

A hidrogén- és hidroxilion vándorlási mechanizmusáról III.

Etanol—víz elegyek összetételének hatása az oldott HCl, KOH, KF és KCl vezetőképességére, valamint viszkozitására 5 és 25 C°-on

ERDEY-GRÚZ TIBOR, KUGLER ELVIRA és HIDVÉGI JUDIT

A „hidrogén-” és hidroxilion elektrolitikus vezetőképességéhez hidroxiltartalmú oldószerekben az oniumionok (OH_3^+ , ROH_3^+) hidrodinamikusan vándorlásán kívül hozzájárul a protonátmenet a hidroxonium-, illetve alkoxonium-ionokról a környezet oldószermolekuláira, illetve a vízmolekulákról a hidroxilionokra^{1,2}. E protonátmenet, illetve az ennek megfelelő prototrop vezetési reakciómechanizmusának és a sebességmeghatározó folyamat természetének további felderítésére megvizsgáltuk a HCl és KOH, valamint a KF és KCl elektrolitikus vezetőképességét, továbbá viszkozitását etanol—víz elegyekben 5 és 25 C°-on.

Utóbbi két elektrolit ionjai csak hidrodinamikai vándorlással vezetnek az elektromosságot. Mivel kristályrácsokra vonatkozó vizsgálatok alapján a K^+ -ion sugara ($r_{\text{K}^+} = 1,33 \text{ \AA}$) nem sokkal kisebb, mint a OH_3^+ -ioné ($r_{\text{OH}_3^+} = 1,38-1,40 \text{ \AA}$), a OH^- -ion sugara ($r_{\text{OH}^-} = 1,32-1,45 \text{ \AA}$) pedig a F^- és Cl^- -ioné között van ($r_{\text{F}^-} = 1,33 \text{ \AA}$, $r_{\text{Cl}^-} = 1,81 \text{ \AA}$), feltehető, hogy a OH_3^+ -, illetve OH^- -ionok hidrodinamikai mozgékonyasága nem nagyon tér el a K^+ -, illetve F^- és Cl^- -ionokétól.

Oldatban hidratáció, illetve szolvatáció folytán megváltozik a vándorló ionok sugara. E változásnak a vezetőképesség szempontjából irányadó nagyságáról azonban még nincsenek biztos ismereteink. Úgy látszik, hogy a hidratációval, illetve szolvatációval kapcsolatban két-három, többé-kevésbé különböző sajátságú réteggel kell számolni, melyek jellege és a folyamat mechanizmusa még ma is nagyon vitatott, s legújabbban is merültek fel ezzel kapcsolatban új elgondolások³. Vizes oldatokban hidratált ionok rádiuszaira vonatkozóan *Kapustinsky*⁴ végzett beható vizsgálatokat. Ezek szerint hidratált állapotban, az ionnal közvetlenül érintkező vízmolekula-réteget figyelembe véve a pozitív atomionok sugara 0,28 Å-mel nagyobb, a negatívaké ugyanennyivel kisebb a kristályos állapotnak megfelelő ionrádiusznál. Ha e szabályt közelítőleg érvényesnek tekintjük a OH_3^+ - és OH^- -ionokra is, akkor a vizsgált ionok rádiusza vizes oldatban hidratált állapotban

(csak az ionokkal közvetlenül érintkező vízmolekulákat számítva a hidrátburokhoz): $r_{\text{K}^+}^h = 1,61 \text{ \AA}$, $r_{\text{OH}_3^+}^h = 1,66-1,68 \text{ \AA}$, $r_{\text{OH}^-}^h = 1,04-1,17 \text{ \AA}$, $r_{\text{F}^-}^h = 1,05 \text{ \AA}$ és $r_{\text{Cl}^-}^h = 1,53 \text{ \AA}$. A hidratáció ilyen figyelembevételével is várható tehát, hogy a K^+ - és OH_3^+ -, illetve OH^- - és F^- -ionok hidrodinamikai mozgékonyasága közelítőleg egyenlő. Rá kell azonban mutatni arra, hogy az ionok erőtere közvetlenül, illetve közvetve (az első réteg orientált oldószermolekulái útján) távolabbi oldószermolekulákra is hatással van (bizonyos értelemben azokat is „megköti” a szolvátburokban). A rendelkezésre álló kísérleti adatok alapján nem állapítható meg egyértelműen, hogy a távolabbi szolvátburok mily mértékben vándorolnak együtt az ionokkal, illetve miként befolyásolják az ionmozgékonyaságot.

