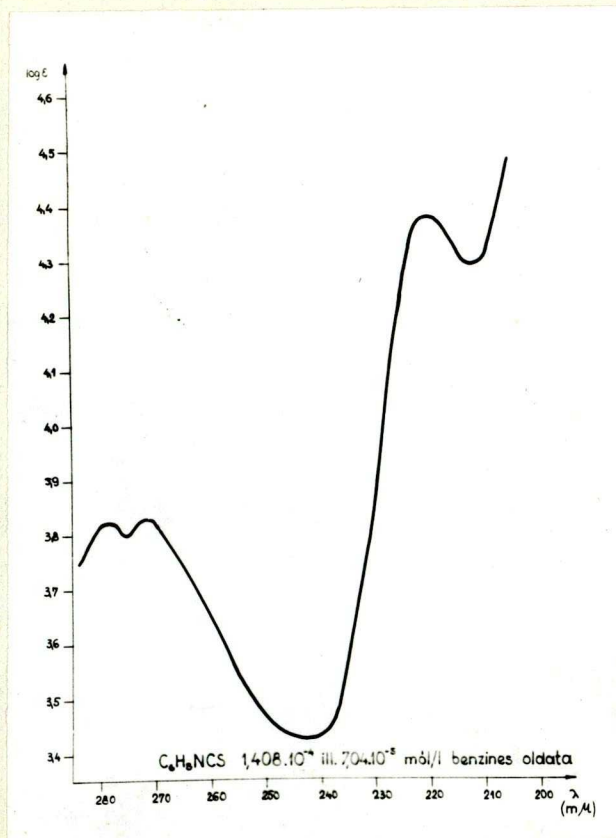
13. ábra



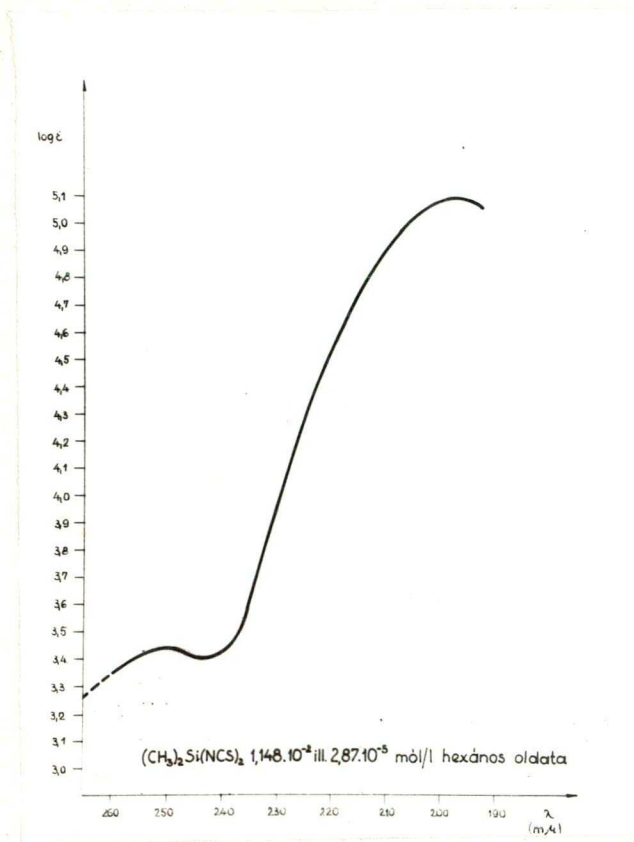
14. ábra



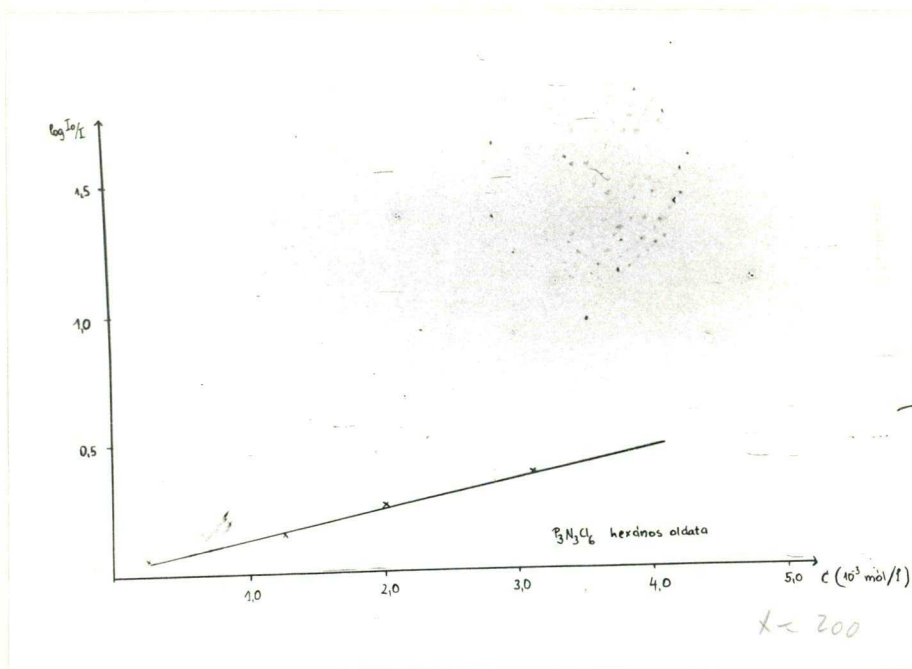
15. ábra



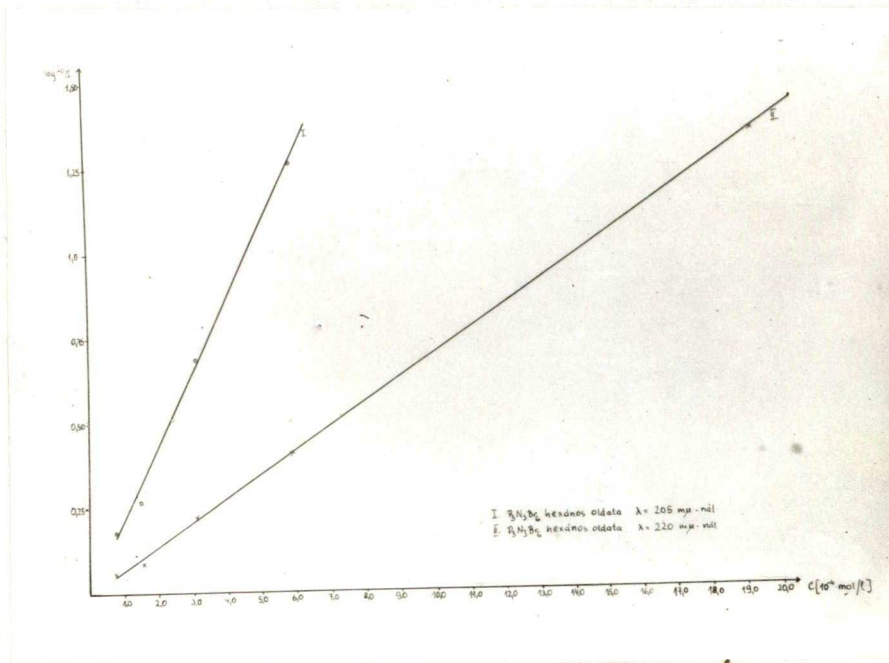
16. ábra



17. ábra



18. ábra



19. ábra

Infravörös spektroszkópiai mérések

Vizsgálatainkat UNICAM SP 100 és HILGER 800 típusu spektrofotométeren végeztük², az $1800 - 2200 \text{ cm}^{-1}$ -ig terjedő tartományban. Oldószerként p.a. tisztaságu abszolút szén-tetrakloridot használtunk. Az infravörös spektrumot részben analitikai céllal, azonosításra használtuk fel, részben pedig az integrált abszorpció-intenzitásértékek meghatározására.

Az azonosítást az egyes vegyületek előállításánál feltüntetett dolgozatokban talált infravörös felvételekkel történő összehasonlítás alapján végeztük el. Kivételt képezett három vegyület: a hexakisz-azido-trifoszfor-nitrid, illetve a diamino-tetraazido-trifoszfor-nitrid, valamint a

hexakisz-N-izo-tiocianáto-trifoszfor-nitrid, melyeknek spektruma tudomásunk szerint nem szerepelt az irodalomban. A foszfor-nitrid-gyűrű $P = N$ vegyértékrezgés frekvenciája trimer gyűrű esetén a $\sim 1200 \text{ cm}^{-1}$, tetramer gyűrű esetén a $\sim 1315 \text{ cm}^{-1}$ tartományban van. Ez az érték a szubsztituensek gyűrűre gyakorolt elektronszívó, illetve elektronszálló hatásától függően 1450 cm^{-1} -től 1150 cm^{-1} -ig változik.

²E helyen is köszönetet mondok dr. Horváth Erzsébet egy. adjunktusnak a UNICAM SP 100 és Pulay Péter tud. munkatársnak a HILGER 800 spektrofotométeren történt infravörös spektrum-felvételekért.

N_3P_3 gyűrű
szubsztituensei

P = N
frekvencia cm^{-1}

F_6	1297
Cl_2F_4	1283, 1276
Cl_4F_2	1246, 1226
Cl_6	1218, 1220
$(N_2H_3)_6$	1218
NCS	1208
Cl_5Br	1205
Cl_4Br_2	1202
N_3	1200
Cl_2Br_4	1180
Br_6	1170
$[CH_3)_2N]_6$	1195
$[CH_3(CH_2)_nNH]_6$ n=1-5	1192
$(CH_3)_6$	1180
$(CH_3NH)_6$	1175
$(NH_2)_6$	1170
$(CH_3CH_2)_6$	1157

Az infravörös spektrum tartományban jelentkező többi rezgés részben a gyűrű rezgésével, deformációjával, elongációjával, továbbá a szubsztituenscsoportok szimmetrikus és aszimmetrikus rezgésével, valamint hajlításával kapcsolatos. Például a trimer-foszfor-nitrid-dikloridnál a PCl_2 szimmetrikus rezgésfrekvencia 670 cm^{-1} , a PCl_2 aszimmetrikus rezgésfrekvencia pedig 782 cm^{-1} ^a ~~és~~ PCl_2 deformációs 100 cm^{-1} stb. jelentkezik [27.a-f]. Az aminocsoport jellemző N—H vegyérték-

kötés-frekvenciája 3400 cm^{-1} körüli érték.

A többszörös kötést tartalmazó N_3 -csoport [28.a,b] aszimmetrikus frekvenciája $2237\text{--}2040\text{ cm}^{-1}$ tartományban van. Így a hexakisz-azido-trifoszfor-nitridnél 2165 cm^{-1} , míg a diamino-tetraazido-trifoszfor-nitridnél 2160 cm^{-1} . Az aszimmetrikus sávnál gyakran FERMI-rezonancia folytán dublett felhasadás tapasztalható. A szimmetrikus azidsáv $1350\text{--}1170\text{ cm}^{-1}$ tartományba esik, így a hexakisz-azido-trifoszfor-nitrid esetén 1255 cm^{-1} , a diamino-tetraazido-trifoszfor-nitridnél cm^{-1} . A $900\text{--}630\text{ cm}^{-1}$ tartományban jelentkező rezgés pedig deformációs rezgés, például a hexakisz-azido-trifoszfor-nitridnél 800 cm^{-1} -nél jelentkezik.

Az izo-tiocianátoknál az aszimmetrikus vegyértékrezgés $2300\text{--}1900\text{ cm}^{-1}$, néha dublett felhasadással, például a fenil-izo-tiocianátnál, a dietil-szilil-di-izo-tiocianátnál. A hexakisz-izo-tiocianáto-trifoszfor-nitrid esetében 1960 cm^{-1} -nél jelentkezik.

A szimmetrikus rezgési sáv $1250\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ tartományba esik, például a hexakisz-izo-tiocianáto-trifoszfor-nitridnél 1056 cm^{-1} . Végül a hajlítási frekvenciatartomány $800\text{--}900\text{ cm}^{-1}$, például a hexakisz-izo-tiocianáto-trifoszfor-nitridnél 892 cm^{-1} .

A többszörös kötésű csoportokat, mint például az azid- és izo-tiocianát-csoportot tartalmazó vegyületek infrevörös aszimmetrikus csoport sávjait, melyek viszonylag jól elkülönültek, felhasználtuk az integrált abszorpciointenzitás meghatározásához.

Az integrált (abszolút) sávintenzitás mérésének
elméleti alapjai [29.]

Az intenzitás mérés elméleti alapját a LAMBERT-BEER-törvény adja:

$$-dI = \epsilon_v c I dl \quad , \quad (1.)$$

ahol I = intenzitás

l = rétegvastagság

c = koncentráció

ϵ_v = moláris extinkció koefficiens.

Ha I_1 intenzitású monokromatikus fénysugár hagyja el a fényforrást, ami egy l -rétegvastagságú, c -koncentrációjú oldaton halad át, a kilépő I_1 -intenzitású fény, valamint a kezdeti I_1 között a következő összefüggés áll fenn:

$$I_1 = I_1 - (I_a + I_{old} + \sum I_r + \sum I_s) \quad , \quad (2.)$$

ahol: I_1 = az l -rétegvastagságú abszorpciós rétegen áthaladt sugár intenzitása

I_1 = a beeső monokromatikus sugárzás intenzitása

I_a = az anyag által abszorbeált sugárzás intenzitása

I_{old} = az oldószer által abszorbeált sugárzás intenzitása

$\sum I_r$ = a cella felületének tükrözése miatt fellépő intenzitáscsökkenés

$\sum I_s$ = a fényszórás miatt fellépő intenzitáscsökkenés.

Abban az esetben, ha az oldószer abszorpcióra aktív anyagot nem tartalmaz (tehát spektroszkópiailag tiszta oldószernek tekinthető), a rajta keresztülhaladó sugárzás intenzitása a kö-

vetkező összefüggéssel írható le:

$$I_0 = I_1 - (I_{old}^* + \sum I_r^* + \sum I_s^*) \quad (3.)$$

ahol: I_0 = l-rétegvastagságu oldószer átjárt sugár intenzitása, valamint

$$\sum I_{old}^* \sim \sum I_{old}$$

$$\sum I_r^* \sim \sum I_r$$

$$\sum I_s^* \sim \sum I_s \quad .$$

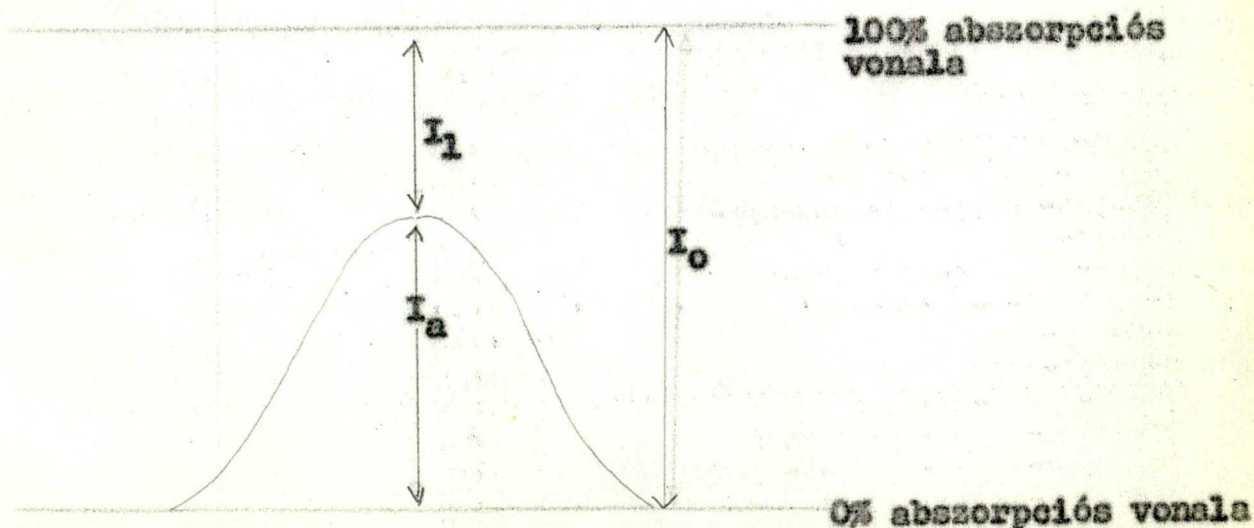
A fenti két összefüggésben szereplő vesszős, illetve vessző nélküli tagok egymástól való - első közelítésben elhanyagolható - különbségét, az oldószerben levő abszorpcióra aktív oldott anyag okozza.

