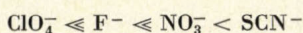
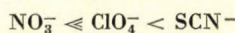


c) *Összehasonlítás.* A négy rendszerre nyert adatok alapján a külső szféra komplexek stabilitási sora a következő:



### 3. Anionok hatása az $\text{MBr}_3$ oldékonyságára DMSO-ban

Az  $\text{MBr}_3$  oldékonyságát DMSO-ban a perklorát- és a tiocianátionok egyaránt növelik. 1 mól  $\text{dm}^{-3}$  koncentrációban a  $\text{ClO}_4^-$  kilencszerezése, az  $\text{SCN}^-$  tizenötszörösére emeli az oldékonyságot. Ez a tapasztalat ugyancsak külső szféra komplex képződésével értelmezhető, azonban az oldékonyság koncentrációfüggéséből stabilitásiállandó-értékeket — a mérési pontok nagy bizonytalansága miatt — nem tudunk számolni. Az  $\text{M}(\text{NO}_3)_3$  és az  $\text{M}(\text{ClO}_4)_3$  oldékonysága túl nagy ahhoz, hogy ezzel a módszerrel stabilitásiállandó-meghatározásokat végezhessünk. Így csak a következő viszonylagos stabilitási sorrend adható meg:



Köszönetet mondunk Beck Mihály egyetemi tanárnak a munka és az értékelés során nyújtott hasznos tanácsaiért és az értékes diszkuszióért.

### Összefoglalás

Hexakis-DMSO — króm(III) külső szféra komplexeit tanulmányoztuk vízben és DMSO-ban.

Vizes oldatban 25 °C-on oldékonyságmérés alapján meghatároztuk a stabilitási állandókat  $I = 1$  értéknél. A nyert értékek:

$$\text{F}^-: \beta_1 < 0,2$$

$$\text{NO}_3^-: \beta_1 = 5, \beta_2 = 19$$

$$\text{SCN}^-: \beta_1 = 3, \beta_2 = 60$$

**The stability of the outer-sphere complexes of the hexakis-DMSO-chromium(III) ion.** *Zs. Ákos-Szabó, I. Országh and Gy. Bazsa*

The outer-sphere complexes of hexakis-DMSO-chromium(III) ion were studied in water and in DMSO.

The stability constants in water, at 25 °C and at the ionic strength  $I$ , obtained by means of solubility measurements, are:

$$\text{F}^-: \beta_1 < 0.2$$

$$\text{NO}_3^-: \beta_1 = 5, \beta_2 = 19$$

$$\text{SCN}^-: \beta_1 = 3, \beta_2 = 60$$

Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem Fizikai Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1974. VI. 20.

## Komplexegyensúlyok vizsgálata vízáktiválás-mérés útján

### Az alumínát—lúg rendszer vizsgálata

SZABÓ ZOLTÁN GÁBOR, WAJAND JUDIT és BURGER KÁLMÁN

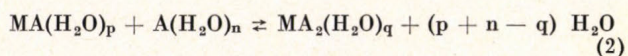
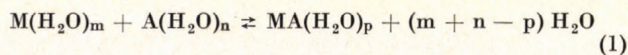
A tömény, vizes elektrolitoldatokban kialakuló komplexegyensúlyok vizsgálata és a komplexstabilitási állandók meghatározása a hagyományos módszerekkel — a központi atom, a ligandum, illetve a komplex ionok egyensúlyi koncentrációjának potenciometriás vagy spektrofotometriás mérése útján — sok esetben nem vagy csak nagy nehézségek árán végezhető el.

A komplexek kialakulása az oldatban jelentős hatással van az oldószer — vizes elektrolitoldat esetén a víz — aktivitására, hiszen az asszociációs vagy disszociációs reakciók a részecskék hidratációjának megváltozásával járnak. Így várható, hogy a rendszer vízáktiválásának követése útján is tájékozódhatunk a komplexképződési reakciókról az oldatban.

A komplexképződésben részt vevő ionfajták, kationok és anionok vizes oldatban egyaránt szolvatált alakban vannak jelen. Ennek megfelelően ezek feloldása a víz aktivitását csökkenti. A fémionok és ligandumok komplexképzést eredményező reakciója egymással a szolvatációs viszonyokat a rendszerben megváltoztatja.

A szokványos lépcsőzetes komplexképződési reakciókat, a reaktánsok hidratációjában a folyamat során végbemenő változásokat is figyelembe

véve, a következőképpen írhatjuk fel:



Ennek megfelelően e folyamatok egyensúlyi állandóiban az oldat szabad vízáktiválása a megfelelő hatványon szerepel,

$$K_1 = \frac{[\text{MA}(\text{H}_2\text{O})_p] [\text{H}_2\text{O}]^{m+n-p}}{[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_m] [\text{A}(\text{H}_2\text{O})_n]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{MA}_2(\text{H}_2\text{O})_q] [\text{H}_2\text{O}]^{p+n-q}}{[\text{MA}(\text{H}_2\text{O})_p] [\text{A}(\text{H}_2\text{O})_n]}$$

ahol figyelembe véve azt is, hogy jelen rendszerben a víz oldószerként is szerepel,  $[\text{H}_2\text{O}]$  a szabad vízáktiválás.

