

Néhány elektrolit vezetőképességének anomális hőmérsékleti koefficiense dioxán-víz elegyekben

ERDEY-GRÚZ TIBOR, KUGLER ELVIRA, NAGYNÉ CZAKÓ ILONA és BALTHAZÁRNÉ VASS KATALIN

Elektrolitok vezetőképességének hidroxiltartalmú nemelektrolitok hatására bekövetkező változására vonatkozóan sok adat áll rendelkezésre. Az idevonatkozó vizsgálatokból bizonyos következtetések vonhatók le az oldott ionok vándorlási mechanizmusára, illetve a folyadékszerkezetre vonatkozóan¹. E következtetések kibővítését elősegíti olyan nemelektrolitok hatásának különböző hőmérsékleten való vizsgálata, amelyek nem tartalmaznak hidroxilcsoportot. Ilyenként nagyon alkalmas az 1,4-dioxán, amely kevésbé poláris folyadék. Dipólusmomentuma folyékony állapotban 0,45 Debye-egység. Oxigénatomjai révén erős hidrogénkötéseket képezhet vízzel, közelítőleg ugyanakkora szöggel, mint amekkora a vízmolekulák között kialakul. Alighanem ezzel összefüggésben, vízzel korlátlanul elegyedik, és így a dioxán ($\epsilon_d = 2,2$) és a víz ($\epsilon_v = 78,5$) dielektromos állandója között folytonosan változtatható dielektromos állandójú oldószeranyag állítható elő.

A dioxán hatását elektrolitok vezetőképességére sokan vizsgálták. Különösen Fuoss és Accascina, valamint munkatársaik² folytatnak kiterjedt vizsgálatot főleg alkáli-halogenidek, valamint -klorátok és -perklorátok vezetőképességének tanulmányozására 25 °C-on, mintegy 50 mól-% dioxántartalomig, vagyis a 78,5–12 dielektromos-állandó-tartományban.

A vezetőképességnek a hőmérséklettől való függésére nagy dioxánkoncentrációjú oldatokban nincsenek adataink, noha várható, hogy ezen összefüggés is hozzájárul az oldott ionok vándorlási mechanizmusának megvilágításához. Ezért megmértük a KCl, LiCl, LiClO₄ és HCl elektromos vezetőképességét 0–71 mól-% dioxánt tartalmazó

vizes oldatokban 5, 15, 25, 40, 50 és 70 °C-on. Ezen — egyéb vonatkozásaiban később közlendő — méréseink során a vezetőképességnek szokatlan hőmérsékleti függését tapasztaltuk, amiről az alábbiakban számolunk be.

Kísérleti rész

Az elektrolitok vezetőképességét a korábbi közleményünkben leírt módon mértük³.

A KCl-ot és HCl-ot a már leírt módon tisztítottuk³. A LiClO₄-ot analitikailag legtisztább minőségű HClO₄-ból és Li₂CO₃-ból állítottuk elő, és átkristályosítással tisztítottuk. Az analitikailag legtisztább minőségű LiCl-ot ugyancsak kristályosítással tisztítottuk. A mért HCl- és LiCl-oldatokat ismert koncentrációjú vizes törzsoldat súly szerinti bemérésével készítettük. A dioxánt Eigenberger eljárása⁴ szerint tisztítottuk és víztelenítettük.

Az elektrolit koncentrációja valamennyi mérésünkben az adott hőmérsékleten 0,001 n volt.

A kísérleti eredmények

Méréseink eredményeit a táblázatban tüntettük fel. Mint látható, a vizsgált elektrolitok ekvivalens vezetőképessége állandó hőmérsékleten az elegy dioxántartalmának növekedtével csökken. Állandó összetételű elegyben viszont az ekvivalens vezetőképesség a hőmérséklet növekedésével eleinte növekszik, majd maximumon áthaladva csökken.

A hőmérséklet hatásának áttekinthetőbb összehasonlítására a táblázatban, valamint az 1–4. ábrán feltüntettük az adott hőmérsékleten és az 5 °C-on mért vezetőképesség arányát százalékban kifejezve $[(A_1/A_5)100]$. E hányados függése a dioxán koncentrációjától mindegyik vizsgált elektrolitra nézve hasonló. A maximum annál kifejezettebb és annál alacsonyabb hőmérsékleten van, minél nagyobb az elegy dioxántartalma. Sósavoldatokban a maximum sokkal kisebb, mint a sóoldatokban.