A (2.) és (3.) összefüggést egybevetve:

$$I_0 - I_1 = I_a \quad (4.)$$

$$I_1 + I_a = I_0 \quad (5.)$$

$$I_0 - I_a = I_1 \quad (6.)$$



Az oldott anyag által okozott relatív fénygyengülést pedig az (1.) integrálásával kapjuk:

$$-\int_{I_0}^{I_1} \frac{dI}{I} = \int_{l=0}^l \epsilon_v c dl \quad (7.)$$

$$-\left[\ln I \right]_{I_0}^{I_1} = \left[\epsilon_v c l \right]_{l=0}^l$$

$$\ln I_1 - \ln I_0 = -\epsilon_v c l$$

$$\ln \frac{I_1}{I_0} = -\epsilon_v c l$$

$$I_1 = I_0 e^{-\epsilon_v c l} \quad (8.)$$

Ebből:

$$\epsilon_v = \frac{1}{c \cdot l} \ln \left(\frac{I_0}{I_1} \right)_v \quad (9.)$$

illetve:

$$\epsilon'_v = \frac{2.303}{c \cdot l} \lg \left(\frac{I_0}{I_1} \right)_v \quad (10.)$$

A $\ln \frac{I_0}{I_1}$ viszonyt optikai sűrűségnek (abszorbancia) nevezzük.

Ha méréseinket nem egy $v =$ konstans hullámhosszával, hanem egy $v \rightarrow v'$ terjedő hullámterjedő tartományban végeztük, az integrált (abszolút) sávintenzitást a (10.) összefüggés további integrálásával nyerjük:

$$A = \int_{\text{sáv}} \epsilon_v dv = 2,303 \int_{\text{sáv}} \epsilon'_v dv \quad , \quad (11.)$$

ahol A a tényleges integrált sávintenzitás.

Az előzőekben levezetett összefüggések csak ideálisan monokromatikus sugárzás esetén érvényesek. A gyakorlatban a monokromátor rácának véges szélessége miatt, ideálisan monokromatikus sugárzás nem állítható elő, így az I_1 és I_0 helyett a T_1 és T_0 mért intenzitásokkal definiált ún. látszólagos moláris extinkciós koefficiens (ϵ_v^a), illetve a látszólagos integrált sávintenzitást tudjuk meghatározni:

$$\epsilon_v^a = \frac{1}{c \cdot l} \ln \left(\frac{T_0}{T_1} \right)_v = \frac{2,303}{c \cdot l} \log \left(\frac{T_0}{T_1} \right)_v \quad (12.)$$

illetve:

$$B = \int_{\text{sáv}} \epsilon_v^a dv = 2,303 \int_{\text{sáv}} \epsilon'_v dv \quad , \quad (13.)$$

ahol B a látszólagos integrált sávintenzitás. A tényleges és a látszólagos integrált sávintenzitás között a következő összefüggés van:

$$\lim_{c \cdot l \rightarrow 0} B = A \quad (14.)$$

Az integrált sávinzintensitás kiszámításának módszere

Számításainknál a módosított WILSON—WELS [30.] módszert alkalmaztuk. Különböző koncentráció és rétegvastagság mellett, felvettük a vizsgált azid- és izo-tiocianát-származékok abszorpciós spektrumát, az $1800 - 2200 \text{ cm}^{-1}$ tartományban. A vizsgált oldatok koncentrációit úgy célszerű megválasztani, hogy a mérés hibája minimális legyen. Ez teljesül, ha:

$$E = -\log T = \epsilon d c$$

ahol T = transzmittancia,

$$\Delta E = -0,4343 \frac{\Delta T}{T} = \epsilon d \Delta c$$

$$\frac{\Delta E}{E} = -0,4343 \frac{\Delta T}{T E} = 0,4343 \frac{\Delta T}{T \log T} = \frac{\Delta c}{c}$$

differentiálva és zéróval egyenlővé téve:

$$\frac{d \left(\frac{0,4343 \Delta T}{T \log T} \right)}{dT} = \frac{0,4343 \Delta T (0,4343 + \log T)}{(T \log T)^2}$$

innen:

$$0,4343 + \log T = 0$$

$$\log T = -0,4343$$

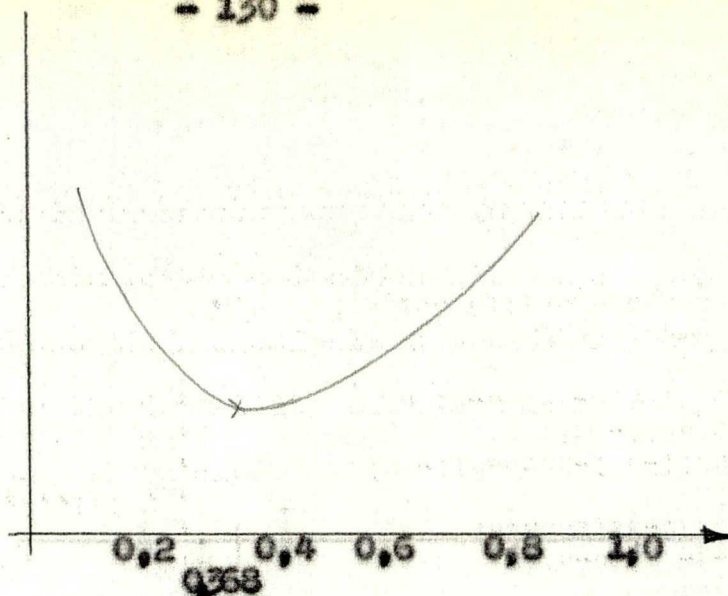
$$T = 0,368$$

Transzmittancia % = 36,8

Abszorbanca % = $100 - 36,8 = 63,2$.

$\frac{\Delta c}{c}$

- 130 -



A készülék a T_a értékét ábrázolja a hullámszám függvényében. Számításainkhoz először a T_0 értékét határoztuk meg. Ez nem más, mint a 0% abszorpció vonalától, (azaz az alaponaltól) a 100 % abszorpció vonaláig mért távolság. Ezután az egyes hullámszámokhoz tartozó T_a -értékeket olvastuk le a grafikonról, majd a $T_0 - T_a = T_1$ összefüggés alapján kiszámítottuk a T_1 -értékeket. Az így kapott T_0 , illetve T_1 -értékek segítségével képeztük az egyes hullámszámokhoz tartozó $\log \frac{T_0}{T_1}$ -értékeket. Az oldatok koncentrációját úgy választottuk meg, hogy az abszorpciós görbe magassága $\sim 60\%$ abszorpciótartományba essen. A felvétel, valamint a papír haladási sebességét úgy választottuk meg, hogy a diagram meredeksége $\sim 45^\circ$ legyen. A kapott eredmények pontossága ekkor lesz a legnagyobb.

Ha a görbe meredeksége igen nagy, mint például az azidszármazékoknál, szárnykorrekciót szükségtelen alkalmazni. Ha a meredekség kicsi, mint például az izo-tiocianátok esetén, akkor vagy szárnykorrekciót alkalmazunk, vagy a számításokban a $T_0 - T_1 = T_a$ elhanyagolhatóan kis értékéig vesszük a görbét

figyelembe.

Ahol a sáv közvetlen közelében más sáv is jelentkezik (mint pl. az azidoknál), ezek intenzitását is hozzá kell mérni a fősáv intenzitásához, mivel ezek, a rendszerint gyenge sávok, energiájukat a fősáv energiájából szivják.

A (12.) és (13.) összefüggés alapján kiszámítottuk az egyes B-értékeket:

$$B_{csop} = \frac{2,303}{c \cdot l \cdot z} \int_{\text{sáv}} \log \frac{T_0}{T_1} = \frac{2,303}{c \cdot l \cdot z} C \quad (15.)$$

ahol z = a molekulában levő aktív (azid, illetve izo-tio-cianát) csoport száma

C = az extinkciós görbe alatti terület.

Az extinkciós görbe alatti területet a SIMSON-formula segítségével számoltuk ki:

$$C = \int_{\text{sáv}} \log \frac{T_0}{T_1} = \frac{h}{2} S$$

ahol

$$S = \left[\left(\log \frac{T_0}{T_1} \right)_1 + 4 \sum \left\{ \left(\log \frac{T_0}{T_1} \right)_2 + \left(\log \frac{T_0}{T_1} \right)_4 + \dots + \left(\log \frac{T_0}{T_1} \right)_{2n} \right\} + \right. \\ \left. + 2 \sum \left\{ \left(\log \frac{T_0}{T_1} \right)_3 + \left(\log \frac{T_0}{T_1} \right)_5 + \dots + \left(\log \frac{T_0}{T_1} \right)_{2n-1} \right\} + \left(\log \frac{T_0}{T_1} \right)_{2n+1} \right]$$

Az extinkciós görbe alatti terület (C) közel azonos az abszorpciós görbe alatti területtel, mivel:

$$\ln \frac{I_0}{I_1} \approx \frac{I_0 - I_1}{I_0} \approx \frac{I_a}{I_0}$$

Az egyes $\log \frac{I_0}{I_1}$ -értékeket $h = \nu_{n-1} - \nu_{n-2} = 10 \text{ cm}^{-1}$, illetve $6,66 \text{ cm}^{-1}$, illetve 5 cm^{-1} -ként olvastuk le. A kapott B-értékeket c.l függvényében ábrázolva és grafikusán c.l = 0 értékre extrapolálva, az origóból kimetszett érték adja a keresett tényleges integrált intenzitás értéket (A_{csop}). Azokban az esetekben, ahol a félérték-szélesség lényegesen nagyobb, mint az ideális görbe alaknál (ilyenkor széles, lapos görbéket kell approximálni, ami nagyobb pontatlanságot eredményez) a lineáris extrapoláció szükségtelennek bizonyul, mivel a B-értékek egy bizonyos érték körül szórnak. Ebben az esetben az A értékét átlagolással határozzuk meg.

Számításainkban $c = \text{mól.liter}^{-1}$, $l = \text{cm}$ és $h = \text{cm}^{-1}$ egységekben szerepeltek, így az integrált sávintenzitás egységére $\text{cm}^{-2} \text{mól}^{-1} \text{litert}$ kaptunk. Az értékeket célszerű 10^4 nagyságrendben megadni.

Az integrált intenzitások kiszámítása

A különböző izo-tiocianát-, továbbá azidszármazékok infravörös integrált intenzitásértékeinek kiszámítását a következőkben közöljük[†]

[†]A foszfor-tri-izo-tiocianát- és a dimetil-szilil-di-izo-tiocianát-származékoknál az A-értéket meghatározó grafikon negatív iránytangense mérési hibából ered. A fellépő hiba mértéke nem haladja meg a 10%-ot.

1./ $c = 0,309\%$ $T_0 = 23,25 \text{ cm}$ $l = 2,17 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$ $c \cdot l = 1,388 \cdot 10^{-4}$
 $c = 6,397 \cdot 10^{-3} \text{ mol.liter}^{-1}$ $\log T_0 = 1,3664$ $h = 6,66 \text{ cm}^{-1}$ mol.cm.liter^{-1}

Tagszám	T_1	$\log T_1$	$\log T_0 - \log T_1$	S tagjai
1	23,10	1,3636	0,0028	0,0028
2	22,80	1,3579	0,0085	0,0340
3	22,80	1,3579	0,0085	0,0170
4	22,55	1,3532	0,0132	0,0528
5	22,15	1,3454	0,0210	0,0420
6	21,50	1,3324	0,0340	0,1360
7	20,60	1,3139	0,0525	0,1050
8	19,50	1,2900	0,0764	0,3056
9	17,80	1,2502	0,1162	0,2324
10	15,35	1,1861	0,1803	0,7212
11	12,65	1,1021	0,2643	0,5286
12	10,20	1,0086	0,3578	1,4312
13	8,35	0,9217	0,4447	0,8894
14	7,05	0,8482	0,5182	2,0728
15	6,50	0,8129	0,5535	1,1070
16	6,70	0,8261	0,5403	2,1612
17	7,25	0,8603	0,5061	1,0122
18	8,05	0,9058	0,4606	1,8424
19	8,50	0,9294	0,4370	0,8740
20	8,85	0,9469	0,4195	1,6780
21	9,45	0,9754	0,3910	0,7820
22	10,05	1,0022	0,3642	1,4568
23	10,55	1,0233	0,3431	0,6862
24	11,35	1,0550	0,3114	1,2456
25	12,65	1,1021	0,2643	0,5286
26	14,15	1,1508	0,2156	0,8624
27	15,50	1,1903	0,1761	0,3522
28	16,70	1,2227	0,1437	0,5748
29	17,75	1,2492	0,1172	0,2344
30	18,65	1,2707	0,0957	0,3828
31	19,30	1,2856	0,0808	0,1616
32	19,95	1,2999	0,0665	0,2660
33	20,30	1,3075	0,0589	0,1178
34	20,60	1,3139	0,0525	0,2100
35	20,75	1,3170	0,0494	0,0988
36	20,90	1,3202	0,0462	0,1848
37	21,05	1,3233	0,0431	0,0862
38	21,10	1,3243	0,0421	0,1684
39	21,15	1,3253	0,0411	0,0822
40	21,20	1,3263	0,0401	0,1604
41	21,35	1,3294	0,0370	0,0740
42	21,50	1,3324	0,0340	0,1360
43	21,70	1,3365	0,0299	0,0598
44	21,80	1,3385	0,0279	0,1116
45	22,00	1,3424	0,0240	0,0480
46	22,25	1,3473	0,0191	0,0764
47	22,40	1,3503	0,0161	0,0322
48	22,55	1,3532	0,0132	0,0528
49	22,65	1,3551	0,0113	0,0113

$$2./ c = 0,309\% \quad T_0 = 23,25 \text{ cm} \quad l = 1,37 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \quad c \cdot l = 0,8764 \cdot 10^{-4} \text{ ml.cm.liter}^{-1}$$

$$c = 6,397 \cdot 10^{-3} \text{ ml/l}^{-1} \quad \log T_0 = 1,3664 \quad h = 6,66 \text{ cm}^{-1}$$