Megjegyzendő, hogy az oldatban a vízáktiválást az oldószer saját szerkezete — a hidrogénhidras asszociátumok képződése stb. — is befolyásolja. Ezért az oldat összvíztartalmának és mérhető vízáktiválásának különbsége — ellentétben a más ligandumoknál fennálló helyzettel — nem



tekinthető a koordinált víz mennyiségének. A szolvatációs és deszolvatációs reakciók során jelentkező vízakktivás-változás ezért csak oly módon követhető, hogy definíció szerint a tiszta desztillált víz móltörtre vonatkozó aktivitását egységnyinek tekintjük.

Ha tudjuk, hogy az oldatban levő ionok reakciója során milyen összetételű (fém—ligandum arányú) komplexek képződnek, akkor a vízakktivás-változást megfelelő széles koncentrációtartományban követve, meghatározható az egyes részecskék vízakktivás-változtató hatása és ideális esetben a komplexképződési folyamat egyensúlyi állapotja.

Ennek megfelelően olyan rendszerekben, amelyekben valamely oknál fogva a szokványos módon a központi atom, ligandum vagy valamelyik komplex koncentrációváltozásának mérése útján nem követhető a komplex képződése, vizsgolt valamilyen szerkezetvizsgáló módszerrel megállapítható az oldatban legalább a domináló komplexek összetétele, a vízakktivás-mérés segítségével kvantitatív információkat nyerhetünk a komplexegysúlyokról.

#### Egyensúlymérések a $\text{Na}_2\text{O}—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{H}_2\text{O}$ rendszerekben izopiezisztikus vízakktivás-mérési módszerrel

A fenti megfontolások értelmében elsőként az aluminát—lég rendszer egyensúlyi vizsgálatát kíséreltük meg vízakktivás-mérés útján. A tömény lúgos oldatokban ugyanis nagy nehézségekkel jár akár a szabad ligandumaktivitás, akár a szabad fémion-aktivitás közvetlen mérése, viszont nincs akadálya a vízakktivás-változás izopiezisztikus módszerrel történő követésének (1. táblázat).

1. táblázat

Vizes lúgodatok vízakktivásának izopiezisztikus módszerrel meghatározott értékei

NaOH-oldat molalitása	$a_w$ , irodalmi <sup>17</sup>	$a_w$ , mért	$\Delta a_w$
11,45	0,489	0,4110	+0,002
11,47	0,403	0,4030	0
12,40	0,363	0,365	+0,002
12,65	0,350	0,351	+0,001

$a_w$  a móltörtre vonatkoztatott vízakktivás  
 $\Delta a_w = a_w$ , mért —  $a_w$ , irodalmi.

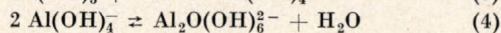
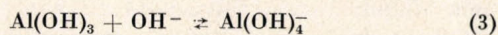
Az ezzel a módszerrel nyerhető adatok kvantitatív értékelését lehetővé teszi, hogy független szerkezetvizsgáló módszerek segítségével nyert adatok alapján ismertnek feltételezhető az oldatban levő domináló komplex ionok szerkezete<sup>1–12</sup>.

<sup>1</sup> T. G. Pearson: The Chemical Background of the Aluminum Industry. The Royal Institute of Chemistry, 1955.

<sup>2</sup> S. I. Kuznetsov: Production of Aluminum. Metallurgy, Publishing House, Sverdlovsk, 1956.

<sup>3</sup> S. I. Kuznetsov, V. A. Dereogankin: Physical Chemistry of Aluminum Production by the Bayer Method. Metallurgy, Publishing House, Moscow, 1964.

Bár az irodalmi adatokban helyenként ellentmondásokat is találhatunk, munkánk során Molenaar és munkatársai, Raman- és infravörös-spektroszkópiái, valamint NMR-vizsgálatai alapján<sup>12</sup>, figyelembe véve Johansson röntgenvizsgálatait is<sup>13</sup>, az alábbi két egyensúlyból indultunk ki:



Ezek egyensúlyi állandóinak meghatározása céljából megmértük különböző lúg- és alumíniumkoncentrációjú oldatok vízakktivását ( $a_w$ ) izopiezisztikus módszerrel (2. táblázat).

2. táblázat

Aluminát—lég rendszer izopiezisztikus egyensúlyi vizsgálatának kísérleti adatai

A	B	$a_w$
0,1955	0	0,3072
0,2074	0,032	0,3072
0,2161	0,0501	0,3072
0,1940	0	0,3118
0,2077	0,0321	0,3118
0,2124	0,0493	0,3118
0,1759	0	0,3842
0,1951	0,0780	0,3842
0,2087	0,1004	0,3842
0,2146	0,12056	0,3842
0,1755	0	0,3863
0,1956	0,0782	0,3863
0,2093	0,1006	0,3863
0,2143	0,1204	0,3863
0,2426	0,035	0,2020
0,2432	0,053	0,2045
0,2497	0,0725	0,217
0,2280	0,0344	0,2767
0,2314	0,0522	0,2835
0,2380	0,0719	0,2970
0,1976	0,0359	0,4162
0,2036	0,0555	0,4278
0,2053	0,0746	0,4313
0,160	0,032	0,4898
0,1695	0,0509	0,5036
0,1815	0,0729	0,5387
0,1586	0,0351	0,5383
0,1616	0,0538	0,5440
0,1358	0,0344	0,6239
0,1385	0,0534	0,6352
0,1253	0,0357	0,6438
0,10565	0,0352	0,7205
0,09105	0,02625	0,7753

A az összes légkoncentráció móltörtben.