A HCl és KCl (vagy KF) azonos körülmények között észlelt ekvivalens vezetőképességének különbsége (az „extravezetőképesség”) közelítőleg a „hidrogénion”, a KOH és KF vezetőképességének különbsége pedig a hidroxilion prototrop mechanizmusból származó vezetőképességének („mozgékonyaságának”) felel meg. A KF-, illetve KCl-oldatok sajátságainak összehasonlítása arról is tájékoztat, hogy az ionrádiusz változása $r_{\text{F}^-} = 1,33 \text{ \AA}$ -ról $r_{\text{Cl}^-} = 1,81 \text{ \AA}$ -re, ill. $r_{\text{F}^-}^h = 1,05 \text{ \AA}$ -ról $r_{\text{Cl}^-}^h = 1,53 \text{ \AA}$ -re, mekkora hatással van a vizsgált jelenségekre.

Etanol—víz elegyekben oldott HCl vezetőképességét többen tanulmányozták, és megállapították⁵⁻⁸, hogy a vezetőképességnek az oldószerezetetele függvényeként kis vízkoncentrációjú elegyekben minimuma van. Ezen túlmenően azonban a „hidrogén”- és hidroxilionok protonátmenet okozta vezetőképességére, a viszkozitással való összefüggésre, továbbá a hőmérséklet befolyására nem állnak rendelkezésre összehasonlítható adatok. Ezért összehasonlítható körülmények között megmértük 0,0097 n HCl, KOH, valamint a csak hidrodinamikai vándorlással vezető KF és KCl vezetőképességét és viszkozitását etanolban, valamint etanol és víz elegyekben 0,0097 n oldatokban 5 és 25 C°-on.

Kísérleti módszer

A mérőberendezés, valamint a felhasznált anyagok és azok tisztításának, továbbá a víztartalom meghatározásának módszerei azonosak voltak az előző közleményben¹

¹ L. összefoglalóan: *Erdey-Grúz T., Kugler E. és Reich A.*: Magy. Kém. Folyóirat, 63. 242. 1957.

² A prototrop vezetési mechanizmussal kapcsolatban néhány újabb megjegyzést l.: *H. S. Frank and Wen-Yang-Wen*: Discuss. Faraday Soc., 24. 133. 1957.; *Th. Ackermann*: Discuss. Faraday Soc., 24. 180. 1957.; *M. Eigen*: Discuss. Faraday Soc., 24. 235. 1957.; *A. B. Измайлов*: Журн. Физ. Химии, 29. 1725. 1955.

³ L. pl. *H. S. Frank and Wen-Yang Wen*: Discuss. Faraday Soc., 24. 133. 1957.; *O. Ya. Samoilov*: uo. 141.; *Th. Ackermann*: uo. 180.; *L. P. van Eck, H. Mendel and W. Boog*: uo. 200.; *M. Smith and M. C. P. Symons*: uo. 206.

⁴ *A. F. Kapustinsky*: Acta Chimica Hung., 15. 350. 1958.

⁵ *I. I. Bezman and P. H. Verhoek*: J. Amer. Chem. Soc., 67. 1330. 1945.

⁶ *G. Kortüm and H. Wilski*: Z. phys. Chem., N. F. 2. 256. 1954.

⁷ *Г. Ф. Днепров*: Учение Записки, Л. Т. У. № 40. 19. 1939.