Tagsadn	T_1	$\log T_1$	$\log T_0 - \log T_1$	s tagjai
1	22,00	1,3579	0,0085	0,0085
2	22,60	1,3541	0,0123	0,0492
3	22,10	1,3444	0,0220	0,0440
4	21,45	1,3314	0,0350	0,1400
5	20,45	1,3107	0,0557	0,1114
6	19,05	1,2799	0,0865	0,3460
7	17,15	1,2343	0,1321	0,2642
8	15,35	1,1861	0,1803	0,7212
9	13,55	1,1319	0,2345	0,4690
10	12,15	1,0846	0,2818	1,1272
11	11,45	1,0588	0,3076	0,6152
12	11,25	1,0512	0,3152	1,2608
13	11,70	1,0682	0,2982	0,5964
14	12,40	1,0934	0,2730	1,0920
15	12,90	1,1106	0,2558	0,5116
16	13,15	1,1189	0,2475	0,9900
17	13,65	1,1351	0,2313	0,4626
18	14,15	1,1508	0,2156	0,8624
19	14,50	1,1614	0,2050	0,4100
20	15,00	1,1761	0,1903	0,7612
21	15,90	1,2014	0,1650	0,3300
22	16,85	1,2266	0,1398	0,5592
23	17,85	1,2516	0,1148	0,2296
24	18,75	1,2730	0,0934	0,3736
25	19,45	1,2889	0,0775	0,1550
26	20,10	1,3032	0,0632	0,2528
27	20,50	1,3118	0,0546	0,1092
28	21,00	1,3222	0,0442	0,1768
29	21,25	1,3274	0,0390	0,0780
30	21,45	1,3314	0,0350	0,1400
31	21,65	1,3355	0,0309	0,0618
32	21,70	1,3365	0,0299	0,1196
33	21,75	1,3375	0,0289	0,0578
34	21,80	1,3385	0,0279	0,1116
35	21,90	1,3404	0,0260	0,0520
36	21,95	1,3414	0,0250	0,0900
37	22,10	1,3444	0,0220	0,0440
38	22,15	1,3454	0,0210	0,0840
39	22,20	1,3464	0,0200	0,0400
40	22,30	1,3483	0,0181	0,0724
41	22,50	1,3522	0,0142	0,0284
42	22,55	1,3532	0,0132	0,0528
43	22,65	1,3551	0,0113	0,0226
44	22,70	1,3560	0,0104	0,0416
45	22,85	1,3589	0,0075	0,0150
46	22,85	1,3589	0,0075	0,0300
47	22,90	1,3598	0,0066	0,0132
48	22,95	1,3608	0,0056	0,0224
49	23,00	1,3617	0,0047	0,0047
				14,2210

$$3./ c = 0,1548 \quad T_0 = 23,25 \text{ cm} \quad l = 2,17 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \quad c \cdot l = 0,690 \cdot 10^{-4} \text{ mol.cm.liter}^{-1}$$

$$c = 3,188 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \quad \log T_0 = 1,3664 \quad h = 6,66 \text{ cm}^{-1}$$

Tagszám	T_1	$\log T_1$	$\log T_0 - \log T_1$	s tagjai
1	22,90	1,3598	0,0066	0,0066
2	22,85	1,3589	0,0075	0,0300
3	22,80	1,3579	0,0085	0,0170
4	22,70	1,3560	0,0104	0,0416
5	22,65	1,3551	0,0113	0,0226
6	22,50	1,3522	0,0142	0,0568
7	22,50	1,3522	0,0142	0,0284
8	22,40	1,3503	0,0161	0,0644
9	22,30	1,3483	0,0181	0,0362
10	22,12	1,3448	0,0216	0,0864
11	22,10	1,3444	0,0220	0,0440
12	21,95	1,3414	0,0250	0,1000
13	21,95	1,3414	0,0250	0,0500
14	21,90	1,3404	0,0260	0,1040
15	21,80	1,3385	0,0279	0,0558
16	21,75	1,3375	0,0289	0,1156
17	21,62	1,3349	0,0315	0,0630
18	21,50	1,3324	0,0340	0,1360
19	21,30	1,3284	0,0380	0,0760
20	21,00	1,3222	0,0442	0,1768
21	20,55	1,3128	0,0536	0,1072
22	20,00	1,3010	0,0654	0,2616
23	19,35	1,2867	0,0779	0,1594
24	18,70	1,2718	0,0946	0,3784
25	17,85	1,2516	0,1148	0,2296
26	16,75	1,2240	0,1424	0,5696
27	15,65	1,1945	0,1719	0,3438
28	15,00	1,1761	0,1903	0,7612
29	14,42	1,1590	0,2074	0,4148
30	14,00	1,1461	0,2203	0,3812
31	13,60	1,1335	0,2329	0,4658
32	13,20	1,1206	0,2458	0,9832
33	12,90	1,1106	0,2558	0,5116
34	12,40	1,0934	0,2730	1,0920
35	11,80	1,0719	0,2945	0,5890
36	11,30	1,0531	0,3133	1,2532
37	11,70	1,0682	0,2982	0,5964
38	12,50	1,0969	0,2695	1,0780
39	13,95	1,1446	0,2218	0,4436
40	15,70	1,1959	0,1705	0,6820
41	17,65	1,2467	0,1197	0,2390
42	19,45	1,2889	0,0775	0,3100
43	20,60	1,3139	0,0525	0,1050
44	21,60	1,3345	0,0319	0,1276
45	22,15	1,3454	0,0210	0,0420
46	22,45	1,3512	0,0152	0,0608
47	22,80	1,3579	0,0085	0,0170
48	23,15	1,3646	0,0018	0,0018

14,0164

$$4./ c = 0,1948$$

$$T_0 = 23,25 \text{ cm } l = 1,37 \cdot 10^{-2} \text{ cm } c \cdot l = 0,4368 \cdot 10^{-4} \text{ mol.cm.liter}^{-1}$$

$$c = 3,188 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \log T_0 = 1,3664 \quad h = 6,66 \text{ cm}^{-1}$$

Tagazán	T_1	$\log T_1$	$\log T_0 - \log T_1$	S tagjai
1	23,20	1,3655	0,0009	0,0009
2	22,95	1,3608	0,0056	0,0224
3	22,52	1,3526	0,0138	0,0276
4	21,80	1,3385	0,0270	0,1116
5	21,00	1,3222	0,0442	0,0884
6	19,80	1,2967	0,0697	0,2788
7	18,40	1,2648	0,1016	0,2032
8	17,20	1,2355	0,1309	0,5236
9	16,20	1,2095	0,1569	0,3138
10	15,55	1,1917	0,1747	0,6988
11	15,40	1,1875	0,1789	0,3578
12	15,75	1,1973	0,1691	0,6764
13	16,20	1,2095	0,1569	0,3138
14	16,55	1,2188	0,1476	0,5904
15	16,90	1,2279	0,1385	0,2770
16	17,10	1,2330	0,1334	0,5336
17	17,45	1,2418	0,1246	0,2492
18	17,75	1,2492	0,1172	0,4688
19	18,00	1,2553	0,1111	0,2222
20	18,65	1,2707	0,0957	0,3828
21	19,30	1,2856	0,0808	0,1616
22	19,95	1,2999	0,0665	0,2660
23	20,57	1,3132	0,0532	0,1064
24	21,00	1,3222	0,0442	0,1768
25	21,40	1,3304	0,0360	0,0720
26	21,70	1,3365	0,0299	0,1196
27	22,05	1,3434	0,0230	0,0460
28	22,20	1,3464	0,0200	0,0800
29	22,35	1,3493	0,0171	0,0342
30	22,35	1,3493	0,0171	0,0684
31	22,45	1,3512	0,0152	0,0304
32	22,47	1,3516	0,0148	0,0592
33	22,52	1,3526	0,0138	0,0276
34	22,50	1,3522	0,0142	0,0568
35	22,60	1,3541	0,0123	0,0246
36	22,65	1,3551	0,0113	0,0452
37	22,70	1,3560	0,0104	0,0208
38	22,70	1,3560	0,0104	0,0416
39	22,78	1,3576	0,0088	0,0176
40	22,80	1,3579	0,0085	0,0340
41	22,90	1,3598	0,0066	0,0132
42	22,95	1,3608	0,0056	0,0056
				7,8487

$$5./ c = 0,4740\% \quad T_0 = 2475 \text{ cm} \quad l = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \quad c \cdot l = 2,45 \cdot 10^{-4} \\ c = 9,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \quad \log T_0 = 1,3936 \quad h = 10 \text{ cm}^{-1} \quad \text{mol.cm.liter}^{-1}$$

Tagenda	T_1	$\log T_1$	$\log T_0 - \log T_1$	S tagjai
1	24,50	1,3892	0,0044	0,0044
2	24,17	1,3833	0,0103	0,0412
3	23,87	1,3779	0,0157	0,0314
4	23,46	1,3703	0,0233	0,0932
5	23,00	1,3617	0,0319	0,0638
6	22,60	1,3541	0,0395	0,1580
7	22,15	1,3454	0,0482	0,0964
8	21,95	1,3414	0,0522	0,2088
9	21,64	1,3353	0,0583	0,1166
10	21,50	1,3324	0,0612	0,2448
11	21,26	1,3276	0,0660	0,1320
12	20,90	1,3202	0,0734	0,2936
13	20,15	1,3043	0,0893	0,1786
14	19,00	1,2788	0,1148	0,4592
15	17,25	1,2368	0,1568	0,3136
16	15,20	1,1818	0,2118	0,8472
17	12,25	1,0881	0,3055	0,6110
18	9,05	0,9566	0,4370	1,7480
19	6,33	0,8014	0,5922	1,1844
20	5,40	0,7324	0,6612	2,6448
21	4,75	0,6767	0,7169	1,4338
22	4,07	0,6096	0,7867	3,1468
23	3,43	0,5353	0,8583	1,7166
24	2,87	0,4579	0,9357	3,7428
25	3,10	0,4914	0,9022	1,8044
26	4,75	0,6767	0,7169	2,8676
27	8,20	0,9138	0,4798	0,9596
28	14,04	1,1474	0,2462	0,9848
29	18,60	1,2695	0,1241	0,2482
30	21,15	1,3253	0,0683	0,2732
31	23,02	1,3621	0,0315	0,0630
32	23,65	1,3738	0,0198	0,0792
33	24,50	1,3892	0,0044	0,0088
34	24,34	1,3863	0,0073	<u>0,0073</u>
				26,8071

6./ $c = 0,2375$ $T_0 = 2475 \text{ cm}$ $l = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$ $c \cdot l = 1,225 \cdot 10^{-4}$
 $c = 4,90 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ $\log T_0 = 1,3936$ $h = 10 \text{ cm}^{-1}$ mol.cm.liter^{-1}

Tagasán	T_1	$\log T_1$	$\log T_0 - \log T_1$	s tagjai
1	24,65	1,3918	0,0018	0,0018
2	24,51	1,3893	0,0043	0,0172
3	24,20	1,3838	0,0098	0,0196
4	23,90	1,3784	0,0152	0,0608
5	23,66	1,3740	0,0196	0,0392
6	23,50	1,3711	0,0225	0,0900
7	23,33	1,3679	0,0257	0,0514
8	23,25	1,3664	0,0272	0,1088
9	23,15	1,3646	0,0290	0,0580
10	22,97	1,3612	0,0324	0,1296
11	22,52	1,3526	0,0410	0,0820
12	21,80	1,3385	0,0551	0,2204
13	20,75	1,3170	0,0766	0,1532
14	19,47	1,2894	0,1042	0,4168
15	17,50	1,2430	0,1506	0,3012
16	14,70	1,1673	0,2263	0,9052
17	12,44	1,0948	0,2988	0,5976
18	11,25	1,0512	0,3424	1,3696
19	10,50	1,0212	0,3724	0,7448
20	9,70	0,9868	0,4068	1,6272
21	8,69	0,9390	0,4546	0,9092
22	7,77	0,8904	0,5032	2,0128
23	8,04	0,9053	0,4883	0,9766
24	10,10	1,0043	0,3893	1,5572
25	13,25	1,1222	0,2714	0,5428
26	17,85	1,2516	0,1420	0,5680
27	21,35	1,3294	0,0642	0,1284
28	22,74	1,3568	0,0368	0,1472
29	23,96	1,3795	0,0141	0,0282
30	23,85	1,3775	0,0161	0,0644
31	24,65	1,3918	0,0018	0,0018
				13,9310

$$7./ c = 0,1535 \quad T_0 = 2475 \text{ cm} \quad l = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \quad c.l = 0,8175 \cdot 10^{-4} \text{ mol.cm.liter}^{-1}$$

$$c = 3,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \quad \log T_0 = 1,3936 \quad h = 10 \text{ cm}^{-1}$$

Tagasám	T_1	$\log T_1$	$\log T_0 - \log T_1$	S tagjai
1	24,65	1,3918	0,0018	0,0018
2	24,50	1,3892	0,0044	0,0176
3	24,34	1,3863	0,0073	0,0146
4	24,23	1,3844	0,0092	0,0368
5	24,05	1,3811	0,0125	0,0250
6	23,95	1,3793	0,0143	0,0572
7	23,76	1,3759	0,0177	0,0354
8	23,70	1,3748	0,0188	0,0752
9	23,65	1,3738	0,0198	0,0396
10	23,47	1,3705	0,0231	0,0924
11	23,06	1,3629	0,0307	0,0614
12	22,59	1,3539	0,0397	0,1568
13	21,80	1,3385	0,0551	0,1102
14	20,75	1,3170	0,0766	0,3064
15	19,25	1,2844	0,1092	0,2184
16	16,95	1,2292	0,1644	0,6576
17	15,45	1,1889	0,2047	0,4094
18	14,30	1,1553	0,2383	0,9552
19	13,68	1,1361	0,2575	0,5150
20	12,96	1,1126	0,2810	1,1240
21	12,05	1,0810	0,3126	0,6252
22	11,15	1,0475	0,3463	1,3852
23	11,40	1,0569	0,3367	0,6734
24	13,59	1,1332	0,2604	1,0416
25	16,25	1,2109	0,1827	0,3654
26	20,00	1,3010	0,0926	0,3704
27	22,45	1,3512	0,0424	0,0848
28	23,27	1,3668	0,0268	0,1072
29	24,25	1,3847	0,0089	0,0178
30	24,00	1,3802	0,0134	0,0134
				9,5964

A B-értékek kiszámítása:

1./ $S = 24,4897$

$$C = \frac{h}{3} S = \frac{6,66}{3} 24,4897 = 54,342$$

$$c.l.z = 6,397 \cdot 10^{-3} \cdot 2,17 \cdot 10^{-2} \cdot 6 = 8,322 \cdot 10^{-4}$$

$$B = \frac{2,303}{c.l.z} C = \frac{1,25 \cdot 10^2}{8,322 \cdot 10^{-4}} = 15,0 \cdot 10^4$$

2./ $S = 14,2210$

$$C = \frac{h}{3} S = \frac{6,66}{3} 14,221 = 31,57$$

$$c.l.z = 6,392 \cdot 10^{-3} \cdot 1,37 \cdot 10^{-2} \cdot 6 = 5,254 \cdot 10^{-4}$$

$$B = \frac{2,303}{c.l.z} C = \frac{72,7}{5,254 \cdot 10^{-4}} = 13,84 \cdot 10^4$$

3./ $S = 14,0164$

$$C = \frac{h}{3} S = \frac{6,66}{3} 14,0164 = 31,12$$

$$c.l.z = 3,186 \cdot 10^{-3} \cdot 2,17 \cdot 10^{-2} \cdot 6 = 4,143 \cdot 10^{-4}$$

$$B = \frac{2,303}{c.l.z} C = \frac{71,648}{4,143 \cdot 10^{-4}} = 17,3 \cdot 10^4$$