B az összes alumíniumkoncentráció móltörtben.

$a_w$  a mért — móltörtre vonatkozó — vízakktivás.

<sup>4</sup> C. Brosset, G. Biedermann and L. G. Sillén: Acta Chem. Scand., 8. 1917. 1954.

<sup>5</sup> I. Makszimova, V. P. Masovec i V. Juskevics: Zs. Prikl. Him., 40. 2717. 1967.

<sup>6</sup> R. C. Plumb and J. W. Swaine: J. Phys. Chem., 68. 2057. 1964.

<sup>7</sup> L. A. Carreira, V. A. Maroni, J. W. Swaine and R. C. Plumb: J. Chem. Phys., 45. 2216. 1966.

<sup>8</sup> E. R. Lippincott, J. A. Psellos and M. C. Tobin: J. Chem. Phys., 20. 536. 1952.

<sup>9</sup> J. A. Dibrov, G. Z. Malcev i V. P. Masovec: Zs. Prikl. Him., 37. 1920. 1964.

<sup>10</sup> D. E. O. Reilly: J. Chem. Phys., 32. 1007. 1960.

<sup>11</sup> H. Haraguchi and S. Fujiwara: J. Phys. Chem., 73. 3467. 1969.

<sup>12</sup> R. Molenaar, J. G. Evans and L. D. Mc. Keever: J. Phys. Chem., 74. 3629. 1970.

<sup>13</sup> G. Johansson: Acta Chem. Scand., 20. 505. 1966.



Feltételezve, hogy az  $\text{Al}(\text{OH})_3$  és a nátrium-hidroxid közötti reakcióban csak a (2) és (3) egyenlettel leírt két egyensúly játszik szerepet, a komplexképződés kétféle módon befolyásolja az oldat vízkaktivitását:

1. sztöchiometrikan, a dimer keletkezésének dehidratációs folyamata útján;

2. a különböző ionok eltérő dehidratációja folytán.

Lúgos aluminátoldatainkban a móltörtben kifejezett kiindulási ionkoncentrációk:

$A$  a kiindulási  $\text{OH}^-$ -koncentráció

$B$  a kiindulási  $\text{Al}$ -koncentráció

$D$  a kiindulási  $\text{H}_2\text{O}$ -koncentráció

Az egyensúlyi és a kiindulási koncentrációk közötti kapcsolat:

$$A = [\text{OH}^-] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-] + 2[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}]$$

[Az  $\text{Al}(\text{OH})_3$  oldása útján bevitt  $\text{OH}^-$  mennyiségét nem számítva.]

$$B = [\text{Al}(\text{OH})_3] + [\text{Al}(\text{OH})_4^-] + 2[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}]$$

$$D = [\text{H}_2\text{O}]_{\text{tot.}} - [\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}]$$

ahol  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{tot.}}$  az összes víz koncentrációja, amely a dehidratáció folytán nagyobb a kiindulási vízkaktivitációnál.

A vízkaktivitás ( $a_w$ ) és az ionok egyensúlyi koncentrációja között kerestünk kapcsolatot, s ehhez a következőket tételeztük fel:

1. Az ionok vízkaktivitás-változtató hatása egyenesen arányos egyensúlyi koncentrációjukkal. Ezt a feltételezést alátámasztják például a tiszta  $\text{NaOH}$ -oldatokra vonatkozó, irodalomból is ismert adatok.

2. Az adott oldatban (mintában) különböző ionok  $[\text{Na}^+, \text{OH}^-, \text{Al}(\text{OH})_4^-, \text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}]$  vízkaktivitás-változtató hatása koncentrációjukkal aditíven változik.

Az előbbieket alapján, ha  $a_w$  az aluminátoldat vízkaktivitása  $t^\circ\text{C}$ -on, akkor

$$a_w = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_{\text{tot.}} - x_1[\text{Al}(\text{OH})_4^-] - x_2[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}] - x_3[\text{Al}(\text{OH})_3] - x_4[\text{NaOH}]}{[\text{H}_2\text{O}]_{\text{tot.}}}$$

ahol  $x_1, x_2, x_3$  és  $x_4$  feltételezésünk szerint konstans értékek és az ionok vízkaktivitás-változtató hatásának mérőszámai.

Célunk az alábbi  $K_1$  és  $K_2$  egyensúlyi állandó, valamint az  $x_1, x_2, x_3$  és  $x_4$  értékek meghatározása volt.  $K_1$  a (3) folyamat képződési egyensúlyi állandója:

$$K_1 = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]}{[\text{Al}(\text{OH})_3][\text{OH}^-]}$$

$K_2$  a (4) folyamat képződési egyensúlyi állandója:

$$K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}]}{[\text{Al}(\text{OH})_4^-]^2}$$

Számítógépi program alapján ( $K_1, K_2$ ) értékpárok-ból a helyes  $K_1$  és  $K_2$  értékek meghatározása az  $x$  értékek kritikus kiválasztása alapján történhet.