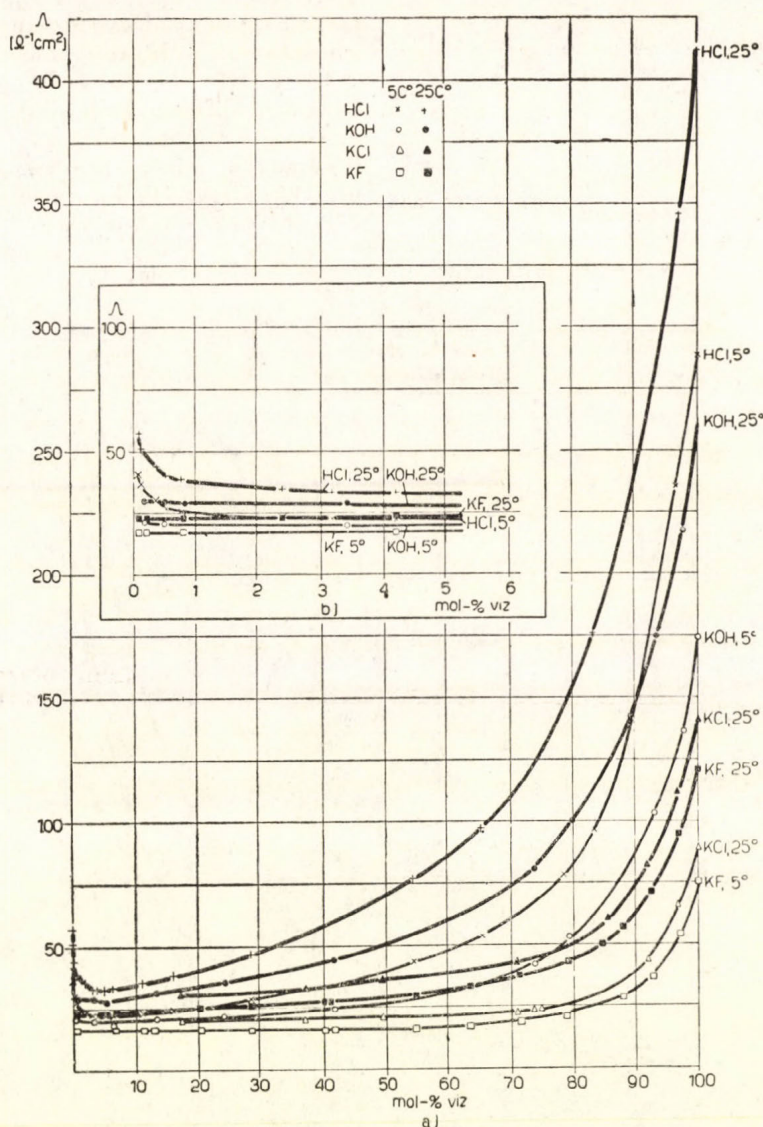
⁸ *A. M. El Aggan, D. C. Bradley and W. Wardlaw*: J. Chem. Soc., 1958. 2092.

leírtakkal. Az etanolt a metanolhoz hasonlóan Lund és Bjerrum eljárásával vízmentesítettük, figyelembe véve Graham és Gordon megjegyzéseit⁹.

KOH etanosos oldatainak vezetőképessége az oldat készítése után kismértékben változik, majd mintegy 10 óra múlva állandó értéket ér el. E változást feltehetően az etanol és KOH között létrejövő reakció okozza. Mivel a vezetőképesség változása az oldat készítésétől az állandó érték beálltáig mindössze mintegy 1%, úgy gondoljuk, nem követünk el számottevő hibát, ha az időbeli változás-

szerzők $\Lambda_0 = 84,2-89,4$ közötti értéket ¹⁰⁻¹³ adnak meg.

A KOH-ot, ill. KF-ot víztartalmuk csökkentésére tiszta nitrogénáramban 650, illetve 400 C°-on hevítettük. Ily módon ugyan nem távolítható el teljesen a víztartalom, de elérhető volt, hogy a mérésre kerülő oldatok csak 0,06—0,07 mol-% vizet tartalmazzanak. Mivel a tapasztalat szerint ezen elektrolitok vezetőképessége csak kevésbé változik a víztartalommal, a vízmentes etanosos oldatnak megfelelő értékek elég megbízhatóan extrapolálhatók voltak.



1. ábra

A HCl, KOH, KF és KCl ekvivalens vezetőképességének változása a víztartalommal, 0,097 n oldatban 5 és 25 C°-on

ból az oldatkészítés időpontjára extrapolált értéket fogadjuk el helyesnek. — A KCl korlátolt oldhatósága következtében vezetőképességét csak 18 mol-%-nál nagyobb víztartalmú oldatban mértük.