A LiCl relatív vezetőképességének maximuma 60 és 65 mól-% dioxántartalmú elegyekben nagyobb, 71 mól-%-os elegyben viszont kisebb, mint a KCl-é, és a maximumoknak megfelelő hőmérsékletek a vizsgált elektrolitok között a legmagasabbak.

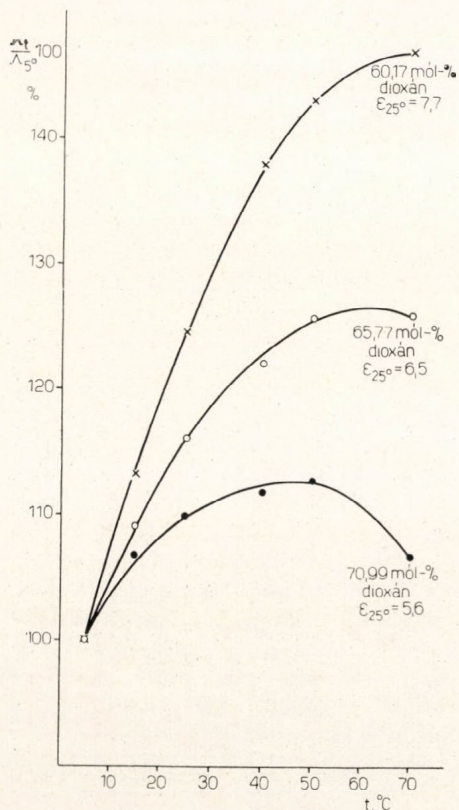
A LiClO₄ oldataiban — a 60 mól-%-os elegyben mért érték kivételével — a maximális vezetőképesség-viszony értéke lényegesen kisebb és alacsonyabb hőmérsékleten van, mint a LiCl és KCl oldataiban. 71 mól-% dioxántartalmú elegyben 70 °C-on a LiClO₄ vezetőképessége már kisebb, mint 5 °C-on.

³ Erdey-Grúz T., Kugler E. és Reich A.: Magy. Kém. Folyóirat, 63. 242. 1957.

⁴ E. Eigenberger: J. prakt. Chem., 130. 75. 1931.

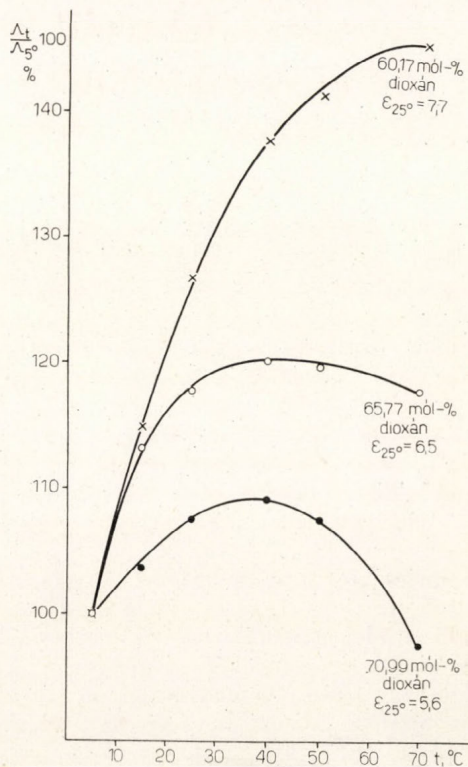
¹ Összefoglalóan I. T. Erdey-Grúz, E. Kugler und L. Majthényi: Electrochim. Acta, 13. 947. 1968.