### 3. táblázat

$A$   $K_1 = 10^5$ ,  $K_2 = 9 \cdot 10^{-1}$  egyensúlyi állandókhöz tartozó egyensúlyi koncentrációk móltörtben kifejezve

$[\text{Al}(\text{OH})_4^-]$	$[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}]$	$[\text{Al}(\text{OH})_3]$ oldott	$[\text{OH}^-]$	$a_w$	$[\text{H}_2\text{O}]$
$2,80 \cdot 10^{-2}$	$3,52 \cdot 10^{-3}$	$1,31 \cdot 10^{-6}$	0,214	0,213	0,760
$3,93 \cdot 10^{-2}$	$6,80 \cdot 10^{-3}$	$1,92 \cdot 10^{-6}$	0,203	0,241	0,763
$5,09 \cdot 10^{-2}$	$1,07 \cdot 10^{-2}$	$2,56 \cdot 10^{-6}$	0,198	0,250	0,761
$2,89 \cdot 10^{-2}$	$2,73 \cdot 10^{-3}$	$1,45 \cdot 10^{-6}$	0,199	0,266	0,774
$4,13 \cdot 10^{-2}$	$5,42 \cdot 10^{-3}$	$2,17 \cdot 10^{-6}$	0,190	0,286	0,772
$5,41 \cdot 10^{-2}$	$8,87 \cdot 10^{-3}$	$2,94 \cdot 10^{-6}$	0,183	0,299	0,770
$3,15 \cdot 10^{-2}$	$2,157 \cdot 10^{-3}$	$1,90 \cdot 10^{-6}$	0,166	0,381	0,804
$4,64 \cdot 10^{-2}$	$4,534 \cdot 10^{-3}$	$2,95 \cdot 10^{-6}$	0,157	0,401	0,800
$5,97 \cdot 10^{-2}$	$7,44 \cdot 10^{-3}$	$4,10 \cdot 10^{-6}$	0,145	0,436	0,802
$2,89 \cdot 10^{-2}$	$1,53 \cdot 10^{-3}$	$2,20 \cdot 10^{-6}$	0,131	0,506	0,836
$4,39 \cdot 10^{-2}$	$3,45 \cdot 10^{-3}$	$3,50 \cdot 10^{-6}$	0,125	0,521	0,833
$6,06 \cdot 10^{-2}$	$6,139 \cdot 10^{-3}$	$5,01 \cdot 10^{-6}$	0,120	0,530	0,824
$3,17 \cdot 10^{-2}$	$1,68 \cdot 10^{-3}$	$2,50 \cdot 10^{-6}$	0,126	0,524	0,842
$4,66 \cdot 10^{-2}$	$3,59 \cdot 10^{-3}$	$4,05 \cdot 10^{-6}$	0,114	0,561	0,841
$3,15 \cdot 10^{-2}$	$1,43 \cdot 10^{-3}$	$3,02 \cdot 10^{-6}$	0,104	0,609	0,865
$4,71 \cdot 10^{-2}$	$3,14 \cdot 10^{-3}$	$5,15 \cdot 10^{-6}$	$0,9 \cdot 10^{-2}$	0,654	0,863
$3,27 \cdot 10^{-2}$	$1,49 \cdot 10^{-3}$	$3,53 \cdot 10^{-6}$	$0,9 \cdot 10^{-2}$	0,654	0,875
$3,25 \cdot 10^{-2}$	$1,32 \cdot 10^{-3}$	$4,45 \cdot 10^{-6}$	$0,7 \cdot 10^{-2}$	0,733	0,895
$2,48 \cdot 10^{-2}$	$7,14 \cdot 10^{-4}$	$3,74 \cdot 10^{-6}$	0,6	0,76	0,909
$2,75 \cdot 10^{-2}$	$2,22 \cdot 10^{-3}$	$1,53 \cdot 10^{-6}$	0,179	0,304	0,762
$4,05 \cdot 10^{-2}$	$4,80 \cdot 10^{-3}$	$2,30 \cdot 10^{-6}$	0,175	0,291	0,738
$2,76 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$1,53 \cdot 10^{-6}$	0,180	0,303	0,762
$4,00 \cdot 10^{-2}$	$4,62 \cdot 10^{-3}$	$2,32 \cdot 10^{-6}$	0,172	0,304	0,743
$6,07 \cdot 10^{-2}$	$8,64 \cdot 10^{-3}$	$4,52 \cdot 10^{-6}$	0,134	0,402	0,735
$7,44 \cdot 10^{-2}$	$1,29 \cdot 10^{-2}$	$5,54 \cdot 10^{-6}$	0,134	0,373	0,703
$8,59 \cdot 10^{-2}$	$1,73 \cdot 10^{-2}$	$6,68 \cdot 10^{-6}$	0,128	0,371	0,682
$6,09 \cdot 10^{-2}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$	$4,52 \cdot 10^{-6}$	0,134	0,401	0,734
$7,46 \cdot 10^{-2}$	$1,29 \cdot 10^{-2}$	$5,54 \cdot 10^{-6}$	0,134	0,371	0,703
$8,59 \cdot 10^{-2}$	$1,72 \cdot 10^{-2}$	$6,69 \cdot 10^{-6}$	0,128	0,372	0,682

$$x_1 = -0,7275 \quad x_2 = -0,2237$$



## A kiválasztás szempontjai:

1. A tiszta nátrium-hidroxid-oldat vízakktivásának az irodalomból ismert koncentrációfüggéséből kiszámított  $x_4$  értékének ( $x_4 \approx 2,25$ ) a számítógép által megadott értékkel való összehasonlítása.