Kísérleteink körülményei között a mérésre kerülő „tiszta” etanosos sósavoldatok is tartalmaztak 0,062 mol-% vizet. Ezért a teljesen vízmentes etanosos sósavoldat vezetőképességére csak extrapolációval következtethetünk. Ez az extrapoláció azonban meglehetősen bizonytalan, mert a tiszta etanosos sósavoldatok vezetőképessége igen nagymértékben csökken kevés víz hatására. Ennek a körülménynek tudható be az is, hogy a sósav ekvivalens vezetőképességének határértékére etanosos oldatokban különböző

A kísérleti eredmények

A vezetőképesség. A HCl etanosos oldatának vezetőképessége kevés víz hozzáadása hatására nagymértékben csökken, majd mintegy 5–6 mol-% víztartalmú oldatban lapos minimumon átmenve ismét növekszik (1. ábra, 1. táblázat).

¹⁰ H. Goldschmidt und P. Dahle: Z. Phys. Chem., 114. 1. 1925.

¹¹ H. Goldschmit: Z. Phys. Chem., 89. 129. 1915.

¹² L. Thomas und E. Marum: Z. Phys. Chem., 143. 191. 1929.

¹³ I. I. Bezman and F. H. Verhoek: J. Amer. Chem. Soc., 67. 1330. 1945.

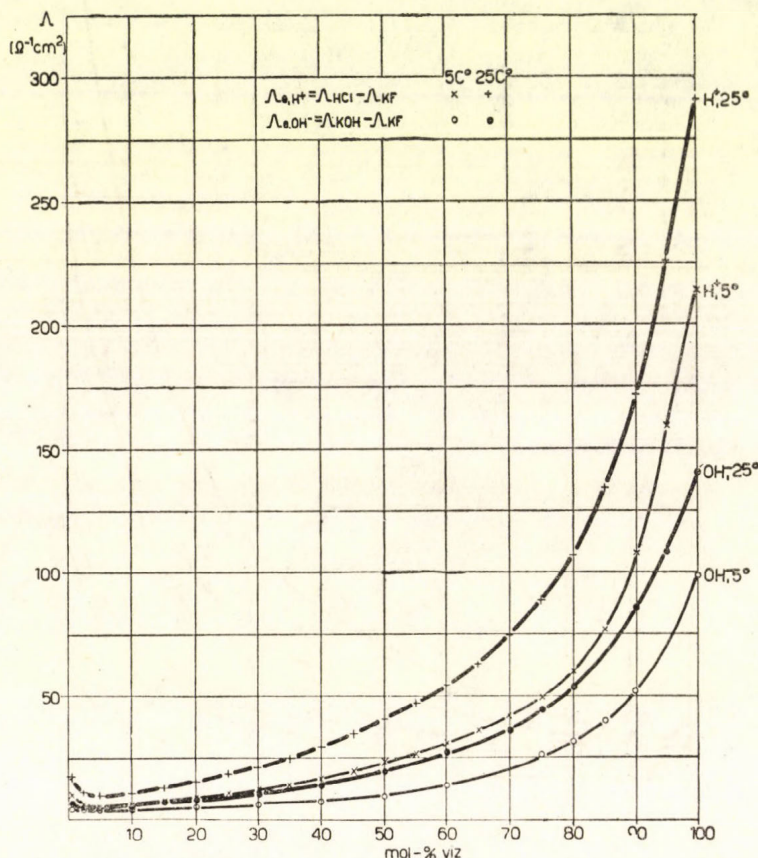
⁹ J. R. Graham and A. R. Gordon: J. Amer. Chem. Soc., 79. 2350. 1957.

1. táblázat

Λ , η , $\Delta\eta$, valamint hőmérsékleti koefficienseik és aktiválási energiájuk maximumának, illetve minimumának megfelelő oldatok víztartalma mol-%-ban

	t C°	Λ min	$\frac{1}{\Lambda} \frac{\Delta\Lambda}{\Delta t} \cdot 100$ max	η max	$\frac{1}{\eta} \frac{\Delta\eta}{\Delta t}$	$\Delta\eta$		$\frac{1}{\Delta\eta} \frac{\Delta(\Delta\eta)}{\Delta t}$ max	E_{Λ} max	E_{η} max
						max	min			
HCl	5	6	76	79	82	92	4	90	79	83
	25	5		77		92	4			
KOH	5	8	70	79	82	88	—	88	73	83
	25	5		77		89	—			
KF	5	—	84	79	82	90	—	87	83	83
	25	—		77		91	—			
KCl	5	—	82	79	82	92	—	87	83	83
	25	—		77		90	—			