² J. E. Lind, Jr. and R. M. Fuoss: J. Phys. Chem., 65. 999. 1961. — J. E. Lind, Jr. and R. M. Fuoss: J. Phys. Chem., 65. 1414. 1961. — J. E. Lind, Jr. and R. M. Fuoss: J. Phys. Chem., 66. 1727. 1962. — R. W. Kunze and R. M. Fuoss: J. Phys. Chem., 67. 911. 1963. — R. W. Kunze and R. M. Fuoss: J. Phys. Chem., 67. 914. 1963. — J. C. Justice and R. M. Fuoss: J. Phys. Chem., 67. 1707. 1963. — T. L. Fabry and R. M. Fuoss: J. Phys. Chem., 68. 971. 1964. — T. L. Fabry and R. M. Fuoss: J. Phys. Chem., 68. 974. 1964. — F. Accascina, G. Pistoia e S. Schiavo: Ric. sci., 34. (II-A) 6. 1964. — F. Accascina, A. D'Aprano and R. Triolo: J. Phys. Chem., 71. 3469. 1967. — A. D'Aprano and R. Triolo: J. Phys. Chem., 71. 3474. 1967. — G. Pistoia: Ric. sci., 37. 227. 1967. — G. Pistoia: Ric. sci., 37. 731. 1967. — M. Goffredi e R. Triolo: Ric. sci., 37. 1137. 1967. — L. még: R. Bury et J. C. Justice: C. R., 260. 6089. 1965. — R. Bury: J. Chim. phys., 64. 1223. 1967. — J. P. Badi-li, H. Cachet et J.-Cl. Lestrade: J. Chim. phys., 64. 1350. 1967. — J. C. Justice, R. Bury et T. Claude: J. Chim. phys., 65. 1708. 1968. — G. Atkinson and J. Mori: J. Chem. Phys., 45. 4716. 1966. — A. N. Campbell, E. M. Katzmark and B. G. Oliver: Canad. J. of Chem., 44. 925. 1966. — G. R. Nash and C. B. Monk: Trans. Faraday Soc., 54. 1650. 1958. — P. B. Das: J. Indian Chem. Soc., 48. 746. 1968. — P. B. Das: J. Int. Chem. (India), 40. 205. 1968.



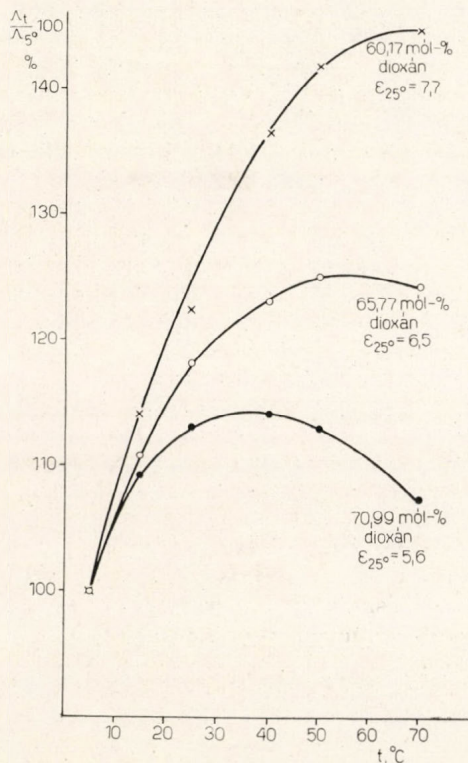
1. ábra

A LiCl relatív ekvivalens vezetőképességének változása a hőmérséklettel különböző összetételű dioxán-víz elegyekben



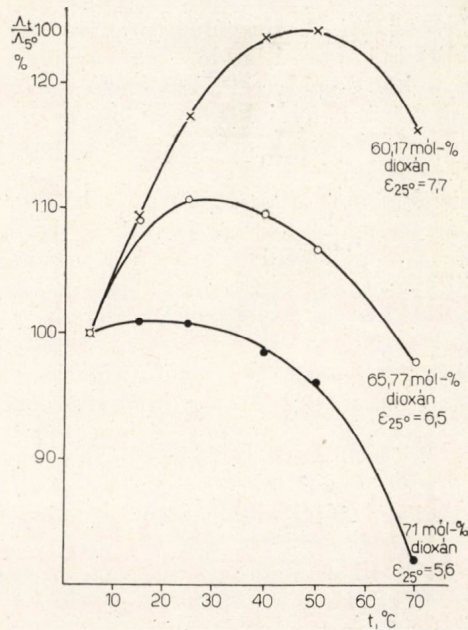
3. ábra

A LiClO₄ relatív ekvivalens vezetőképességének változása a hőmérséklettel különböző összetételű dioxán-víz elegyekben