2. Az  $x_1, x_2, x_3$  értékek feltételezhetően azonos vagy közel azonos nagyságrendűek.

3.  $K_1 \gg 10$ , mivel az  $\text{Al}(\text{OH})_3$   $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -ionná alakulása nagymértékű.

A 3. táblázatból kiderül, hogy a fentiek alapján a  $K_1$  értékére  $10^5$ , a  $K_2$  értékére  $9 \cdot 10^{-1}$  adódott, és a dimer  $[\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6]^{2-}$  egyensúlyi koncentrációja az általunk vizsgált tartományban meghaladja az  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -koncentráció 5%-át, egyes esetekben eléri a 20%-át.

Megjegyzendő, hogy e módszer elsősorban olyan egyensúlyok állandóinak pontos meghatározására alkalmas, amelyeket meghatározó komponensek jelentős mennyiségben és ionosan vannak az oldatban. Így a  $K_1$  értéke — mivel az oldott  $\text{Al}(\text{OH})_3$  koncentrációja a rendszerben nagyon kicsi — nagy hibával terhelt. Tekintettel azonban arra, hogy ennek értéke — ha elég nagy — a  $K_2$ -ben kis változást okoz, a  $K_2$ -re kapott adatot reálisnak tekinthetjük.

$x_4$  értékére 2,48 adódott, amely az irodalmi adatokból számított 2,25 értékkel elfogadható egyezést mutat.

$x_1 = 0,7275$  az  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ -ion vízakktivás-változtató hatásának mérőszáma.

$x_2 = 0,2237$ , ami arra utal, hogy az  $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$  komplex ion az oldat vízaktivását kisebb mértékben csökkenti, mint a monomer.

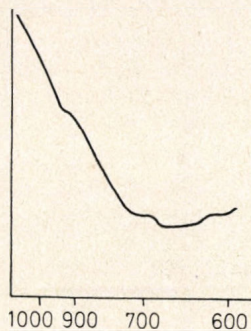
Vizsgálataink egyértelműen bizonyítják, hogy a vízakktivás-mérés — habár korlátozott mértékben — alkalmas tömény lúgoldatokban fennálló komplexegyensúlyok követésére. A módszer alkalmazásának feltétele, hogy független szerkezetvizsgálati eljárásokból ismerjük az oldatban levő ionfajták összetételét, illetve a képződésüket leíró egyensúlyok egyenleteit.

Vizsgálataink eredményeinek korlátozott értéke is a fentiekből következik. A kapott egyensúlyi állandók értéke csak abban az esetben tekinthető egyértelműnek, ha a vizsgált koncentrációtartományban valóban csak a feltételezett két ion képződik.

## Nátrium-aluminát-oldatok infravörös-spektroszkópiás vizsgálata

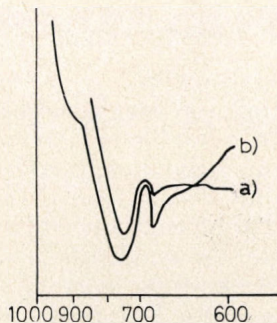
Miután a vízakktivás-mérések értékelésének helyessége azon múlik, hogy a rendszerben milyen összetételű komplexek képződnek, infravörös-spektroszkópiai vizsgálatokkal kívántunk meggyőződni arról, hogy az általunk vizsgált koncentrációtartományban valóban a *Molenaar* és munkatársai által kimutatott összetételű részecskék vannak jelen.

Az infravörös-spektroszkópiai vizsgálatok értékelését nehezíti, hogy  $400 \text{ cm}^{-1}$ – $1000 \text{ cm}^{-1}$  tartományban az oldószernek széles elnyelési



1. ábra

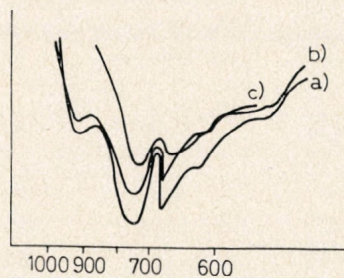
Tiszta, 12,95 mólos vizes nátrium-hidroxid-oldat infravörös-spektruma  $600 \text{ cm}^{-1}$ – $1000 \text{ cm}^{-1}$  hullámszám-tartományban



2. ábra

Nátrium-aluminát-oldatok infravörös-spektruma  $600 \text{ cm}^{-1}$ – $1000 \text{ cm}^{-1}$  hullámszám-tartományban