ken a víztartalom növekedtével [1. a) és b) ábra], de sokkal kevésbé, mint a HCl-oldatoké. A KOH-oldatok vezetőképességének is minimuma van 25 C°-on mintegy 5 mol-%, 5 C°-on pedig mintegy 8 mol-% víztartalmú oldatban. A minimum tehát kb. ugyanott van, ahol a HCl-oldatoké, de még laposabb. A víztartalom továbbnövekedtével a KOH-oldatok vezetőképessége eleinte csak kissé mértékben, majd mintegy 70–75 mol-% víztartalomtól kezdődően rohamosabban növekszik a tiszta vizes oldatnak megfelelő értékig. Az etanolos KOH-oldatok víz hatására létrejövő vezetőképesség-változásának jellege eltér a megfelelő metanolos oldatoktól¹, mert utóbbiakban a vezetőképesség minimuma nagyobb (34, illetve 46 mol-%) víztartalmú oldatokban van. — Az etanol-víz elegyek viszkozitása a HCl-, illetve KOH-



2. ábra

A hidrogén- és hidroxilion extravezetőképességének változása a víztartalommal 5 és 25 C°-on

5 C°-on a minimum igen lapos, ezért helye nem állapítható meg pontosan, de úgy látszik, hogy valamivel nagyobb víztartalmú oldatban van, mint 25 C°-on. A minimumon túl a víztartalom további növekedtével a vezetőképesség ismét növekszik, eleinte aránylag kissé mértékben, majd mintegy 70–74 mol-% víztartalomtól kezdődően rohamosabban. Az etanolos HCl-oldatok vezetőképességének a változása a víztartalommal kvalitatíve hasonló a metanolos oldatokban észlelthez, a minimumok azonban laposabbak és kisebb víztartalmú oldatokban vannak.

Az etanolos KOH-oldatok vezetőképessége sokkal kisebb, mint a HCl-oldatoké és szintén csök-

oldatok vezetőképességi minimuma táján monoton növekszik a víztartalommal a vezetőképességi minimum tehát nem állhat közvetlen összefüggésben a makroszkópikus viszkozitás változásával.

A tiszta etanolos KF-oldatok vezetőképessége víz hozzáadása folytán eleinte alig változik (1. ábra). Csak nagyobb víztartalom hatására (5 C°-on mintegy 60 mol-%-tól, 25 C°-on mintegy 35 mol-%-tól kezdődően) nő a vezetőképesség, s a növekedés 85–90 mol-% víztartalomnál válik meredekebbé. A KCl-oldatok vezetőképessége valamivel nagyobb, mint a KF-oldatoké ugyanolyan körülmények között, a két vezetőképesség különbsége — a legnagyobb víztartalmú oldatok kivéte-

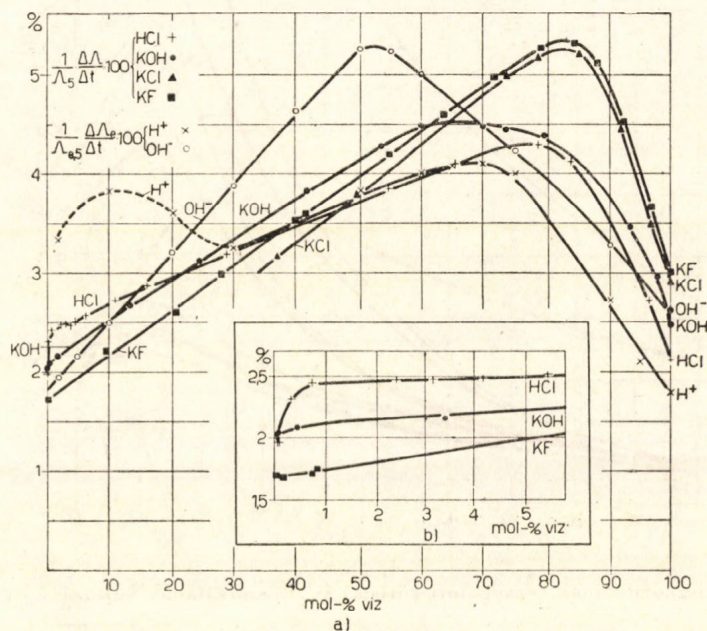
lével — kb. állandó. Az KCl, illetve KF vezetőképességének változása a víztartalommal némileg más jellegű, mint a metanol—víz elegyekben oldott KCl-é¹, amennyiben nagyobb víztartalmú oldatokban nincs minimuma a vezetőképességnek:

A KF, illetve KCl oldatainak vezetőképessége nagy víztartalmú oldatokban lényegesen kisebb, mint a HCl, illetve KOH oldataié ugyanolyan körülmények között. A víztartalom csökkenésével e vezetőképesség-különbség is csökken, igen kis víztartalmú oldatokban azonban ismét növekszik.

A HCl és KF, illetve KOH és KF ekvivalens vezetőképességének a különbsége ($A_{e, H^+} = A_{HCl} - A_{KF}$, illetve $A_{e, OH^-} = A_{KOH} - A_{KF}$), ami túlnyomórészt a prototrop vezetési mechanizmustól származó extravezetőképesség, (2. ábra) 5–8 mol-

A metanolos oldatokban a maximumtól balra a KOH és KCl hőmérsékleti koeficiens görbéje csaknem párhuzamos egymással, a kis víztartalmú etanolos oldatokban ellenben a két görbe metszi egymást. — A hőmérsékleti koeficiens abszolút értékei etanolos oldatokban általában nagyobbak, mint a megfelelő metanolosokban.

Tiszta vizes oldatokból kiindulva a hidrogén- és hidroxilion extravezetőképességének hőmérsékleti koeficiensé etanol hozzáadásának hatására nő [3. a) ábra], előbbi 65 mol-%, utóbbi 81 mol-% víztartalomnál éles maximumon megy át. Ezt a hőmérsékleti koeficiens minimuma követi. A kis víztartalmú oldatokban az extravezetőképesség (nagy számok kis különbségéből számított) hőmérsékleti koeficienséi csak kevésé pontosan



3. ábra

A HCl, KOH, KF és KCl vezetőképességének, valamint a hidrogén- és hidroxilion extravezetőképességének hőmérsékleti koeficiensé, mint a víztartalom függvénye

százalék vizet tartalmazó oldatban a legkisebb, a víztartalom és alkoholtartalom növekedtével egyaránt monoton növekszik. Az etanoltartalom növekedtével a hidrogénion vezetőképessége igen meredeken, a víztartalom növekedtével ellenben csak kisebb mértékben növekszik.

A vezetőképesség hőmérsékleti koeficiensé, $\frac{1}{A_5} \frac{\Delta A}{\Delta T}$, a víztartalommal kezdetben közelítőleg

lineárisan növekszik, majd többé-kevésbé éles maximumon átmenve meredeken csökken (1. táblázat) [3. a) és b) ábra], hasonlóan, mint a metanolos oldatokban¹. A hőmérsékleti koeficiens maximuma KF-oldatban a legnagyobb, KCl-oldatban alig kisebb, legkisebb viszont HCl-oldatban. A KOH és KF, illetve KCl hőmérsékleti koeficiensének görbéje etanolos oldatban a maximum előtt (mintegy 61, illetve 63 mol-% víztartalmú oldatban) metszi egymást, metanolos oldatokban e metszés a KCl görbéjével csak a maximum után, mintegy 97 mol-% víztartalomnál következik be.

voltak meghatározhatók, ezért a görbék kis víztartalmú oldatoknak megfelelő részének alakja bizonytalan.