2. ábra

A KCl relatív ekvivalens vezetőképességének változása a hőmérséklettel különböző összetételű dioxán-víz elegyekben



4. ábra

A HCl relatív ekvivalens vezetőképességének változása a hőmérséklettel különböző összetételű dioxán-víz elegyekben

A vezetőképesség hőmérsékleti koefficiensének anomális menete fokozott mértékű a HCl-oldatokban. A relatív vezetőképesség maximális értékei a legkisebbek, a maximumoknak megfelelő hőmérsékletek a legalacsonyabbak a vizsgált elektrolitok közül. Különösen feltűnő a hőmérséklet hatása a 71 mol-% dioxántartalmú

elegyben, amelyben a hőmérséklet emelkedésével kismértékű növekedés után, már mintegy 32 °C-on a vezetőképesség az 5 °C-nak megfelelő értékre csökken, és 70 °C-on a relatív vezetőképesség értéke mintegy 18%-kal kisebb az 5 °C-nak megfelelő értéknél.

A kísérleti eredmények diszkussziója

Mivel a vezetőképesség anomális hőmérsékleti függése valamennyi vizsgált elektrolit oldataiban mutatkozik, amelyek részben különböző mechanizmus szerint vezetnek, a jelenség nyilván a folyadék szerkezetének változásával függ össze. Közvetlen okként a viszkozitás, az ionok asszociációjának és a szolvatációjának változásaira lehet gondolni, amihez a sósav esetében a prototrop mechanizmus szerinti vezetés korlátozódása járul.

A hőmérséklet növekedésével a vizsgált tartományban az elegyek *viszkozitása* monoton csökken. Valószínűleg a viszkozitás csökkenésének hatása dominál a vezetőképességi görbe kezdeti emelkedő szakaszán. A maximum, illetve a csökkenés azonban nem vezethető vissza a viszkozitás hatására.

A vizsgált dioxán—víz elegyek dielektromos állandója viszonylag kicsiny, ami kedvez az *ionok asszociációjának*. Az asszociáció fokát a dielektromos állandónak a hőmérséklet növekedtével való csökkenése növeli, a termikus energia növekedése viszont csökkenti. A vizsgált tartományban azonban a dielektromos állandó kicsi mértékben csökken a hőmérséklettel⁵, következésképpen kísérleteink körülményei között aligha idézheti elő az ionasszociáció nagy arányú növekedését a dielektromos állandó csökkenése.

A dielektromos állandó hatásának nem meghatározó szerepét támasztja alá *D'Aprano* és *Fuoss* azon megállapítása, hogy acetonitril és metanol, illetve etanol elegyeiben a pikrinsav asszociációja csökken a dielektromos állandó csökkenésével⁶.

A vezetőképesség tapasztalt hőmérsékletfüggése már csak azért sem vezethető vissza kizárólag az asszociáció fokának a növekedésére, mert nemcsak LiCl-oldatokban mutatkozik, amelyekben *Fabry* és *Fuoss*⁷ szerint számottevő az asszociáció, hanem LiClO₄-oldatokban is, amelyekben viszont *Accascina* és *Schiavo*⁸ szerint dioxán jelenlétében is elhanyagolható kicsi az asszociáció.

A vezetőképesség anomális hőmérsékletfüggése sók esetében, amelyek ionjai hidrodinamikai vándorlással vezetnek, feltehetően elsősorban az *ionok*

szolvatációjának a változására vezethető vissza, amihez bizonyos mértékig az asszociáció változása is hozzájárul. Tapasztalataink megérthetők, ha feltételezzük, hogy viszonylag alacsony hőmérsékleten a viszkozitás csökkenése folytán növekszik a vezetőképesség a hőmérséklet emelésével, amihez esetleg az asszociáció fokának csökkenése is hozzájárul. Magasabb hőmérsékleten e hatásokat túlkompenzálja a szolvatált ion sugarának növekedése, amit a folyadék szerkezetének a megváltozása idéz elő.