4./ $S = 7,0487$

$$C = \frac{h}{3} S = \frac{6,66}{3} 7,0487 = 17,424$$

$$c.l.z = 3,186 \cdot 10^{-3} \cdot 1,37 \cdot 10^{-2} \cdot 6 = 2,61889 \cdot 10^{-4}$$

$$B = \frac{2,303}{c.l.z} C = \frac{40,12}{2,61889 \cdot 10^{-4}} = 15,3 \cdot 10^4$$

5./ $S = 26,8071$

$$C = \frac{h}{3} S = \frac{10}{3} 26,8071 = 89,357$$

$$c.l.z = 9,8 \cdot 10^{-3} \cdot 2,5 \cdot 10^{-2} \cdot 6 = 14,7 \cdot 10^{-4}$$

$$B = \frac{2,303}{c.l.z} C = \frac{205,75}{14,7 \cdot 10^{-4}} = 13,997 \cdot 10^4$$

6./ $s = 13,9310$

$$c = \frac{h}{s} = \frac{10}{3} 13,931 = 46,436$$

$$c.l.z = 4,9 \cdot 10^{-3} \cdot 2,5 \cdot 10^{-2} \cdot 6 = 7,35 \cdot 10^{-4}$$

$$B = \frac{2,303}{c.l.z} c = \frac{106,93}{7,35 \cdot 10^{-4}} = 14,55 \cdot 10^4$$

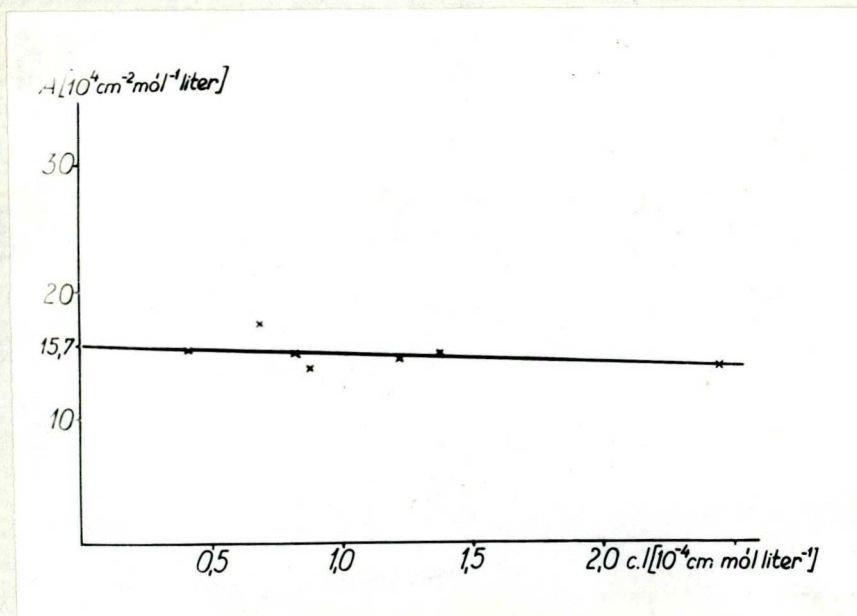
7./ $s = 9,5964$

$$c = \frac{h}{s} = \frac{10}{3} 9,5964 = 31,988$$

$$c.l.z = 3,27 \cdot 10^{-3} \cdot 2,5 \cdot 10^{-2} \cdot 6 = 4,905 \cdot 10^{-4}$$

$$B = \frac{2,303}{c.l.z} c = \frac{73,655}{4,905 \cdot 10^{-4}} = 15,0164 \cdot 10^4$$

Az A-érték meghatározása:



P(NCS)₂

1./ c = 0,177%

$T_0 = 23,50 \text{ cm}$ $l = 1,85 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$ $c.l. = 1,6 \cdot 10^{-4}$
 $c = 0,8625 \cdot 10^{-2} \text{ mol.liter}^{-1}$ $\log T_0 = 1,3710$ $h = 6,66 \text{ cm}^{-1}$ mol.cm.liter^{-1}

Tagszám	T_1	$\log T_1$	$\log T_0 - \log T_1$	S tagjai
1	23,40	1,3692	0,0018	0,0018
2	23,10	1,3636	0,0074	0,0296
3	22,85	1,3589	0,0121	0,0242
4	22,60	1,3541	0,0169	0,0676
5	22,30	1,3483	0,0227	0,0454
6	21,45	1,3314	0,0396	0,1584
7	20,50	1,3118	0,0592	0,1184
8	19,20	1,2833	0,0877	0,3508
9	17,30	1,2381	0,1329	0,2658
10	14,60	1,1644	0,2066	0,8264
11	11,40	1,0569	0,3141	0,6282
12	8,20	0,9138	0,4572	1,8288
13	5,90	0,7709	0,6001	1,2002
14	5,20	0,7160	0,6550	2,6200
15	5,65	0,7521	0,6189	1,2378
16	7,30	0,8633	0,5077	2,0308
17	9,85	0,9934	0,3776	0,7552
18	11,00	1,0719	0,2991	1,1964
19	12,60	1,1004	0,2706	0,5412
20	13,25	1,1222	0,2488	0,9952
21	14,85	1,1717	0,1993	0,3936
22	16,45	1,2162	0,1548	0,6192
23	17,35	1,2393	0,1317	0,2634
24	17,75	1,2492	0,1218	0,4872
25	17,75	1,2492	0,1218	0,2436
26	17,75	1,2492	0,1218	0,4872
27	17,75	1,2492	0,1218	0,2436
28	18,30	1,2625	0,1085	0,4340
29	18,95	1,2776	0,0934	0,1888
30	19,65	1,2934	0,0776	0,3104
31	20,25	1,3064	0,0646	0,1292
32	20,75	1,3170	0,0540	0,2160
33	21,20	1,3263	0,0447	0,0894
34	21,60	1,3345	0,0365	0,1460
35	21,75	1,3375	0,0335	0,0670
36	21,95	1,3414	0,0296	0,1184
37	22,20	1,3464	0,0246	0,0492
38	22,35	1,3493	0,0217	0,0068
39	22,45	1,3512	0,0198	0,0396
40	22,50	1,3522	0,0188	0,0752
41	22,70	1,3560	0,0150	0,0300
42	22,75	1,3570	0,0140	0,0560
43	22,80	1,3579	0,0131	0,0262
44	22,85	1,3589	0,0121	0,0484
45	22,90	1,3598	0,0112	0,0224
46	22,95	1,3608	0,0102	0,0408
47	23,00	1,3617	0,0093	0,0186
48	23,00	1,3617	0,0093	0,0093
				19,8667

2./ $c = 0,177\%$ $T_0 = 23,50\text{cm}$ $l = 1,05 \cdot 10^{-2}\text{cm}$ $c \cdot l = 0,91 \cdot 10^{-4}$
 $c = 0,8625 \cdot 10^{-2}\text{mol.liter}^{-1}$ $\log T_0 = 1,3710$ $h = 6,66\text{cm}^{-1}$ mol.cm.liter^{-1}

Tagusan	T_1	$\log T_1$	$\log T_0 - \log T_1$	S tagjai
1	23,20	1,3655	0,0055	0,0055
2	22,82	1,3583	0,0127	0,0508
3	22,40	1,3503	0,0207	0,0414
4	21,60	1,3345	0,0365	0,1460
5	20,50	1,3118	0,0592	0,1184
6	18,90	1,2765	0,0945	0,3780
7	16,80	1,2253	0,1457	0,2914
8	14,35	1,1569	0,2141	0,8564
9	12,20	1,0864	0,2846	0,5692
10	11,10	1,0453	0,3257	1,3028
11	11,10	1,0453	0,3257	0,6314
12	12,30	1,0899	0,2811	1,1244
13	14,20	1,1523	0,2187	0,4374
14	15,70	1,1959	0,1751	0,7004
15	16,13	1,2076	0,1634	0,3268
16	16,35	1,2135	0,1575	0,6300
17	17,20	1,2355	0,1355	0,2710
18	18,60	1,2695	0,1015	0,4060
19	19,50	1,2900	0,0810	0,1620
20	20,05	1,3021	0,0689	0,2756
21	20,05	1,3021	0,0689	0,1378
22	20,10	1,3032	0,0678	0,2712
23	20,15	1,3043	0,0667	0,1334
24	20,35	1,3086	0,0624	0,2496
25	20,83	1,3187	0,0523	0,1046
26	21,25	1,3274	0,0436	0,1744
27	21,55	1,3335	0,0375	0,0750
28	21,80	1,3385	0,0325	0,1300
29	22,10	1,3444	0,0266	0,0532
30	22,35	1,3493	0,0217	0,0868
31	22,45	1,3512	0,0198	0,0396
32	22,60	1,3541	0,0169	0,0676
33	22,65	1,3551	0,0159	0,0318
34	22,75	1,3570	0,0140	0,0560
35	22,80	1,3579	0,0131	0,0262
36	22,85	1,3589	0,0121	0,0484
37	22,95	1,3608	0,0102	0,0204
38	23,00	1,3617	0,0093	0,0093
				10,4602

3./ $c = 0,177\%$ $T_0 = 23,50\text{cm}$ $l = 0,55 \cdot 10^{-2}\text{cm}$ $c \cdot l = 0,4757 \cdot 10^{-4}$
 $c = 0,869 \cdot 10^{-2}\text{m6l.liter}^{-1}$ $\log T_0 = 1,3710$ $h = 6,66\text{cm}^{-1}$ m6l.cm.liter^{-1}

Tagozám	T_1	$\log T_1$	$\log T_0 - \log T_1$	s tagjai
1	23,42	1,3696	0,0014	0,0014
2	23,10	1,3636	0,0074	0,0296
3	22,65	1,3551	0,0159	0,0318
4	21,90	1,3404	0,0306	0,1224
5	20,85	1,3191	0,0519	0,1038
6	19,40	1,2878	0,0832	0,3328
7	17,95	1,2541	0,1169	0,2338
8	16,50	1,2175	0,1535	0,6140
9	16,05	1,2055	0,1655	0,3310
10	16,35	1,2135	0,1975	0,6300
11	17,50	1,2443	0,1267	0,2534
12	18,60	1,2695	0,1015	0,4060
13	19,15	1,2822	0,0888	0,1776
14	19,22	1,2838	0,0872	0,3438
15	19,25	1,2844	0,0866	0,1732
16	20,05	1,3021	0,0689	0,2756
17	20,95	1,3212	0,0498	0,0996
18	21,52	1,3328	0,0382	0,1528
19	21,60	1,3345	0,0365	0,0730
20	21,68	1,3361	0,0349	0,1396
21	21,75	1,3375	0,0335	0,0670
22	21,82	1,3389	0,0321	0,1284
23	21,98	1,3420	0,0290	0,0580
24	22,13	1,3450	0,0260	0,1040
25	22,38	1,3499	0,0211	0,0422
26	22,60	1,3541	0,0169	0,0676
27	22,72	1,3564	0,0146	0,0292
28	22,83	1,3585	0,0125	0,0500
29	22,90	1,3598	0,0112	0,0224
30	22,98	1,3614	0,0096	0,0384
31	23,00	1,3617	0,0093	0,0186
32	23,10	1,3636	0,0074	0,0296
33	23,15	1,3646	0,0064	0,0128
34	23,20	1,3655	0,0055	0,0220
35	23,20	1,3655	0,0055	0,0110
36	23,20	1,3655	0,0055	0,0055
				5,2369

4./ $c = 0,241\%$ $T_0 = 23,55\text{cm}$ $l = 1,85 \cdot 10^{-2}\text{cm}$ $c \cdot l = 2,198 \cdot 10^{-4}$
 $c = 1,1756 \cdot 10^{-2}\text{mol.liter}^{-1}$ $\log T_0 = 1,3720$ $h = 5,66\text{cm}^{-1}$ mol.cm.liter^{-1}

Tagozás	T_1	$\log T_1$	$\log T_0 - \log T_1$	S tagjai
1	23,41	1,3694	0,0076	0,0026
2	23,22	1,3659	0,0061	0,0244
3	22,85	1,3589	0,0131	0,0262
4	22,50	1,3522	0,0198	0,0792
5	22,22	1,3487	0,0253	0,0506
6	21,75	1,3375	0,0345	0,1330
7	20,75	1,3170	0,0550	0,1100
8	19,70	1,2945	0,0775	0,3100
9	18,30	1,2625	0,1095	0,2190
10	15,85	1,2000	0,1720	0,6030
11	12,70	1,1038	0,2682	0,5354
12	9,10	0,9590	0,4130	1,6520
13	5,90	0,7739	0,6011	1,2022
14	3,85	0,5855	0,4765	3,1450
15	3,10	0,4914	0,8806	1,7612
16	3,40	0,5315	0,8435	3,3620
17	4,80	0,6812	0,6938	1,3816
18	7,15	0,8543	0,5177	2,0738
19	9,20	0,9638	0,4082	0,8164
20	10,40	1,0170	0,3550	1,4200
21	11,25	1,0512	0,3208	0,6416
22	12,75	1,1055	0,2665	1,0660
23	14,75	1,1638	0,2032	0,4034
24	15,80	1,1937	0,1733	0,6932
25	16,30	1,2122	0,1598	0,3196
26	16,35	1,2135	0,1585	0,6340
27	16,30	1,2122	0,1598	0,3196
28	16,40	1,2148	0,1572	0,6208
29	17,00	1,2305	0,1415	0,2830
30	17,85	1,2516	0,1204	0,4816
31	18,65	1,2707	0,1013	0,2026
32	19,55	1,2912	0,0809	0,3232
33	20,08	1,3028	0,0692	0,1304
34	20,70	1,3160	0,0560	0,2240
35	21,12	1,3247	0,0473	0,0946
36	21,40	1,3304	0,0416	0,1604
37	21,75	1,3375	0,0345	0,0690
38	21,85	1,3395	0,0325	0,1300
39	22,08	1,3440	0,0280	0,0560
40	22,25	1,3473	0,0247	0,0908
41	22,40	1,3503	0,0217	0,0434
42	22,50	1,3522	0,0198	0,0792
43	22,65	1,3551	0,0169	0,0338
44	22,75	1,3570	0,0150	0,0600
45	22,80	1,3579	0,0141	0,0282
46	22,95	1,3608	0,0112	0,0448
47	23,00	1,3617	0,0103	0,0103

26,2731

5./ $c = 0,241\%$

$T_0 = 23,55$ $l = 1,05 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$ $c \cdot l = 1,234 \cdot 10^{-4}$
 $c = 1,174 \cdot 10^{-2} \text{ mól.liter}^{-1}$ $\log T_0 = 1,3720$ $h = 6,66 \text{ cm}^{-1}$ mól.cm.liter^{-1}