- a)  $8 \text{ mól/dm}^3 \text{ NaOH} + 1 \text{ mól/dm}^3 \text{ Al}$   $12,95 \text{ mól/dm}^3$  koncentrációjú NaOH-oldattal kompenzálva  
b)  $8 \text{ mól/dm}^3 \text{ NaOH} + 3,5 \text{ mól/dm}^3 \text{ Al}$   $12,95 \text{ mól/dm}^3$  koncentrációjú NaOH-oldattal kompenzálva



3. ábra

Nátrium-aluminát-oldatok infravörös-spektruma  $600 \text{ cm}^{-1}$ – $1000 \text{ cm}^{-1}$  hullámszám-tartományban

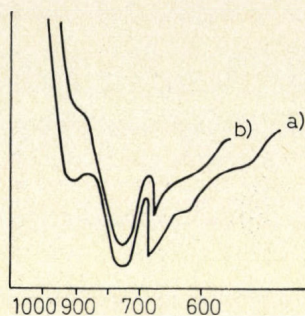
- a)  $13,00 \text{ mól/dm}^3 \text{ NaOH} + 6 \text{ mól/dm}^3 \text{ Al}$   $12,95 \text{ mól/dm}^3$  koncentrációjú NaOH-oldattal kompenzálva  
b)  $12,95 \text{ mól/dm}^3 \text{ NaOH} + 5 \text{ mól/dm}^3 \text{ Al}$   $12,95 \text{ mól/dm}^3$  koncentrációjú NaOH-oldattal kompenzálva  
c)  $12,95 \text{ mól/dm}^3 \text{ NaOH} + 1 \text{ mól/dm}^3 \text{ Al}$   $12,95 \text{ mól/dm}^3$  koncentrációjú NaOH-oldattal kompenzálva

sávja van (1. ábra). Az oldószer elnyelését tiszta NaOH-oldattal kompenzáltuk. Így jól értékelhető színeképeket kaptunk.

A vizes nátrium-aluminát-oldatok infravörös-spektrumában  $745 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ -nél egy erős sáv figyelhető meg. Nagyobb alumíniumkoncentrációnál egy új sáv is megjelenik  $900 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ -nél (2., 3. és 4. ábra). Az eredményeket a 4. táblázat foglalja össze.

Ezek az infravörös sávok megfelelnek *Molenaar*<sup>12</sup> és munkatársai által talált és asszignált sávoknak.





4. ábra

Nátrium-aluminát-oldatok infravörös spektruma 600  $\text{cm}^{-1}$ –1000  $\text{cm}^{-1}$  hullámszám-tartományban

- a) 13  $\text{mól/dm}^3$  NaOH + 6,0  $\text{mól/dm}^3$  Al 12,96  $\text{mól/dm}^3$  koncentrációjú NaOH-oldattal kompenzálva  
 b) 8  $\text{mól/dm}^3$  NaOH + 3,5  $\text{mól/dm}^3$  Al 12,95  $\text{mól/dm}^3$  koncentrációjú NaOH-oldattal kompenzálva

A  $745 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő nagy intenzitású sáv az  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  tetraéderez szimmetriájú komplexion antiszimmetrikus vegyértékrezgéséhez tartozik. A nagyobb alumíniumkoncentrációnál megjelenő új sáv ( $900 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ) az  $\text{Al}_2(\text{OH})_6^{2-}$ -ion vegyértékrezgéseként asszignálható.

A 2. ábrából kitűnik, hogy az alumíniumkoncentráció növekedése kedvez az  $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_6^{2-}$ -ion kialakulásának, de a  $900 \text{ cm}^{-1}$ -nél megjelenő új sáv intenzitása 3,5  $\text{mól/dm}^3$  alumíniumkoncentráció esetén még elég csekély.

A 3. és az 4. ábra is az előbb elmondottakat bizonyítja.

4. táblázat

Nátrium-aluminát-oldatok infravörös spektroszkópiás adatai

Alumíniumkonc., $\text{mól/dm}^3$	NaOH-konc., $\text{mól/dm}^3$	Elynelési sávok, $\text{cm}^{-1}$
1	8	$745 \pm 5$
1	12,95	$745 \pm 5$
3,5	8	$745 \pm 5$ $900 \pm 5$
5	12,95	$745 \pm 5$ $900 \pm 5$
6,0	13,0	$745 \pm 5$ $900 \pm 5$

### Kísérleti rész

A mérések során felhasznált anyagok és oldatok készítése és ellenőrzése

#### Bayerit készítése és analízise

A bayerit nagy tisztaságú, forgácsolt alumíniumból amalgámos eljárással állítottuk elő<sup>14</sup>. Hőbomlását MOM-gyártmányú derivatográfán vizsgáltuk<sup>15</sup>.

<sup>14</sup> D. Treibmann und A. Simon: Z. anorg. allg. Chem., 50. 281. 1967.

<sup>15</sup> Z. G. Szabó and B. Jóvér: Reprints of papers presented at the 5th Intern. Congress on Catalysis, Palm Beach 21–26 August, 1972. North Holland Publ. Co. Amsterdam, No. 58 1. 1972.