A víz folyadékszerkezetének a dioxán általi széttroncsolását bizonyítja pl. az, hogy *Erdely-Grúz* és *Nagyné*⁹ szerint dioxán—víz elegyekben oldott HCl hidrogénionjának az átviteli száma 55 mól-% dioxántartalomtól kezdődően meredeken csökken és 0,5-nél kisebb értékeket ér el. Ez arra mutat, hogy ilyen oldatokban megszűnik a hidrogénion prototrop mechanizmus szerinti vezetése, és a szolvatált OH₃⁺-ion terjedelme nagyobb, illetve a környező oldószer-molekulákkal való kapcsolódása erősebb, mint a szolvatált kloridionoké. A nagy dioxánkoncentrációjú oldatokban a vízmolekulák túlnyomó része monomer vagy oligomer alakban van jelen, amelyek hidrogénkötésekkel dioxánmolekulákhoz kapcsolódnak. Feltehető, hogy a víz szerkezetének a dioxán általi fellazítása következtében az ionok szekunder hidratációs szférájában levő vízmolekulák a hőmérséklet emelkedésének hatására fokozatosan leszakadnak, és helyüket a nagyobb dioxánmolekulák foglalják el, amelyek szintén kapcsolódhatnak hidrogénkötésekkel. Ezt alátámasztja az, hogy a vezetőképesség kezdeti növekedése annál kisebb mértékű és a maximum annál alacsonyabb hőmérsékleten van, minél nagyobb a dioxán koncentrációja.

A dioxánnak a szolvatációban való részvételére mutatnak *Grunwald*¹⁰, valamint *Atkinson* és *Mori*¹¹ vizsgálatai. Utóbbi szerzők számítása szerint LiI-oldatban 50 mól-% dioxántartalomig az ionok átlagos Stokes-féle rádiusza lassan nő (0,78—1,36 Å), innen 80 mól-%-ig meredeken nő 31,9 Å-re.

A HCl dioxántartalmú oldatai vezetőképességének a hőmérséklettel való változása egyrészt ugyanazon tényezőkre vezethető vissza, mint a sóoldatoké, másrészt a prototrop vándorlási mechanizmus visszaszorítására. A Λ_t/Λ_5 hányados hőmérsékletfüggése arra mutat, hogy nagy dioxánkoncentrációjú elegyekben a hőmérséklet emelkedése rohamosan növekvő mértékben gátolja a prototrop vezetést. A dioxánnak a víz szerkezetét roncsoló hatása csökkenti a hidrogénkötések által összekapcsolt vízkomplexumok („vízpolimerek”) méretét, elszakítja egymástól a vízmolekulákat, s ezzel csökkenti, majd megszünteti a protonátadás lehetőségét a vízmolekulák között. A dioxán hatására már fellazult vízszerkezet a hőmérséklet

⁵ F. E. Crichfield, J. A. Gibson, Jr. and J. L. Hall: J. Amer. Chem. Soc., 75. 1991. 1953.

⁶ A. D'Aprano and R. M. Fuoss: J. Phys. Chem., 73. 400. 1969.

⁷ L. Fabry and R. M. Fuoss: J. Phys. Chem., 68. 971. 1964.

⁸ F. Accascina, G. Pistoia e S. Schiavo: Ric. sci., 34. 6. 1964. — F. Accascina and S. Schiavo: Chemical Physics of Ionic Solutions. B. E. Conway and R. G. Barradas, John Wiley and Sons, New York, 1966. 515. o.

⁹ Erdely-Grúz T. és Nagy-Czakó I.: Magy. Kém. Folyóirat, 76. 583. 1970.

¹⁰ E. Grunwald, G. Baughman and G. Kohnstam: J. Amer. Chem. Soc., 82. 5801. 1960.

¹¹ G. Atkinson and J. Mori: J. Chem. Phys., 45. 4716. 1966.