Tagozás	T_1	$\log T_1$	$\log T_0 - \log T_1$	s tagjai
1	23,42	1,3696	0,0024	0,0024
2	23,18	1,3651	0,0069	0,0276
3	22,80	1,3579	0,0141	0,0282
4	22,35	1,3493	0,0227	0,0908
5	21,73	1,3371	0,0349	0,0698
6	20,60	1,3139	0,0581	0,2324
7	19,22	1,2838	0,0882	0,1764
8	17,10	1,2330	0,1390	0,5560
9	14,40	1,1584	0,2136	0,4272
10	11,80	1,0719	0,3001	1,2004
11	9,50	0,9685	0,4035	0,8070
12	8,10	0,9085	0,4635	1,8540
13	8,25	0,9165	0,4555	0,9110
14	9,70	0,9868	0,3852	1,5408
15	12,08	1,0792	0,2928	0,5856
16	13,75	1,1383	0,2337	0,9348
17	14,55	1,1629	0,2091	0,4182
18	14,85	1,1717	0,2003	0,8012
19	16,05	1,2053	0,1667	0,3334
20	17,55	1,2443	0,1277	0,5108
21	18,55	1,2683	0,1037	0,2074
22	19,00	1,2788	0,0932	0,3728
23	19,05	1,2799	0,0921	0,1842
24	19,10	1,2810	0,0910	0,3640
25	19,10	1,2810	0,0910	0,1820
26	19,35	1,2867	0,0853	0,3412
27	20,00	1,3010	0,0710	0,1420
28	20,52	1,3122	0,0598	0,2392
29	21,00	1,3222	0,0498	0,0996
30	21,40	1,3304	0,0416	0,1664
31	21,78	1,3381	0,0339	0,0678
32	22,00	1,3424	0,0296	0,1184
33	22,23	1,3469	0,0251	0,0502
34	22,35	1,3493	0,0227	0,0908
35	22,55	1,3532	0,0188	0,0376
36	22,70	1,3560	0,0160	<u>0,0160</u>
				14,1876

$$6./ c = 0,241\%$$

$$T_0 = 23,55^{\circ}\text{C} \quad l = 0,55 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \quad h \cdot l = 0,6466 \cdot 10^{-4} \text{ mol.cm.liter}^{-1}$$

$$c = 1,1756 \cdot 10^{-2} \text{ mol.liter}^{-1} \quad \log T_0 = 1,3720 \quad h = 6,66 \text{ cm}^{-1}$$

Tagszám	T_1	$\log T_1$	$\log T_0 - \log T_1$	s tagjai
1	23,50	1,3711	0,0009	0,0009
2	23,07	1,3631	0,0089	0,0356
3	22,50	1,3522	0,0198	0,0396
4	21,75	1,3375	0,0345	0,1380
5	20,65	1,3149	0,0571	0,1142
6	18,95	1,2776	0,0944	0,3776
7	16,95	1,2292	0,1428	0,2856
8	15,20	1,1818	0,1902	0,7608
9	14,05	1,1477	0,2243	0,4486
10	13,90	1,1430	0,2290	0,9160
11	14,75	1,1688	0,2032	0,4064
12	16,30	1,2122	0,1598	0,6392
13	17,65	1,2467	0,1253	0,2506
14	18,20	1,2601	0,1119	0,4476
15	18,35	1,2636	0,1084	0,2168
16	18,90	1,2765	0,0955	0,3820
17	19,90	1,2989	0,0731	0,1462
18	20,65	1,3149	0,0571	0,2284
19	21,00	1,3222	0,0498	0,0996
20	21,15	1,3253	0,0467	1,1868
21	21,18	1,3259	0,0461	0,0922
22	21,18	1,3259	0,0461	0,1844
23	21,35	1,3294	0,0426	0,0852
24	21,70	1,3365	0,0355	0,1420
25	22,00	1,3424	0,0296	0,0592
26	22,25	1,3473	0,0247	0,0988
27	22,49	1,3520	0,0200	0,0400
28	22,60	1,3545	0,0175	0,0700
29	22,75	1,3570	0,0150	0,0300
30	22,99	1,3598	0,0122	0,0488
31	22,95	1,3608	0,0112	0,0224
32	23,00	1,3617	0,0103	0,0412
33	23,08	1,3632	0,0088	0,0176
34	23,18	1,3651	0,0069	0,0276
35	23,22	1,3659	0,0061	0,0122
36	23,22	1,3659	0,0061	<u>0,0061</u>
				7,0982

A B-értékek kiszámítása:

1./ $S = 19,8667$

$$C = \frac{h}{\lambda} = \frac{6,66}{3} 19,8667 = 44,104$$

$$c.l.z = 0,8625 \cdot 10^{-2} \cdot 1,85 \cdot 10^{-2} \cdot 3 = 4,7868 \cdot 10^{-4}$$

$$B = \frac{2,303}{c.l.z} C = \frac{101,55}{4,7868 \cdot 10^{-4}} = 21,2152 \cdot 10^4$$

2./ $S = 10,4602$

$$C = \frac{h}{\lambda} = \frac{6,66}{3} 10,4602 = 23,2216$$

$$c.l.z = 0,8625 \cdot 10^{-2} \cdot 1,05 \cdot 10^{-2} \cdot 3 = 2,72 \cdot 10^{-4}$$

$$B = \frac{2,303}{c.l.z} C = \frac{53,47}{2,72 \cdot 10^{-4}} = 19,6807 \cdot 10^4$$

3./ $S = 5,2369$

$$C = \frac{h}{\lambda} = \frac{6,66}{3} 5,2369 = 11,6259$$

$$c.l.z = 0,8625 \cdot 10^{-2} \cdot 0,55 \cdot 10^{-2} \cdot 3 = 1,4231 \cdot 10^{-4}$$

$$B = \frac{2,303}{c.l.z} C = \frac{26,77}{1,4231 \cdot 10^{-4}} = 18,810 \cdot 10^4$$

4./ $S = 26,2731$

$$C = \frac{h}{\lambda} = \frac{6,66}{3} 26,2731 = 58,33$$

$$c.l.z = 1,174 \cdot 10^{-2} \cdot 1,85 \cdot 10^{-2} \cdot 3 = 6,5213 \cdot 10^{-4}$$

$$B = \frac{2,303}{c.l.z} C = \frac{134,302}{6,5213 \cdot 10^{-4}} = 20,594 \cdot 10^4$$

5./ $s = 14,1876$

$$c = \frac{h}{s} = \frac{6,66}{3} 14,1876 = 31,5$$

$$c.l.z = 1,174 \cdot 10^{-2} \cdot 1,05 \cdot 10^{-2} \cdot 3 = 3,698 \cdot 10^{-4}$$

$$B = \frac{2,303}{c.l.z} \cdot c = \frac{72,5}{3,698 \cdot 10^{-4}} = 19,611 \cdot 10^4$$

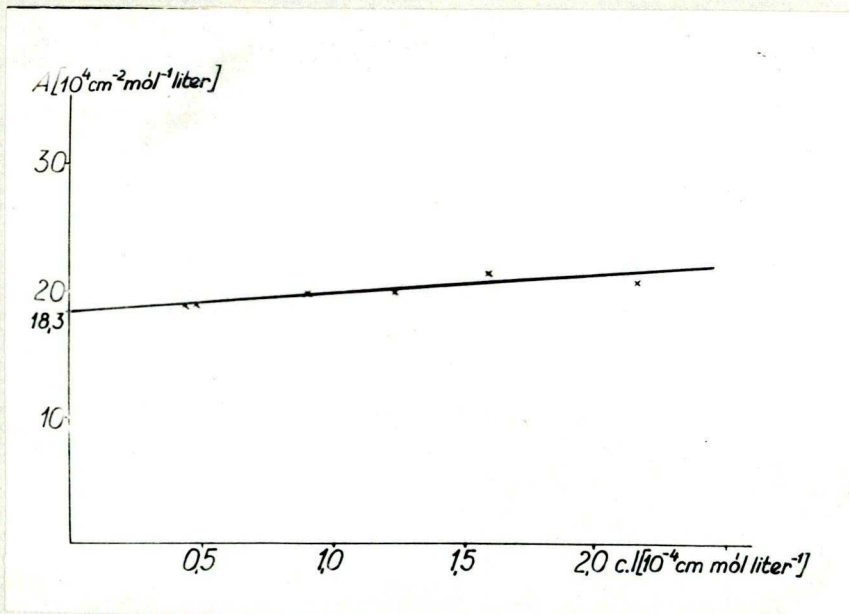
6./ $s = 7,0982$

$$c = \frac{h}{s} = \frac{6,66}{3} 7,0982 = 15,758$$

$$c.l.z = 1,174 \cdot 10^{-2} \cdot 0,55 \cdot 10^{-2} \cdot 3 = 1,9371 \cdot 10^{-4}$$

$$B = \frac{2,303}{c.l.z} \cdot c = \frac{36,284}{1,9371 \cdot 10^{-4}} = 18,731 \cdot 10^4$$

Az A-érték meghatározása:





$1./ c = 0,1905$ $T_0 = 23,55$ $l = 1,91 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$ $c \cdot l = 2,087 \cdot 10^{-4}$
 $c = 1,092 \cdot 10^{-2} \text{ mol.liter}^{-1}$ $\log T_0 = 1,3720$ $h = 6,66 \text{ cm}^{-1}$ mol.cm.liter^{-1}

Tagszám	T_1	$\log T_1$	$\log T_0 - \log T_1$	S tagjai
1	23,45	1,3701	0,0019	0,0019
2	23,15	1,3646	0,0074	0,0296
3	22,90	1,3598	0,0122	0,0244
4	22,70	1,3560	0,0160	0,0540
5	22,43	1,3512	0,0208	0,0416
6	21,73	1,3371	0,0349	0,1396
7	20,85	1,3190	0,0530	0,1060
8	19,45	1,2889	0,0831	0,3324
9	17,55	1,2443	0,1277	0,2554
10	15,20	1,1818	0,1902	0,7608
11	13,70	1,1367	0,2353	0,4706
12	13,70	1,1367	0,2353	0,9412
13	14,25	1,1578	0,2182	0,4364
14	14,45	1,1597	0,2123	0,2492
15	14,25	1,1538	0,2182	0,4364
16	14,60	1,1644	0,2076	0,8304
17	15,42	1,1881	0,1839	0,3678
18	16,23	1,2109	0,1611	0,6444
19	16,55	1,2188	0,1532	0,3064
20	16,35	1,2135	0,1585	0,6340
21	15,60	1,1931	0,1789	0,3978
22	14,12	1,1498	0,2222	0,8888
23	12,65	1,1021	0,2690	0,5398
24	12,65	1,1021	0,2699	1,0796
25	13,75	1,1351	0,2369	0,4738
26	15,23	1,1833	0,1887	0,7548
27	15,80	1,1987	0,1733	0,3466
28	17,00	1,2304	0,1416	0,5664
29	19,40	1,2878	0,0842	0,1684
30	20,95	1,3212	0,0508	0,2032
31	21,85	1,3395	0,0325	0,0650
32	22,30	1,3483	0,0237	0,0948
33	22,65	1,3551	0,0169	0,0338
34	22,85	1,3589	0,0131	0,0524
35	22,95	1,3608	0,0112	0,0224
36	23,15	1,3646	0,0074	0,0296
37	23,20	1,3655	0,0065	0,0130
38	23,23	1,3664	0,0056	0,0224
39	23,30	1,3674	0,0046	0,0046
				13,3797

2./ $c = 0,1908$ $T_0 = 23,55^{\circ}\text{C}$ $l = 1,11 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$ $c \cdot l = 1,212 \cdot 10^{-4}$
 $c = 1,092 \cdot 10^{-2} \text{ mol.liter}^{-1}$ $\log T_0 = 1,3720$ $h = 6,66 \text{ cm}^{-1}$ mol.cm.liter^{-1}

Tagszám	T_1	$\log T_1$	$\log T_0 - \log T_1$	s tagjai
1	23,45	1,3701	0,0019	0,0019
2	23,25	1,3664	0,0056	0,0224
3	23,00	1,3617	0,0103	0,0206
4	22,75	1,3570	0,0150	0,0600
5	22,35	1,3493	0,0227	0,0454
6	21,65	1,3355	0,0365	0,1460
7	20,50	1,3118	0,0602	0,1204
8	18,85	1,2753	0,0957	0,3868
9	17,30	1,2380	0,1340	0,2680
10	17,65	1,2317	0,1403	0,5612
11	17,75	1,2402	0,1228	0,2456
12	18,35	1,2636	0,1084	0,4336
13	18,45	1,2660	0,1060	0,2120
14	18,35	1,2636	0,1084	0,4336
15	18,75	1,2730	0,0990	0,1980
16	19,25	1,2844	0,0876	0,3504
17	19,55	1,2911	0,0809	0,1618
18	19,50	1,2900	0,0820	0,3280
19	19,05	1,2797	0,0923	0,1846
20	18,20	1,2605	0,1115	0,4460
21	16,98	1,2299	0,1421	0,2842
22	16,20	1,2095	0,1625	0,6900
23	16,60	1,2201	0,1519	0,3038
24	17,70	1,2480	0,1240	0,4960
25	18,90	1,2765	0,0955	0,1910
26	19,60	1,2923	0,0797	0,3188
27	20,60	1,3189	0,0531	0,1062
28	21,75	1,3375	0,0345	0,1980
29	22,35	1,3493	0,0227	0,0454
30	22,75	1,3570	0,0150	0,0600
31	22,85	1,3589	0,0131	0,0262
32	23,00	1,3617	0,0103	0,0412
33	23,20	1,3655	0,0065	0,0130
34	23,25	1,3664	0,0056	0,0224
35	23,30	1,3674	0,0046	0,0092
36	23,35	1,3683	0,0037	0,0037
				7,3354

$$3./ c = 0,196 \quad T_0 = 23,55^{\circ}\text{C} \quad l = 1,91 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \quad c \cdot l = 2,151 \cdot 10^{-4} \text{ mol.cm.liter}^{-1}$$

$$c = 1,126 \cdot 10^{-2} \text{ mol.liter}^{-1} \quad \log T_0 = 1,3720$$

Tagadán	T_1	$\log T_1$	$\log T_0 - \log T_1$	s tagjai
1	23,30	1,3674	0,0046	0,0046
2	23,10	1,3636	0,0084	0,0036
3	22,83	1,3585	0,0135	0,0270
4	22,58	1,3537	0,0183	0,0732
5	22,20	1,3464	0,0256	0,0512
6	21,50	1,3324	0,0396	0,1584
7	20,50	1,3118	0,0602	0,1204
8	18,95	1,2776	0,0944	0,3776
9	16,85	1,2266	0,1454	0,2908
10	14,75	0,1688	0,2032	0,8128
11	13,45	1,1287	0,2433	0,4866
12	13,22	1,1212	0,2508	1,0032
13	13,45	1,1287	0,2433	0,4866
14	13,20	1,1206	0,2514	1,0056
15	13,10	1,1173	0,2547	0,5094
16	13,75	1,1333	0,2337	0,9348
17	14,90	1,1732	0,1938	0,3976
18	15,65	1,1945	0,1775	0,7100
19	15,92	1,2019	0,1701	0,3402
20	15,45	1,1889	0,1831	0,7324
21	14,35	1,1569	0,2151	0,4302
22	12,75	1,1055	0,2665	1,0660
23	11,95	1,0774	0,2946	0,5892
24	12,55	1,0936	0,2734	1,0936
25	13,85	1,1415	0,2305	0,4610
26	14,70	1,1673	0,2047	0,8188
27	15,05	1,1775	0,1945	0,3890
28	17,15	1,2343	0,1377	0,5508
29	19,50	1,2900	0,0820	0,1640
30	21,10	1,3243	0,0477	0,1908
31	21,80	1,3385	0,0335	0,0670
32	22,25	1,3475	0,0247	0,0988
33	22,60	1,3541	0,0179	0,0358
34	22,85	1,3589	0,0131	0,0524
35	23,05	1,3627	0,0093	0,0186
36	23,15	1,3646	0,0074	0,0296
37	23,25	1,3664	0,0056	0,0112
38	23,20	1,3655	0,0065	0,0260
39	23,35	1,3683	0,0037	0,0037
				14,6525

4./ $c = 0,1968$ $T_0 = 23,55 \text{ cm}$ $l = 1,11 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$ $c \cdot l = 1,249 \cdot 10^{-4}$
 $c = 1,126 \cdot 10^{-2} \text{ mol.liter}^{-1}$ $\log T_0 = 1,3720$ $h = 6,66 \text{ cm}^{-1}$ mol.cm.liter^{-1}