### Karbonátmentes nátronlúg előállítása

Analitikai tisztaságú NaOH-ból kiforralt desztillált vízzel 50%-os nátronlúgot állítottunk elő. A nátrium-karbonát szennyezést ülepítéssel és centrifugálással választottuk el a tiszta oldattól. Az oldatok koncentrációjának meghatározása sósav mérőoldattal való titrálással történhet.

### Alumíniumtartalmú lúg előállítása

Vízfürdőn tartott, ismert koncentrációjú nátrium-hidroxid-oldathoz kis részletekben számított mennyiségű bayerit adtunk, annak feloldódásáig. A párolgás során fellépő koncentrációváltozást súlymérés alapján korrigáltuk, s a kész oldatot 30 percig forró vízfürdő hőmérsékletén termosztáltuk. Szükség esetén (pl. telített oldat készítésénél) az oldatot centrifugáltuk.

### Vízaktivitás-mérési módszer

Az izopiészikus vízakktivitás-mérés<sup>16</sup> elsősorban töményebb oldatok vízaktivitásának meghatározására használható. A meghatározás elvi alapja: két azonos hőmérsékletű, azonos oldószerezellel készült, ismert súlyú és ismert koncentrációjú oldatot zárt térben, vákuumexszikkátorban helyezünk el megfelelően kimunkált mélyedéseket tartalmazó alumínium lemezen. (A fémlemez a jó hővezetést biztosítja.) Az exszikkátort vákuumszivattyúval az oldatok gőznyomásához közeli értékre leszívjuk. Ezután 25 °C-ra termosztáljuk. Az oldószerezellel a nagyobb gőznyomású oldatból izoterm desztilláció útján mindaddig desztillál át a kisebb gőznyomású oldatba, amíg a gőznyomások egyenlővé nem válnak. 24 óra múlva az exszikkátort szárított levegővel töltöttük meg, s a tégléket kiemelve, súlyukat újra lemértük. A súlyváltozásból számítottuk ki a koncentrációváltozást. A vízakktivitás közvetlen meghatározásához egy, a mérendő oldathoz hasonló gőznyomású standardoldatot vízaktivitásának koncentrációfüggését ismernünk kell. Standardoldatként tiszta NaOH-oldatot, illetve tiszta  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -oldatot használtunk, amelynek vízakktivitás-értékei az irodalomból többszörösen ismertek<sup>17–21</sup>.

### Nátrium-aluminát-oldatok infravörös spektroszkópiás vizsgálata

A felvételeket Zeiss UR 10-es infravörös spektrofotométeren készítettük 400–1000  $\text{cm}^{-1}$  hullámszám-intervallumban. A mérésnél KRS 5-ös küvettákat alkalmaztunk és tiszta NaOH-oldattal kompenzáltuk az oldószerezellel elnyelését<sup>22</sup>.

### Egyensúlymérések aluminátoldatokban izopiészikus módszerrel

3–3  $\text{cm}^3$  ismert tömegű és összetételű aluminátoldatot és tiszta nátrium-hidroxid-oldatot tartalmazó négy nikkell vagy platina tégléket vákuumexszikkátorban helyeztünk el, és az előzőekben ismertetett módon 2–2 paralelból határoztuk meg a vízakktivitás-értékeket. Az aluminátoldatot kezdeti lúgkoncentrációjával azonos töménységű, tiszta nátrium-hidroxid-oldatot alkalmazva standardként, az egyenlő viszonylag rövid idő alatt beállt (24 óra).

### Az adatok számítógépi értékelése

A program az

$$a_w = x_0 Y_0 + x_1 Y_1 + x_2 Y_2 + x_3 Y_3 + x_4 Y_4 \quad (5)$$

alakú hipotetikus összefüggés  $x$  együtthatóit határozza meg a legkisebb négyzetek elve alapján.

<sup>16</sup> Tamás J. és Kósa G.: Magy. Kém. Folyóirat, 70. 148. 1964.

<sup>17</sup> R. A. Robinson and R. H. Stokes: Electrolyte Solutions, Butterworths Scientific Publ. London, 1959.

<sup>18</sup> R. H. Stokes: J. Amer. Chem. Soc., 69. 1291. 1947.

<sup>19</sup> Akerlöf and Teare: J. Amer. Chem. Soc., 62. 620. 1940.

<sup>20</sup> S. Shankman and A. R. Gordon: J. Amer. Chem. Soc., 61. 2370. 1939.

<sup>21</sup> R. A. Robinson and R. H. Stokes: Trans. Faraday Soc., 45. 612. 1949.

<sup>22</sup> E. A. Kopylov: Zs. Prikl. Spektrosk., 16. 741. 1972.



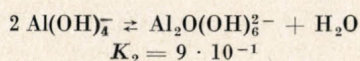
Az  $Y$  értékek egyensúlyi koncentrációk, amelyeket a program két megadott egyensúlyi állandóból ( $K_1$ ,  $K_2$ ) és három kiindulási koncentrációértékből ( $A$ ,  $B$ ,  $D$ ) számol. Az  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$ ,  $x_4$  értékekre negatív számot várunk. Az  $x$  együtthatókat lineáris egyenletrendszer megoldásaként kapjuk. Ennek determinánsa az előforduló  $Y$  értékek mellett — numerikus okokból — gyakran zérus. Ezért az (5) összefüggést a megoldhatatlan tartományból a megoldhatóba transzformáljuk. A program képes az egyik egyensúlyi állandót változatlanul hagyva a másikat megváltoztatni, és így számolni.