Táblázat

Dioxán-tartalom, mól-%	ϵ_{25°	Elektrolit	$A_t, \text{ohm}^{-1}\text{cm}^2$						$(A_t/A_{5^\circ}) 100, \%$						Maximum	
			5°	15°	25°	40°	50°	70°	5°	15°	25°	40°	50°	70°	A_t/A_{5°	$t, ^\circ\text{C}$
60,17	7,7	LiCl	2,677	3,031	3,335	3,695	3,832	3,939	100	113,24	124,58	138,02	143,16	147,14	147	70
		KCl	2,134	2,435	2,612	2,911	3,022	3,084	100	114,12	122,40	136,41	141,60	144,54	144,6	68
		LiClO ₄	6,410	7,368	8,124	8,827	9,074	9,355	100	114,94	126,67	137,70	141,56	145,93	146	65
		HCl	3,947	4,315	4,633	4,880	4,902	4,591	100	109,32	117,37	123,63	124,20	116,31	124,2	46
65,77	6,5	LiCl	0,962	1,049	1,117	1,175	1,209	1,212	100	109,06	116,09	122,11	125,72	125,96	126,8	61
		KCl	0,715	0,729	0,845	0,880	0,894	0,888	100	110,77	118,18	123,02	124,98	124,19	125,0	55
		LiClO ₄	2,776	3,144	3,265	3,335	3,323	3,269	100	113,20	117,66	120,13	119,70	117,76	120,2	43
		HCl	1,221	1,332	1,351	1,337	1,303	1,194	100	109,09	110,65	109,54	106,71	97,82	110,7	28
70,99	5,6	LiCl	0,291	0,311	0,320	0,325	0,328	0,311	100	106,78	109,90	111,79	112,71	106,80	112,6	50
		KCl	0,203	0,222	0,229	0,231	0,229	0,217	100	109,27	113,02	114,09	112,90	107,32	114,4	38
		LiClO ₄	0,947	0,983	1,019	1,034	1,018	0,924	100	103,74	107,54	109,13	107,49	97,58	109,2	36
		HCl	0,333	0,336	0,335	0,328	0,320	0,273	100	100,93	100,72	98,50	96,09	82,02	101,0	15

emelkedésének hatására nagyobb arányban bomlik fel, mint tiszta vagy kevés dioxánt tartalmazó vízben. Ezért a nagy dioxánkoncentrációjú elegyekben a HCl vezetőképességének a prototrop mechanizmustól származó része nagymértékben csökken.

Feltűnő, hogy a LiClO₄ ekvivalens vezetőképessége a vizsgált elegyekben lényegesen nagyobb, mint a LiCl és KCl, valamint a HCl vezetőképessége, 71 mól-%-os dioxán-víz elegyben pedig 70 °C-on kisebb a vezetőképessége, mint 5 °C-on. E jelenség alighanem a ClO₄⁻-ion szerkezetével függ össze. Forslind¹² szerint valószínű, hogy a szabályos tetraéder alakú ClO₄⁻-ion oxigénatomjai révén hat vízmolekulával létesít hidrogénkötést, mely sokkal erősebb, mint a tisztán elektrosztatikus ion-dipólus kötés lenne a ClO₄⁻-ion és az oldószer-molekulák között. A ClO₄⁻-ionhoz erősen kapcsolódó vízmolekulákkal magyarázható az, hogy perklorátoldatokban nincs számottevő asszociáció. A LiClO₄ viszonylag nagy vezetőképességének oka egyrészt az asszociáció elmaradása, másrészt az lehet, hogy a tetraéder alakú ClO₄⁻-ionokhoz erősen kötött vízmolekulák csak gyengén kapcsolódnak a környező oldószer-molekulákhoz (vagyis gyenge a szekunder hidratációjuk). A hőmérséklet emelkedése által előidézett csökkenése a vezetőképességnek pedig a hidrátburokban levő vízmolekuláknak az ionokhoz, valamint az oldószer-molekuláknak egymáshoz való kapcsolatának fellazulásával függhet

össze. A vezetőképesség változása magyarázható, ha feltételezzük, hogy a vízmolekuláknak a ClO₄⁻-ionokhoz, illetve az oldószerlegy molekuláinak egymáshoz való kapcsolódásának a termikus energia általi fellazulása úgy módosítja a molekulák szerkezetét, hogy bizonyos mértékig előnybe kerül a hidrátburokban levő vízmolekulák kapcsolódása a fellazult kötésű dioxánmolekulákkal. Ezáltal megnő a szekunder hidratáció, ami csökkenti az ionok mozgékonyosságát. E feltevések alátámasztása, illetve a LiClO₄-oldatok nagy vezetőképessége okainak részletesebb felderítése azonban további vizsgálatokat igényel.