Tagozás	T_1	$\log T_1$	$\log T_0 - \log T_1$	S tagjai
1	23,30	1,3674	0,0046	0,0046
2	23,10	1,3636	0,0084	0,0336
3	22,80	1,3579	0,0141	0,0282
4	22,20	1,3464	0,0256	0,1024
5	21,53	1,3330	0,0390	0,0780
6	20,20	1,3054	0,0666	0,2664
7	18,70	1,2718	0,1002	0,2004
8	17,25	1,2368	0,1352	0,5468
9	17,10	1,2330	0,1390	0,2780
10	17,65	1,2467	0,1253	0,5012
11	17,95	1,2541	0,1179	0,2358
12	17,85	1,2516	0,1204	0,4816
13	17,95	1,2541	0,1179	0,2358
14	18,50	1,2672	0,1048	0,4192
15	19,10	1,2810	0,0910	0,1820
16	19,15	1,2822	0,0898	0,3592
17	18,75	1,2730	0,0990	0,1980
18	17,75	1,2492	0,1228	0,4912
19	16,50	1,2175	0,1545	0,3090
20	16,15	1,2082	0,1638	0,6552
21	16,70	1,2227	0,1493	0,2986
22	17,95	1,2541	0,1179	0,4716
23	18,60	1,2695	0,1025	0,2050
24	19,30	1,2856	0,0864	0,3356
25	20,75	1,3170	0,0550	0,1100
26	21,95	1,3414	0,0306	0,1224
27	22,55	1,3531	0,0189	0,0378
28	22,80	1,3579	0,0141	0,0564
29	23,10	1,3636	0,0084	0,0168
30	23,15	1,3646	0,0074	0,0296
31	23,35	1,3683	0,0037	0,0074
32	23,35	1,3683	0,0037	0,0148
33	23,40	1,3692	0,0028	0,0056
34	23,45	1,3701	0,0019	0,0076
35	23,45	1,3701	0,0019	0,0038
36	23,50	1,3711	0,0009	0,0009
				7,3245

5./ $c = 0,190\%$ $T_0 = 23,55$ $l = 0,61 \cdot 10^{-2}$ cm $c \cdot l = 0,666 \cdot 10^{-4}$
 $c = 1,092 \text{ mol.liter}^{-1}$ $\log T_0 = 1,3720$ $h = 6,66 \text{ cm}^{-1}$ mol.cm.liter^{-1}

Tagszám	T_1	$\log T_1$	$\log T_0 - \log T_1$	S tagjai
1	23,45	1,3701	0,0019	0,0019
2	23,25	1,3664	0,0056	0,0224
3	23,10	1,3636	0,0084	0,0168
4	22,70	1,3560	0,0160	0,0640
5	22,10	1,3444	0,0276	0,0552
6	21,20	1,3263	0,0457	0,1828
7	20,05	1,3021	0,0699	0,1398
8	19,70	1,2945	0,0775	0,3100
9	20,21	1,3056	0,0664	0,1328
10	20,65	1,3149	0,0571	0,2204
11	20,82	1,3185	0,0535	0,1070
12	20,80	1,3180	0,0540	0,2160
13	20,95	1,3212	0,0508	0,1016
14	21,30	1,3284	0,0436	0,1744
15	21,40	1,3304	0,0416	0,0832
16	21,40	1,3304	0,0416	0,1664
17	21,25	1,3274	0,0446	0,0892
18	20,75	1,3170	0,0550	0,2200
19	20,05	1,3021	0,0699	0,1398
20	19,30	1,2856	0,0864	0,3456
21	19,25	1,2844	0,0876	0,1752
22	19,90	1,2889	0,0731	0,2924
23	20,75	1,3170	0,0550	0,1100
24	21,25	1,3274	0,0446	0,1784
25	21,95	1,3414	0,0306	0,0612
26	22,45	1,3512	0,0208	0,0832
27	22,85	1,3589	0,0131	0,0262
28	23,00	1,3632	0,0088	0,0352
29	23,25	1,3664	0,0056	0,0112
30	23,31	1,3675	0,0045	0,0180
31	23,30	1,3674	0,0046	0,0092
32	23,45	1,3710	0,0010	0,0010
				<u>3,7985</u>

$$6./ c = 0,196\% \quad T_0 = 23,55\text{cm} \quad l = 0,61 \cdot 10^{-2} \text{cm} \quad c.l. = 2,087 \cdot 10^{-4} \\ c = 1,126 \cdot 10^{-2} \text{mól.liter}^{-1} \quad \log T_0 = 1,3720 \quad h = 6,66 \text{cm}^{-1} \quad \text{mól.cm.liter}^{-1}$$

Tagszám	T_1	$\log T_1$	$\log T_0 - \log T_1$	s tagjai
1	23,40	1,3692	0,0028	0,0028
2	23,20	1,3655	0,0065	0,0260
3	22,85	1,3589	0,0131	0,0262
4	22,15	1,3454	0,0266	0,1064
5	21,25	1,3274	0,0446	0,0892
6	20,20	1,3054	0,0666	0,2664
7	19,75	1,2956	0,0764	0,1528
8	20,05	1,3031	0,0699	0,2796
9	20,50	1,3118	0,0602	0,1204
10	20,55	1,3128	0,0592	0,2368
11	20,60	1,3139	0,0581	0,1162
12	20,75	1,3170	0,0550	0,2200
13	21,10	1,3243	0,0477	0,6954
14	21,25	1,3274	0,0446	0,1784
15	21,32	1,3288	0,0432	0,0864
16	21,10	1,3243	0,0477	0,1908
17	20,60	1,3139	0,0581	0,1162
18	19,85	1,2978	0,0742	0,2968
19	19,25	1,2844	0,0876	0,1752
20	19,25	1,2844	0,0876	0,3504
21	19,90	1,2989	0,0731	0,1462
22	20,20	1,3054	0,0666	0,2664
23	20,95	1,3212	0,0508	0,1016
24	21,75	1,3375	0,0345	0,1380
25	22,45	1,3512	0,0208	0,0416
26	22,85	1,3589	0,0131	0,0524
27	23,15	1,3646	0,0074	0,0148
28	23,30	1,3674	0,0046	0,0184
29	23,35	1,3683	0,0037	0,0074
30	23,45	1,3701	0,0019	<u>0,0019</u>
				3,9211

A B-értékek kiszámítása:

1./ $S = 13,3797$

$$C = \frac{h}{3} S = \frac{6,66}{3} 13,3797 = 29,702934$$

$$c.l.z = 1,092 \cdot 10^{-2} \cdot 1,91 \cdot 10^{-2} \cdot 2 = 4,17144 \cdot 10^{-4}$$

$$B = \frac{2,303}{c.l.z} C = \frac{68,40586}{4,17144 \cdot 10^{-4}} = 16,3985 \cdot 10^4$$

2./ $S = 7,3354$

$$C = \frac{h}{3} S = \frac{6,66}{3} 7,3354 = 16,284588$$

$$c.l.z = 1,092 \cdot 10^{-2} \cdot 1,11 \cdot 10^{-2} \cdot 2 = 2,42424 \cdot 10^{-4}$$

$$B = \frac{2,303}{c.l.z} C = \frac{37,45455}{2,42424 \cdot 10^{-4}} = 15,45 \cdot 10^4$$

3./ $S = 14,6525$

$$C = \frac{h}{3} S = \frac{6,66}{3} 14,6525 = 32,52855$$

$$c.l.z = 1,126 \cdot 10^{-2} \cdot 1,91 \cdot 10^{-2} \cdot 2 = 4,30132 \cdot 10^{-4}$$

$$B = \frac{2,303}{c.l.z} C = \frac{74,81567}{4,30132 \cdot 10^{-4}} = 17,393 \cdot 10^4$$

4./ $S = 7,3245$

$$C = \frac{h}{3} S = \frac{6,66}{3} 7,3245 = 16,26039$$

$$c.l.z = 1,126 \cdot 10^{-2} \cdot 1,11 \cdot 10^{-2} \cdot 2 = 2,49972 \cdot 10^{-4}$$

$$B = \frac{2,303}{c.l.z} C = \frac{37,39889}{2,49972 \cdot 10^{-4}} = 14,961 \cdot 10^4$$

5./ $s = 3,7985$

$$c = \frac{h}{s} = \frac{6,66}{3} 3,7985 = 8,432670$$

$$c.l.z = 1,092 \cdot 10^{-2} \cdot 0,61 \cdot 10^{-2} \cdot 2 = 1,3323 \cdot 10^{-4}$$

$$B = \frac{2,303}{c.l.z} c = \frac{19,39514}{1,33224 \cdot 10^{-4}} = 14,558 \cdot 10^4$$

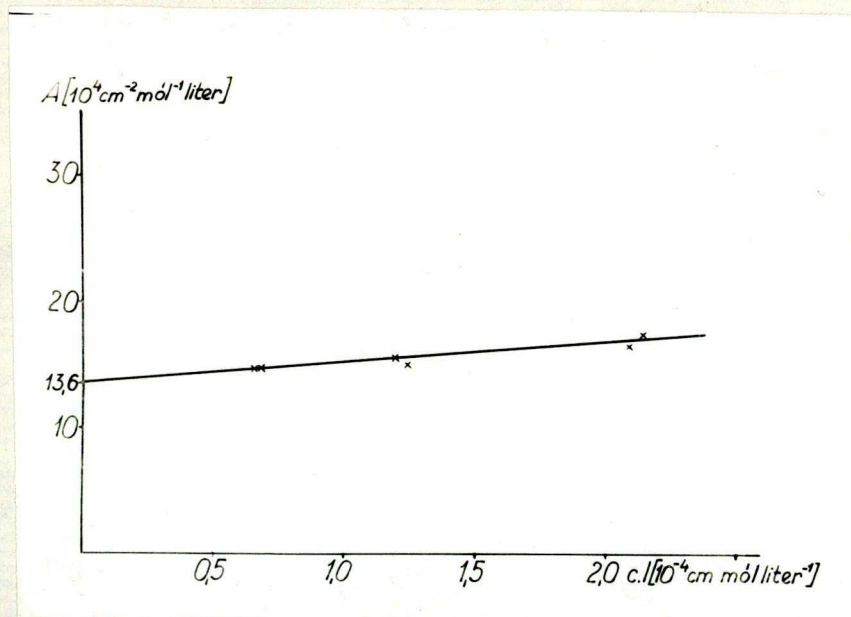
6./ $s = 3,9211$

$$c = \frac{h}{s} = \frac{6,66}{3} 3,9211 = 8,70482$$

$$c.l.z = 1,126 \cdot 10^{-2} \cdot 0,61 \cdot 10^{-2} \cdot 2 = 1,37372 \cdot 10^{-4}$$

$$B = \frac{2,303}{c.l.z} c = \frac{20,02114}{1,37372 \cdot 10^{-4}} = 14,574 \cdot 10^4$$

Az A-érték meghatározása:



CH₃NCS

1./ c = 0,256 % $T_0 = 23,40$ cm $l = 1,93 \cdot 10^{-2}$ cm $c \cdot l = 6,755 \cdot 10^{-4}$
 $c = 3,50 \cdot 10^{-2}$ mol.liter⁻¹ $\log T_0 = 1,3692$ $h = 5$ cm⁻¹ mol.cm.liter⁻¹

Tagszám	T_1	$\log T_1$	$\log T_0 - \log T_1$	S tagjai
1	23,10	1,3636	0,0056	0,0056
2	23,05	1,3627	0,0065	0,0260
3	22,95	1,3608	0,0084	0,0168
4	22,85	1,3589	0,0103	0,0412
5	22,70	1,3570	0,0122	0,0244
6	22,70	1,3570	0,0122	0,0488
7	22,70	1,3570	0,0122	0,0244
8	22,60	1,3541	0,0151	0,0604
9	22,55	1,3531	0,0161	0,0322
10	22,30	1,3483	0,0209	0,0836
11	22,35	1,3493	0,0199	0,0398
12	22,25	1,3473	0,0219	0,0876
13	22,05	1,3434	0,0258	0,0516
14	22,05	0,3434	0,0258	0,1032
15	21,90	1,3404	0,0288	0,0576
16	21,80	1,3385	0,0307	0,1228
17	21,60	1,3345	0,0347	0,0694
18	21,40	1,3314	0,0378	0,1512
19	21,15	1,3253	0,0439	0,0878
20	20,60	1,3137	0,0555	0,2220
21	20,15	1,3043	0,0649	0,1298
22	19,55	1,2911	0,0781	0,3124
23	18,80	1,2742	0,0950	0,1900
24	17,60	1,2455	0,1237	0,4948
25	16,38	1,2143	0,1549	0,3098
26	15,25	1,1833	0,1859	0,7436
27	14,65	1,1658	0,2034	0,4068
28	14,80	1,1703	0,1989	0,7956
29	14,55	1,1629	0,2063	0,4126
30	13,45	1,1287	0,2405	0,9620
31	12,15	1,0846	0,2846	0,5692
32	11,20	1,0492	0,3200	1,2800
33	10,95	1,0394	0,3298	0,6596
34	11,35	1,0550	0,3142	1,2568
35	12,30	1,0997	0,2695	0,5390
36	13,48	1,1297	0,2395	0,9580
37	14,95	1,1746	0,1946	0,3892
38	16,32	1,2127	0,1565	0,6260
39	17,65	1,2467	0,1225	0,2430
40	18,50	1,2671	0,1021	0,4084
41	19,35	1,2867	0,0825	0,1650
42	19,82	1,2971	0,0721	0,2884
43	20,15	1,3043	0,0649	0,1298
44	20,45	1,3106	0,0586	0,2344
45	20,60	1,3139	0,0553	0,1106
46	20,65	1,3149	0,0543	0,2172
47	20,75	1,3170	0,0522	0,0522

14,2326

2./ $c = 0,256 \%$ $T_0 = 23,40 \text{ cm}$ $l = 1,13 \cdot 10^{-2}$ $c.l = 3,955 \cdot 10^{-4}$
 $c = 3,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol.liter}^{-1}$ $\log T_0 = 1,3692$ $h = 5 \text{ cm}^{-1}$ mol.cm.liter^{-1}

Tagozás

1	23,15	1,3646	0,0046	0,0046
2	23,00	1,3617	0,0075	0,0300
3	22,90	1,3598	0,0094	0,0188
4	22,78	1,3576	0,0116	0,0464
5	22,85	1,3589	0,0103	0,0206
6	22,76	1,3572	0,0120	0,0480
7	22,70	1,3560	0,0132	0,0264
8	22,60	1,3541	0,0161	0,0604
9	22,55	1,3531	0,0161	0,0322
10	22,50	1,3522	0,0170	0,0680
11	22,35	1,3493	0,0199	0,0398
12	22,25	1,3473	0,0219	0,0876
13	22,10	1,3444	0,0248	0,0496
14	21,85	1,3395	0,0297	0,1108
15	21,50	1,3324	0,0368	0,0736
16	21,20	1,3263	0,0429	0,1716
17	20,70	1,3160	0,0532	0,1064
18	20,05	1,3021	0,0671	0,2684
19	19,25	1,2844	0,0848	0,1696
20	18,35	1,2636	0,1056	0,4224
21	17,72	1,2485	0,1207	0,2414
22	17,65	1,2467	0,1225	0,4900
23	17,65	1,2467	0,1225	0,2450
24	17,15	1,2343	0,1349	0,5396
25	16,25	1,2108	0,1584	0,3168
26	15,25	1,1833	0,1859	0,7436
27	14,80	1,1703	0,1989	0,3978
28	14,90	1,1732	0,1960	0,7840
29	15,50	1,1903	0,1789	0,3578
30	16,30	1,2122	0,1570	0,6280
31	17,35	1,2393	0,1299	0,2598
32	18,40	1,2648	0,1044	0,4176
33	19,25	1,2844	0,0848	0,1696
34	20,05	1,3021	0,0671	0,2684
35	20,60	1,3139	0,0553	0,1106
36	20,95	1,3212	0,0480	0,1920
37	21,29	1,3282	0,0410	0,0820
38	21,50	1,3324	0,0368	0,1472
39	21,60	1,3345	0,0347	0,0694
40	21,68	1,3361	0,0331	0,0331
				8,3569