### Összefoglalás

Tömény, vizes elektrolitoldatokban kialakuló komplexegyensúlyok vizsgálatára és az egyensúlyi állandók meghatározására az oldatok vízaktivitásának mérésén alapuló új módszert dolgoztunk ki.

A modellként választott, különböző alumíniumkoncentrációjú ( $[Al]: 1-6$  mol/dm<sup>3</sup>), lúgos nátrium-alumínát-oldatok ( $[NaOH]: 6-14$  mol/dm<sup>3</sup>) infravörös spektroszkópiás vizsgálatával *Molenaar* kutatásaira támaszkodva megerősítettük, hogy a rendszerekben az adott körülmények között a két domináló alumíniumtartalmú ion: a monomer  $Al(OH)_4^-$  és az abból dehidratációs reakció útján keletkező  $Al_2O(OH)_6^{2-}$  dimer ion.

Ennek alapján, vízakktivitás-mérések útján tanulmányoztuk ezen ionok képződési egyensúlyát. Az oldatok vízaktivitás-értékei szoros kapcsolatban vannak részben a dimerképződést eredményező dehidratációs folyamattal, részben az egyes ionoknak a víz szerkezetét, s így a vízaktitást megváltoztató hatásával, vagyis az egyensúlyi ionkoncentrációkkal. Így meghatároztuk az  $Al_2O(OH)_6^{2-}$ -ion képződésének alábbi egyensúlyi állandóját:



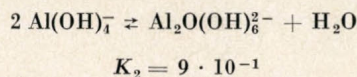
a dolgozatban tárgyalt egyszerűsítő feltételek figyelembevételével.

**Investigation of complex equilibria by water activity measurements. Study of aluminate complexes in concentrated sodium hydroxide solutions.**  
Z. G. Szabó, J. Wajand and K. Burger

A new method based on the measurement of the water activity of solutions has been elaborated for the investigation of complex equilibria in concentrated aqueous electrolyte solutions and for the determination of the equilibrium constants.

The IR and water activity investigations of alkaline sodium aluminate solutions of different aluminium concentrations ( $[Al]: 1-6$  mole/dm<sup>3</sup>) have shown that under the given conditions two dominating ions are present in the system: monomeric  $Al(OH)_4^-$  and dimeric  $Al_2O(OH)_6^{2-}$ , the latter being formed by dehydration reaction of the monomer.

The formation equilibria of these ions have been studied by water activity measurements. The water activity values of the solutions are controlled partly by the dehydration process leading to the dimer formation, partly by the solvation of the ions in the solution. On the basis of these measurements the equilibrium constant of the formation  $Al_2O(OH)_6^{2-}$  ion according to the equation:



has been determined.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai-Kémiai Tanszéke.  
Érkezett: 1974. VI. 25.

## Cellulóz és papír hőbomlásának vizsgálata, II.\*

Fehérített szulfitecellulóz és fehérített szulfitecellulóz alapú modellpapírok derivatográfias vizsgálata

FARAGÓ SÁNDOR és GYÖRE JÁNOS

A munkánk első részében<sup>1</sup> összefoglaltuk a cellulózféleségek pirolitikus bomlására vonatkozó irodalmat és Derivatograph alkalmazásával vizsgáltuk az  $\alpha$ -cellulóz hőbomlásának lefolyását, amelynek kinetikus jellemzésére dinamikus TG- és DTG-görbén alapuló számítási módszereket alkalmaztunk. A számítási módszereket a kísérleti tapasztalatok alapján összehasonlítottuk, és kiválasztottuk azokat az egyenleteket, amelyek a papír pirolitikus bomlásának jellemzésére alkalmasnak mutatkoztak.

A munkánk második részében egy ipari cellulóz, a fehérített szulfitecellulóz és fehérített szulfite-

cellulóz alapú modellpapírok hőbomlásával, a hőbomlás minőségi, mennyiségi és kinetikus jellemzőinek meghatározásával foglalkozunk. Röviden számba vesszük azokat a lehetőségeket, amelyeket a Derivatograph nyújt a papírféleségek vizsgálatában. Utalunk a bomlászörbék alakjából, a jellemző csúcsok hőmérsékleteiből adódó azonosítási, a TG-görbéből adódó nedvesség- és izzításmaradék-meghatározási lehetőségekre, továbbá a makrokinetikus paramétereiből levonható következtetésekre.

A papír tulajdonságait, noha összetételében legnagyobb arányban a cellulóz szerepel, nem egyedül a cellulóz határozza meg. Kialakításához jelentős mértékben hozzájárulnak a töltőanyag, egyéb adalékanyagok, ezen túlmenően a gyártási mód, utókezelések stb. is.

\* I. közlemény: <sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Györe J. és Faragó S.: Magyar. Kém. Folyóirat, 81. 36. 1975.