A további vizsgálatokkal kapcsolatban megfontolandók azok a megállapítások, melyeket abszorpciós spektroszkópiail¹³ és vezetőképességi^{14,15} mérések alapján tettek. Ezek szerint aromás karbanionok nátriumsóinak disszociációja pl. tetrahidrofurán, tetrahidropirán, dimetoxi-etán oldószerekben exoterm folyamat, és a disszociációállandó hőmérsékletfüggéséből következtetések vonhatók le az ionpárokban uralkodó szolvatációs viszonyokra.

Összefoglalás

1. A KCl, LiCl, LiClO₄ és HCl ekvivalens vezetőképessége 60–71 mól-% dioxánt tartalmazó dioxán-víz elegyekben 5 °C-tól kiindulva, a hőmérséklet emelkedésével eleinte növekszik, majd

¹³ T. E. Hogen-Esch and J. Smid: J. Amer. Chem. Soc. 88. 307. 1966.

¹⁴ P. Chang, R. V. Slaters and M. Szwarc: J. Phys. Chem., 70. 3180. 1966.

¹⁵ L. L. Böhm und G. V. Schulz: Ber. Bunsenges., 73. 260. 1969.

¹² E. Forslind: Proc. Intern. Congr. Rheol. 2nd, Oxford, 953. 151. 1954. — J. L. Kavanau: Water and Solute-Water Interactions. Holden-Day, Inc., San Francisco, Calif. 1964. 4. o.

csökken. A viszonylagos vezetőképesség, A_t/A_{5° maximuma LiCl-oldatban van a legmagasabb hőmérsékleten, HCl-oldatban a legalacsonyabban.

2. Adott oldószerkeletben a LiClO_4 vezetőképessége nagyobb, mint a többi három vizsgált elektrolit. A 71 mól-% dioxánt tartalmazó elegyben 36°C -on túl a vezetőképesség nagy arányban csökken és 70°C -on kisebb, mint 5°C -on.

3. A HCl vezetőképessége a hőmérséklet emelkedésével kisebb arányban nő, mint a vizsgált sóké, a dioxán koncentrációjától függően már $46-15^\circ\text{C}$ -on eléri maximumát, s utána a 65,8 és 71 mól-% dioxánkoncentrációjú elegyben kisebbé is válik, mint 5°C -on. A 71 mól-%-os elegyben 70°C -on a vezetőképesség 18%-kal kisebb, mint 5°C -on.

4. Az észlelt jelenségek annak a feltételezésével magyarázhatók, hogy a folyadékszerkezetnek a dioxán jelenléte és a hőmérséklet emelkedése folytán bekövetkező változásai miatt módosulnak a hidratációs és a solvatációs viszonyok. A HCl vezetőképességének csökkenése a hőmérséklet emelkedésével arra vezethető vissza, hogy a dioxán által fellazított szerkezetű vízben növekvő hőmérséklettel olyan mértékben szakadnak el a hidrogénkötések, hogy a prototrop vezetési mechanizmus háttérbe szorul.

Anomaler Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit einiger Elektrolyte in Dioxan—Wassergemischen. T. Erdey-Grúz, E. Kugler, I. Nagy-Czakó und K. Balthazár-Vass

1. Die Äquivalentleitfähigkeit von KCl-, LiCl-, LiClO_4 - und HCl-Lösungen in Dioxan—Wassergemischen mit 61—71 Mol% Dioxangehalt nimmt

mit steigender Temperatur von 5°C an anfänglich zu und dann ab. Das Maximum der relativen Leitfähigkeit A_t/A_{5° liegt in LiCl-Lösung bei der höchsten, in HCl-Lösung bei der niedrigsten Temperatur.