3./ $c = 0,256 \%$ $T_0 = 23,40 \text{ cm}$ $l = 0,63 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$ $c \cdot l = 2,205 \cdot 10^{-4}$
 $c = 3,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol.liter}^{-1}$ $\log T_0 = 1,3692$ $h = 5 \text{ cm}^{-1}$ mol.cm.liter^{-1}

Tagadán	T_1	$\log T_1$	$\log T_0 - \log T_1$	S tagjai
1	23,15	1,3646	0,0036	0,0036
2	22,96	1,3610	0,0082	0,0328
3	22,86	1,3591	0,0101	0,0202
4	22,84	1,3587	0,0105	0,0420
5	22,75	1,3570	0,0122	0,0244
6	22,75	1,3570	0,0122	0,0488
7	22,65	1,3551	0,0141	0,0282
8	22,55	1,3531	0,0161	0,0644
9	22,45	1,3512	0,0180	0,0360
10	22,25	1,3473	0,0219	0,0876
11	21,95	1,3414	0,0278	0,0556
12	21,60	1,3345	0,0347	0,1388
13	21,10	1,3243	0,0449	0,0898
14	20,46	1,3109	0,0583	0,2332
15	19,96	1,3002	0,0690	0,1380
16	19,80	1,2967	0,0725	0,2900
17	19,91	1,2991	0,0701	0,1402
18	19,70	1,2945	0,0747	0,2988
19	19,00	1,2788	0,0904	0,1808
20	18,50	1,2672	0,1020	0,4080
21	17,95	1,2541	0,1151	0,2302
22	17,95	1,2541	0,1151	0,4604
23	18,25	1,2613	0,1079	0,2158
24	18,75	1,2730	0,0962	0,3848
25	19,50	1,2900	0,0792	0,1584
26	20,15	1,3043	0,0649	0,2596
27	20,70	1,3160	0,0532	0,1064
28	21,25	1,3274	0,0418	0,1672
29	21,55	1,3334	0,0368	0,0736
30	21,95	1,3414	0,0278	0,1112
31	22,20	1,3464	0,0228	0,0456
32	22,25	1,3474	0,0218	0,0872
33	22,35	1,3493	0,0199	0,0398
34	22,40	1,3502	0,0190	0,0760
35	22,45	1,3512	0,0180	0,0360
36	22,45	1,3512	0,0180	0,0180
				4,8314

A B-értékek kiszámítása:

1./ $S = 14,2326$

$$C = \frac{h}{3} S = \frac{5}{3} 14,2326 = 23,721$$

$$c.l.z = 3,50 \cdot 10^{-2} \cdot 1,93 \cdot 10^{-2} \cdot 1 = 6,755 \cdot 10^{-4}$$

$$B = \frac{2,303}{c.l.z} C = \frac{54,6295}{6,755 \cdot 10^{-4}} = 8,2916 \cdot 10^4$$

2./ $S = 8,3569$

$$C = \frac{h}{3} S = \frac{5}{3} 8,3569 = 13,92816$$

$$c.l.z = 3,50 \cdot 10^{-2} \cdot 1,13 \cdot 10^{-2} \cdot 1 = 3,955 \cdot 10^{-4}$$

$$B = \frac{2,303}{c.l.z} C = \frac{32,07656}{3,955 \cdot 10^{-4}} = 8,110 \cdot 10^4$$

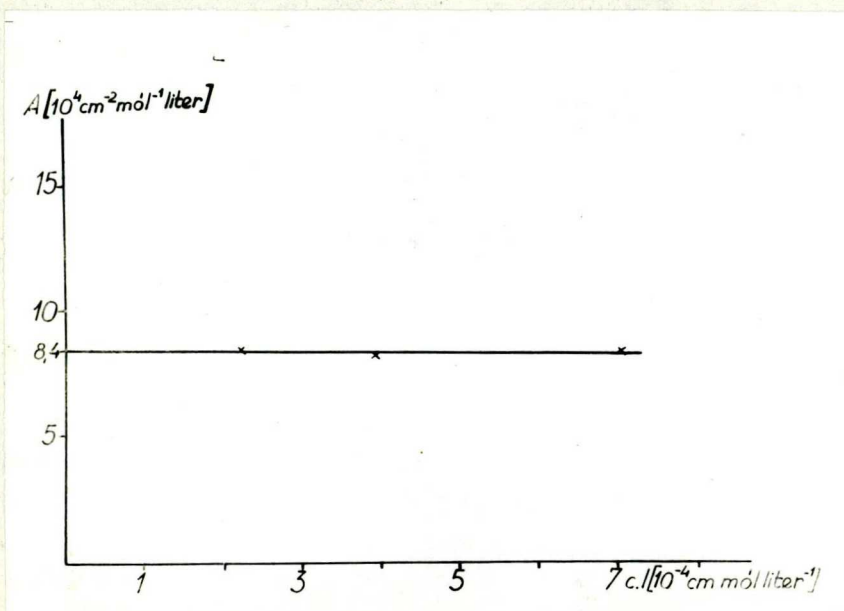
3./ $S = 4,8314$

$$C = \frac{h}{3} S = \frac{5}{3} 4,8314 = 8,0526$$

$$c.l.z = 3,5 \cdot 10^{-2} \cdot 0,63 \cdot 10^{-2} = 2,205 \cdot 10^{-4}$$

$$B = \frac{2,303}{c.l.z} C = \frac{18,54314}{2,205 \cdot 10^{-4}} = 8,4094 \cdot 10^4$$

Az A-érték meghatározása:



PHNCS

$$1./c = 0,287\%$$

$$T_0 = 23,30\text{cm} \quad l = 1,93 \cdot 10^{-2}\text{cm} \quad c \cdot l = 3,974 \cdot 10^{-4} \text{ mol.cm.liter}^{-1}$$

$$c = 2,959 \cdot 10^{-2} \text{ mol.liter}^{-1} \quad \log T_0 = 1,3674 \quad h = 5\text{cm}^{-1}$$

log 3343	T ₁	log T ₁	log T ₀ - log T ₁	S tagjai
1	22,95	1,3608	0,0066	0,0066
2	22,55	1,3531	0,0143	0,0286
3	22,69	1,3558	0,0115	0,0464
4	22,60	1,3541	0,0133	0,0266
5	22,30	1,3483	0,0191	0,0764
6	22,03	1,3430	0,0244	0,0488
7	21,85	1,3395	0,0279	0,1116
8	21,75	1,3375	0,0299	0,0598
9	21,35	1,3294	0,0383	0,1520
10	21,05	1,3253	0,0441	0,0882
11	20,75	1,3170	0,0504	0,2016
12	20,19	1,3051	0,0623	0,1246
13	19,85	1,2978	0,0696	0,2784
14	19,30	1,2955	0,0719	0,1430
15	18,70	1,2718	0,0956	0,3824
16	18,07	1,2570	0,1204	0,2408
17	17,40	1,2405	0,1269	0,5076
18	16,63	1,2209	0,1475	0,2950
19	15,85	1,2000	0,1674	0,6696
20	15,20	1,1818	0,1856	0,3712
21	14,55	1,1629	0,2045	0,8180
22	14,00	1,1461	0,2213	0,4426
23	13,02	1,1342	0,2272	0,9088
24	13,45	1,1287	0,2387	0,4774
25	13,55	1,1319	0,2365	0,9480
26	13,70	1,1367	0,2307	0,4614
27	13,69	1,1449	0,2135	0,8540
28	14,32	1,1559	0,2115	0,4220
29	14,52	1,1626	0,2054	0,8214
30	14,93	1,1741	0,1933	0,3866
31	15,30	1,1847	0,1827	0,7308
32	15,50	1,1903	0,1771	0,3542
33	15,70	1,1959	0,1725	0,6900
34	15,78	1,1981	0,1693	0,3386
35	15,95	1,2028	0,1646	0,6584
36	16,03	1,2049	0,1625	0,3250
37	16,35	1,2135	0,1539	0,6156
38	16,70	1,2227	0,1447	0,2894
39	17,30	1,2380	0,1394	0,5576
40	17,83	1,2512	0,1162	0,2324
41	18,50	1,2672	0,1002	0,4008
42	19,05	1,2799	0,0975	0,1850
43	19,75	1,2956	0,0718	0,2872
44	20,15	1,3043	0,0631	0,1262
45	20,35	1,3086	0,0588	0,2352
46	20,55	1,3128	0,0556	0,1112
47	20,55	1,3128	0,0556	0,2224
48	20,40	1,3096	0,0678	0,1356
49	20,30	1,3075	0,0599	0,2396
50	20,45	1,3107	0,0567	0,1143
51	20,89	1,3199	0,0475	0,1900
52	21,45	1,3314	0,0360	0,0720
53	21,93	1,3410	0,0264	0,1056
54	22,24	1,3471	0,0203	0,0406
55	22,45	1,3512	0,0162	0,0648
56	22,65	1,3551	0,0123	0,0246
57	22,70	1,3560	0,0114	0,0456
58	22,80	1,3579	0,0095	0,0190

$$2./ c = 0,2875 \quad T_0 = 23,30 \text{ cm} \quad l = 1,13 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \quad c \cdot l = 2,327 \cdot 10^{-4} \text{ mól.cm.liter}^{-1}$$

$$c = 2,059 \cdot 10^{-2} \text{ mól.liter}^{-1} \quad \log T_0 = 1,3674 \quad h = 5 \text{ cm}^{-1}$$

Tagszám	T_1	$\log T_1$	$\log T_0 - \log T_1$	s tagjai
1	23,15	1,3646	0,0028	0,0028
2	23,07	1,3630	0,0044	0,0176
3	22,95	1,3608	0,0066	0,0132
4	22,91	1,3600	0,0074	0,0296
5	22,80	1,3579	0,0095	0,0190
6	22,60	1,3541	0,0133	0,0532
7	22,25	1,3473	0,0201	0,0402
8	21,95	1,3414	0,0260	0,1040
9	21,70	1,3365	0,0309	0,0618
10	21,55	1,3334	0,0340	0,1360
11	21,61	1,3347	0,0327	0,0654
12	21,77	1,3379	0,0295	0,1180
13	21,70	1,3365	0,0309	0,0618
14	21,65	1,3355	0,0319	0,1276
15	21,42	1,3308	0,0366	0,0732
16	21,20	1,3263	0,0411	0,1644
17	20,65	1,3149	0,0535	0,1070
18	20,20	1,3054	0,0620	0,2480
19	19,93	1,2995	0,0779	0,1558
20	19,40	1,2878	0,0796	0,3184
21	19,13	1,2817	0,0857	0,1714
22	18,80	1,2742	0,0932	0,3728
23	18,60	1,2695	0,0979	0,1958
24	18,55	1,2683	0,0991	0,3964
25	18,53	1,2679	0,0995	0,1990
26	18,39	1,2646	0,1028	0,4112
27	18,30	1,2625	0,1049	0,2098
28	18,10	1,2577	0,1097	0,4388
29	17,92	1,2533	0,1141	0,2282
30	17,60	1,2479	0,1205	0,4820
31	17,35	1,2393	0,1281	0,2562
32	17,09	1,2327	0,1347	0,5388
33	16,90	1,2275	0,1395	0,2790
34	16,85	1,2266	0,1408	0,5632
35	16,85	1,2266	0,1408	0,2816
36	17,00	1,2304	0,1370	0,5480
37	17,25	1,2368	0,1306	0,2612
38	17,65	1,2467	0,1207	0,4828
39	18,15	1,2589	0,1085	0,2170
40	18,65	1,2707	0,0967	0,3868
41	19,20	1,2833	0,0841	0,1682
42	19,70	1,2945	0,0729	0,2916
43	20,13	1,3038	0,0636	0,1272
44	20,55	1,3128	0,0546	0,2184
45	20,95	1,3212	0,0462	0,0924
46	21,25	1,3274	0,0400	0,1600
47	21,55	1,3334	0,0340	0,0680
48	21,91	1,3406	0,0268	0,1072
49	22,19	1,3462	0,0212	0,0424
50	22,43	1,3508	0,0166	0,0664
51	22,60	1,3541	0,0133	0,0266
52	22,65	1,3551	0,0123	0,0492
53	22,91	1,3570	0,0104	0,0208
54	22,91	1,3600	0,0074	0,0296
55	23,15	1,3646	0,0028	0,0028

$$3./ c = 0,278\% \quad T_0 = 23,30 \text{ cm} \quad l = 0,63 \cdot 10^{-2} \text{ cm} \quad c \cdot l = 1,297 \cdot 10^{-4} \text{ mol.cm.liter}^{-1}$$

$$c = 2,059 \cdot 10^{-2} \text{ mol.liter}^{-1} \quad \log T_0 = 1,3674 \quad h = 5 \text{ cm}^{-1}$$

Tagazás	T_1	$\log T_1$	$\log T_0 - \log T_1$	S tagjai
1	23,25	1,3664	0,0010	0,0010
2	23,11	1,3638	0,0036	0,0144
3	23,09	1,3634	0,0040	0,0080
4	22,90	1,3598	0,0076	0,0304
5	22,80	1,3579	0,0095	0,0190
6	22,65	1,3551	0,0123	0,0492
7	22,46	1,3514	0,0160	0,0320
8	22,30	1,3483	0,0191	0,0764
9	22,42	1,3506	0,0168	0,0336
10	22,42	1,3506	0,0168	0,0672
11	22,42	1,3506	0,0168	0,0336
12	22,42	1,3506	0,0168	0,0672
13	22,35	1,3493	0,0181	0,0362
14	22,17	1,3458	0,0216	0,0864
15	22,00	1,3424	0,0250	0,0300
16	21,55	1,3334	0,0340	0,1360
17	21,40	1,3304	0,0370	0,0740
18	21,13	1,3249	0,0425	0,1690
19	20,95	1,3212	0,0462	0,0924
20	20,70	1,3160	0,0514	0,2056
21	20,61	1,3146	0,0533	0,1066
22	20,48	1,3113	0,0561	0,2244
23	20,42	1,3101	0,0573	0,1146
24	20,30	1,3075	0,0599	0,2396
25	20,25	1,3064	0,0610	0,1220
26	20,10	1,3032	0,0642	0,2568
27	20,00	1,3010	0,0664	0,1328
28	19,90	1,2989	0,0685	0,2740
29	19,70	1,2945	0,0729	0,1458
30	19,61	1,2925	0,0745	0,2936
31	19,42	1,2882	0,0792	0,1584
32	19,30	1,2856	0,0818	0,3276
33	19,29	1,2853	0,0821	0,1642
34	19,28	1,2851	0,0823	0,3292
35	19,35	1,2867	0,0807	0,1614
36	19,60	1,2932	0,0751	0,3004
37	19,90	1,2989	0,0695	0,1390
38	20,15	1,3043	0,0631	0,2524
39	20,55	1,3128	0,0546	0,1092
40	20,85	1,3191	0,0483	0,1932
41	21,85	1,3274	0,0400	0,0800
42	21,45	1,3314	0,0360	0,1440
43	21,80	1,3385	0,0289	0,0578
44	22,00	1,3424	0,0250	0,1000
45	22,23	1,3469	0,0205	0,0410
46	22,45	1,3512	0,0162	0,0648
47	22,60	1,3541	0,0133	0,0266
48	22,70	1,3560	0,0114	0,0456
49	22,75	1,3570	0,0104	0,0208
50	22,85	1,3589	0,0085	0,0340
51	22,93	1,3604	0,0070	0,0140
52	23,10	1,3636	0,0038	0,0038
				5,9452