2. In sämtlichen untersuchten Lösungsmittelgemischen ist die Leitfähigkeit des LiClO_4 höher als die der übrigen drei Elektrolyte. Im Lösungsmittelgemisch mit 71 Mol% Dioxangehalt fällt die Leitfähigkeit bei Temperaturen über 36°C steil ab und ist bei 70°C geringer als bei 5°C .

3. Der Leitfähigkeitsanstieg von HCl mit steigender Temperatur ist geringer als bei den untersuchten Salzen; die Leitfähigkeit erreicht ihr Maximum — je nach der Dioxankonzentration — bereits bei $46-15^\circ\text{C}$ und erreicht dann in den Gemischen mit 65,8 und 71 Mol% Dioxangehalt einen niedrigeren Wert als bei 5°C . Im Gemisch mit 71 Mol% Dioxangehalt ist die Leitfähigkeit bei 70°C um 18% niedriger als bei 5°C .

4. Die beobachteten Erscheinungen können mit der Annahme erklärt werden, daß die Hydratations- und Solvatationsverhältnisse — infolge der Änderungen der Flüssigkeitsstruktur durch die Gegenwart von Dioxan und durch den Temperaturanstieg — modifiziert werden. Die Abnahme der Leitfähigkeit des HCl mit steigender Temperatur kann darauf zurückgeführt werden, daß die Wasserstoffbrücken im Wasser, dessen Struktur durch das Dioxan aufgelockert wurde, bei steigender Temperatur derartig zerstört werden, daß der prototrope Leitungsmechanismus in den Hintergrund gedrängt wird.

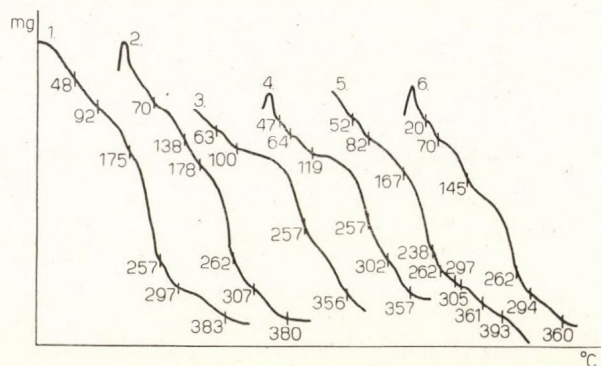
Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai és Radiológiai Tanszéke.
Erkezett: 1971. II. 1.

Az ammónium-paravolframát-5. víz termokondenzációjának vizsgálata termoanalitikai-infravörös spektrofotometriás és kiegészítő módszerekkel

KISS B. ANDRÁS, GADÓ PÁL és HEGEDŰS J. ANDRÁS

Bár az ammónium-paravolframát-hidrátok levegőben végbemenő termikus lebontását többen tanulmányozták különböző módszerekkel¹⁻⁵, egyéges képet nem sikerült kialakítani.

Korábbi munkánkhoz¹ kapcsolódva megpróbáltuk még annak idején különböző gázatmoszférában Chevenard-termomérleggel végzett GTA-mérésekkel tisztázni az ammónium-paravolframát hőbomlásának további részleteit. Akkori nem közölt eredményeinket az 1. és 2. ábrán, vala-



1. ábra

Különböző gázatmoszférára vonatkozó TG-görbék. 1. Levegő (1686,3 mg), 2. N₂ + H₂O (1477,2 mg), 3. NH₃ (1175,6 mg), 4. NH₃ + H₂O (1189,0 mg), 5. H₂ (1321,5 mg), 6. H₂ + H₂O (1132,0 mg)

¹ J. Neugebauer, A. J. Hegedűs and T. Millner: Z. anorg. allg. Chem., 302. 50. 1959.; MTA Kém. Tud. Oszt. Közl., 12. 37. 1959.

² J. Ahn: Bull. Chem. Soc. Japan, 8. 254. 1961.

³ W. Wanek: Silikaty, 6. 70. 1962.

⁴ G. Kohlstrung: Phys. Stat. Sol., 2. 85. 1962.

⁵ H. Henkes: Phys. Stat. Sol., 9. k 105. 1965.