A B-érték kiszámítása:

1./ $s = 17,8110$

$$C = \frac{h}{s} = \frac{5}{3} 17,8110 = 29,685$$

$$c.l.z = 2,059 \cdot 10^{-2} \cdot 1,93 \cdot 10^{-2} \cdot 1 = 3,9737 \cdot 10^{-4}$$

$$B = \frac{2,303}{c.l.z} C = \frac{68,36456}{3,9737 \cdot 10^{-4}} = 17,204 \cdot 10^4$$

2./ $s = 10,3078$

$$C = \frac{h}{s} = \frac{5}{3} 10,3078 = 17,1796$$

$$c.l.z = 2,059 \cdot 10^{-2} \cdot 1,13 \cdot 10^{-2} \cdot 1 = 2,32667 \cdot 10^{-4}$$

$$B = \frac{2,303}{c.l.z} C = \frac{39,5646}{2,32667 \cdot 10^{-4}} = 17,004$$

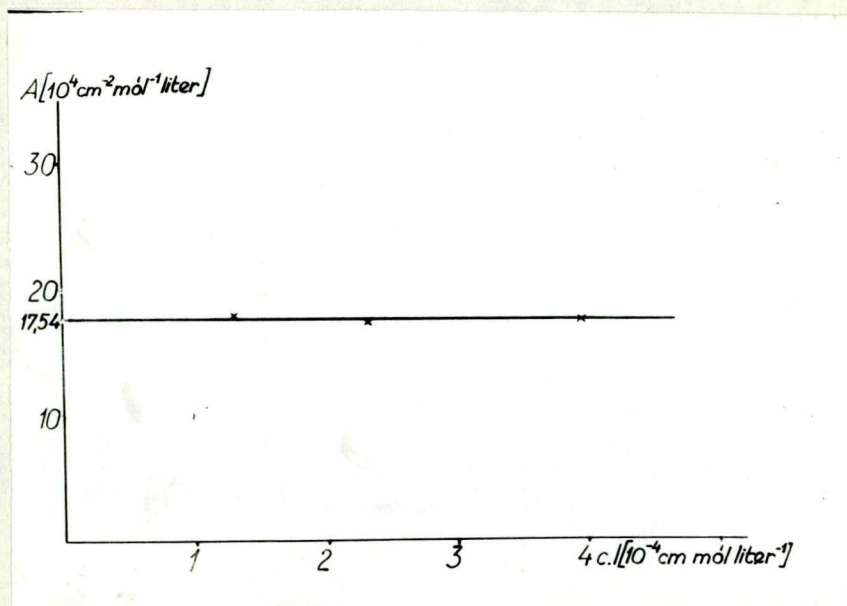
3./ $s = 5,9452$

$$C = \frac{h}{s} = \frac{5}{3} 5,9452 = 9,90866$$

$$c.l.z = 2,059 \cdot 10^{-2} \cdot 0,63 \cdot 10^{-2} \cdot 1 = 1,29714 \cdot 10^{-4}$$

$$B = \frac{2,303}{c.l.z} C = \frac{22,815548}{1,29714 \cdot 10^{-4}} = 17,58 \cdot 10^4$$

Az A-érték meghatározása:



$P_3H_3(H_3)_6$

1./ $c = 0,1\%$

$T_0 = 20,80 \text{ cm}$ $l = 9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ $c.l = 0,2325 \cdot 10^{-4}$

$c = 2,5835 \cdot 10^{-3} \text{ mol.liter}^{-1}$ $\log T_0 = 1,3181$ $h = 7,1 \text{ cm}^{-1} \text{ mol.cm.liter}^{-1}$

Taggszám	T_1	$\log T_1$	$\log T_0 - \log T_1$	S tagjai
1	20,75	1,3170	0,0011	0,0011
2	20,60	1,3139	0,0042	0,0163
3	20,60	1,3139	0,0042	0,0084
4	20,46	1,3109	0,0072	0,0288
5	20,52	1,3122	0,0059	0,0118
6	20,30	1,3070	0,0111	0,0444
7	20,10	1,3032	0,0149	0,0298
8	19,50	1,2900	0,0281	0,1124
9	18,30	1,2625	0,0556	0,1112
10	17,50	1,2430	0,0751	0,3004
11	17,32	1,2386	0,0795	0,1590
12	18,25	1,2613	0,0568	0,2272
13	19,70	1,2945	0,0236	0,0472
14	20,15	1,3043	0,0138	0,0552
15	20,40	1,3096	0,0085	0,0170
16	20,50	1,3118	0,0063	0,0252
17	20,65	1,3149	0,0032	0,0064
18	20,65	1,3149	0,0032	0,0128
19	20,55	1,3128	0,0053	0,0106
20	20,55	1,3128	0,0053	0,0212
21	20,50	1,3117	0,0064	0,0128
22	20,65	1,3149	0,0032	<u>0,0032</u>
				1,2629

2./ $c = 0,2 \%$ $T_0 = 20,80 \text{ cm}$ $l = 9 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$ $c.l = 0,465 \cdot 10^{-4}$
 $c = 5,167 \cdot 10^{-3} \text{ mol.liter}^{-1}$ $\log T_0 = 1,3181$ $h = 7,1 \text{ cm}^{-1}$ mol.cm.liter^{-1}

Tagszám	T_1	$\log T_1$	$\log T_0 - \log T_1$	S tagjai
1	20,75	1,3170	0,0011	0,0011
2	20,60	1,3139	0,0042	0,0168
3	20,65	1,3149	0,0032	0,0064
4	20,55	1,3128	0,0053	0,0212
5	20,50	1,3117	0,0064	0,0128
6	20,30	1,3075	0,0106	0,0424
7	20,20	1,3054	0,0127	0,0254
8	19,80	1,2967	0,0274	0,1096
9	18,85	1,2753	0,0428	0,0856
10	17,20	1,2355	0,0826	0,3304
11	15,35	1,1861	0,1320	0,2640
12	14,34	1,1566	0,1615	0,6460
13	14,85	1,1717	0,1464	0,2928
14	17,85	1,2516	0,0665	0,2660
15	19,20	1,2833	0,0348	0,0696
16	19,92	1,2993	0,0188	0,0752
17	20,30	1,3075	0,0106	0,0212
18	20,35	1,3086	0,0095	0,0380
19	20,50	1,3117	0,0064	0,0128
20	20,50	1,3117	0,0064	0,0256
21	20,50	1,3117	0,0064	0,0128
22	20,50	1,3117	0,0064	0,0256
23	20,65	1,3149	0,0032	<u>0,0032</u>
				2,4045

A B-értékek kiszámítása:

1./ $s = 1,2629$

$$c = \frac{h}{s} = \frac{7,1}{3} 1,2629 = 2,98886$$

$$c.l.z = 2,5835 \cdot 10^{-3} \cdot 9 \cdot 10^{-3} \cdot 6 = 1,3951 \cdot 10^{-4}$$

$$B = \frac{2,303}{c.l.z} c = \frac{6,87737}{1,3951 \cdot 10^{-4}} = 4,9369 \cdot 10^4$$

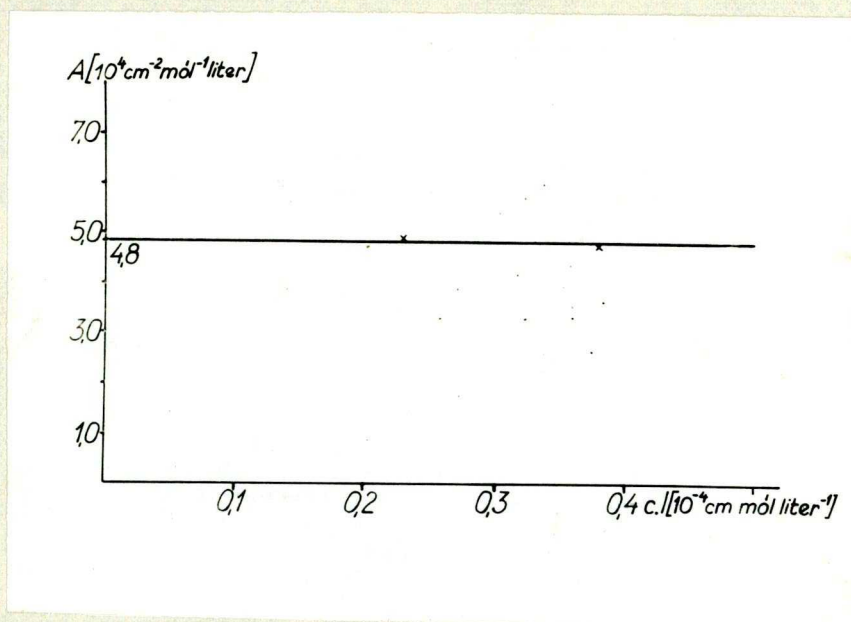
2./ $s = 2,4045$

$$c = \frac{h}{s} = \frac{7,1}{3} 2,4045 = 5,69065$$

$$c.l.z = 5,167 \cdot 10^{-3} \cdot 9 \cdot 10^{-3} \cdot 6 = 2,79 \cdot 10^{-4}$$

$$B = \frac{2,303}{c.l.z} c = \frac{13,106}{2,79 \cdot 10^{-4}} = 4,698 \cdot 10^4$$

Az A-érték meghatározása:



IRODALOM

1. PADDOCK, N.L.: Quart. Rev. 18, 168 (1964).
- 2.a LIEBIG, I.: Liebigs Ann. 11, 139 (1834).
b STOKES, H.N.: Amer. Chem. J. 17, 275 (1895); 18, 629 (1896); 19, 782 (1897); 20, 790 (1898).
- 3.a GIONEVELD, W.L.—VISSER, J.H.—SEETER, A.M.J.H.: J.Inorg. Nucl. Chem. 8, 245 (1958).
b BILGER, X.: Fr.P. 1,157.097
4. STEINMANN, R.—SCHISMER, A.—AUDRIETH, L.F.: J. Am. Chem. Soc. 64, 2377 (1942).
- 5.a SCHENK, R.—RÖMER, G.: Ber. Bunsenges. 57B, 1343 (1924).
b PADDOCK, N.L. et al.: J. Chem. Soc. 1960, 2542.
c AUDRIETH, L.F.: Chem. Rev. 32, 109 (1943).
d AUDRIETH, L.F.: Chem. Educ. 34, 545 (1957).
6. JOHN, K.—MOELLER, T.: J. Inorg. Nucl. Chem. 22, 199 (1961).
7. RICE, G.—DAASCH, L.W. et al.: Inorg. Nucl. Chem. 5, 190 (1958).
8. FRITZSIMMONS, B.W.—SHAW, R.A.: J. Chem. Soc. 1964, 1735.
9. CARROLL, A.P.—SHAW, R.A.: Chem. Ind. 1962, 1908.
10. AUDRIETH, L. F. et al.: J. Am. Chem. Soc. 82, 528 (1960).
11. GRUNDMANN, G.—RÄTZ, R.: Z. Naturforsch. 106, 2 (1955).
12. NIELLES, I.: Ber. deutsch. Chem. 65, 1345 (1932).
13. CHANG, N.S.—MATUSZKO, A.J.: J. Am. Chem. Soc. 82, 5756 (1960).
14. SOWEBRY, D.B.—AUDRIETH, L.J.: Ber. 94, 2670 (1961).
15. GAIL, H.—SCHUPPEN, J.: Ber. Bunsenges. 63, 482 (1930).
16. DIXON, A. E., M.D.: J. Chem. Soc. 350 (1904).

17. ANDERSON, H.: J. Am. Chem. Soc. 69, 3049 (1947); 62, 761 (1940).
18. DAINS, F.B.—BREWSTER, R.A.—GAUDER, C.P.: Org. Synt. 1, 447 (1947).
19. MOORE, M.L.—CROSSLEY, F.S.: Org. Synt. 21, 81 (1941).
20. SÖDERBÄCK, E.: Liebigs Ann. 419, 217 (1919).
21. PETERS, W.: Z. anorg. allg. Chem. 72, 157 (1912).
22. KABÁCSNYIK, M. I.—GILJAROV, V. A.: Izvest. Akad. Nauk. SSSR. 1961, 819.
23. LÉNGYEL B.: Általános és szervetlen kémiai praktikum. Tankönyvkiadó, 1963. I.156.old.
- 24.a WEISSBERGER, A.: Technique of Organic Chemistry. Vol.VII. Intersci. Publ. London, 1955.
b. HOUBEN—WEYL: Methoden der Organischen Chemi, Allgemeine Laboratoriumspraxis. Vol.I/2. G. Thieme, Stuttgart, 1959.
25. HIRES JÓZSEF magánközleményei.
26. HORVÁTH GÁBOR magánközleményei.
- 27.a DAASCH, L. W.: J. Am. Chem. Soc. 76, 3403 (1954).
b CALIFANO, S.: J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 483-490 (1952).
c CALIFANO, S.—RIPAMONTI, A.: J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 491-497 (1962).
d STIGER, E.—STAHLBERG, R.: Z. Naturforsch. 176, 11 (1962).
e STIGER, E.—STAHLBERG, R.: Z. Naturforsch. 324, 5-6 (1964).
f HISATSUNE, I. C.: Spectrochim. Acta 21, 1899-1904 (1965).
- 28.a NAKAMOTO, K.: Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley, New York, London, 1963.
b RAO, C. N. R.: Chemical applications of infrared spectroscopy. Academic Press, New York, London, 1963.

29. WEISSBERGER, A.: Technique of Organic Chemistry.
Vol. IX., Intersci. Publ., London, 1956.
30. WILSON, E. B.—WELLS, A. J.: J. Chem. Phys. 14,
578 (1946).

Ezúton is szeretnék köszönetet mondani Dr.Szabó Zoltán akadémikus tanszékvezető professzor Úrnak, hogy intézetében lehetővé tette számomra a doktori értekezés elkészítését.

Dr.Lakatos Béla kandidátus tudományos főmunkatársnak a téma irányításáért, a doktori értekezéssel kapcsolatos diszkussziókért és elkészítésében nyújtott segítségért.

Dr.Nemes Gáborné, Vetéssy Zsuzsanna tanársegédnőnek a kísérleti munkában nyújtott értékes segítségéért. Az intézet műhelyének és üvegtechnikai műhelyének a kísérleti munkához szükséges eszközök precíz elkészítéséért.

Dr.Horváth Gábor okl.vegyésznek, Dr.Pulay Péter tudományos munkatársnak, Dr.Horváth Erzsébet adjunktusnak, Dr.Boga Endre és Török Miklós tanársegédeknek az abszorpció spektrumok felvételéért.

Külön szeretnék köszönetet mondani Balogh Mária adminisztrátornak a doktori értekezés gépelésében és ábszerkesztésében végzett fáradságos munkájáért.