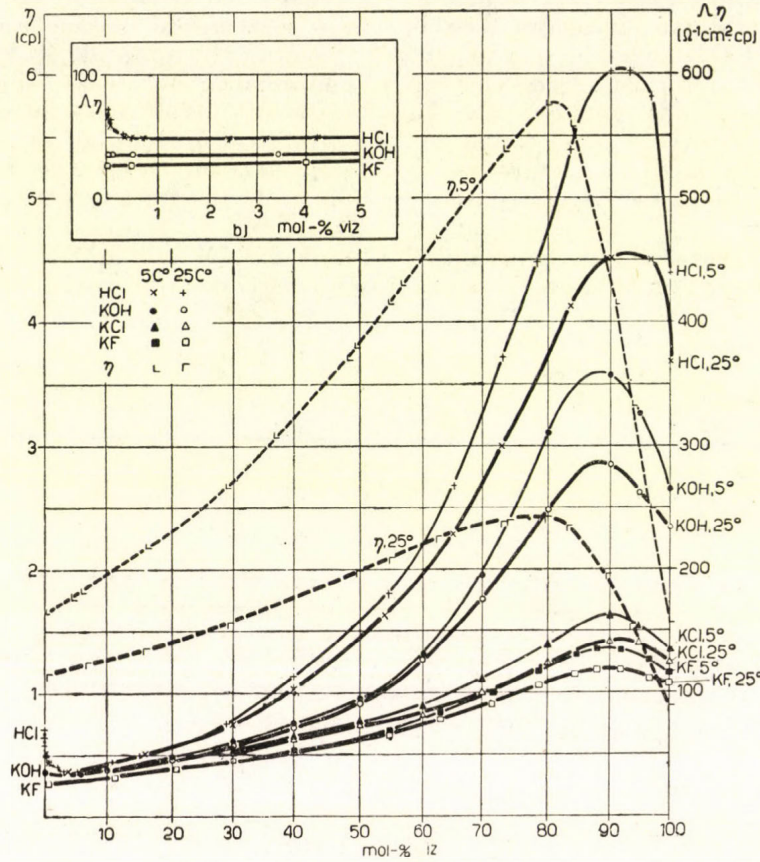
A viszkozitás, illetve a $\Delta\eta$ szorzat. Kísérleteinkből kitűnik (4. ábra), hogy az etanol—víz elegyek viszkozitásának már Bingham és Jackson¹⁴ által kimutatott maximuma 5 C°-on lényegesen nagyobb és élesebb, mint 25 C°-on, de közelítőleg ugyanannál a víztartalomnál (79, illetve 77 mol-%) van. Ez összhangban van azzal a nézettel, hogy a maximumot laza exoterm víz—alkohol asszociátum képezi, mely a hőmérséklet emelkedésével mind nagyobb mértékben szétesik. HCl-, KOH-, KF- és KCl-oldatok viszkozitásai az általunk vizsgált koncentrációban nem térnek el egymástól számottevő mértékben.

A $\Delta\eta$ szorzat változása a víztartalommal etanolos HCl-oldatokban [4. a) és b) ábra] hasonló jellegű, mint metanolosokban¹, vagyis kis víztar-

¹⁴ E. C. Bingham and R. F. Jackson: Scient. Paper Bur. Stand., 1917. No. 298.

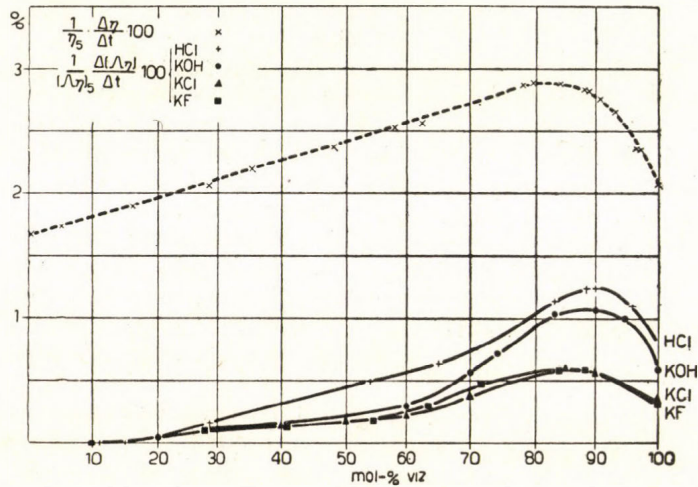
talmú oldatokban minimumon, nagy víztartalmúakban maximumon megy át. A minimum azonban lényegesen laposabb etanolos oldatokban. A KOH-, KF- és KCl-oldatokban $\Delta\eta$ -nak nincs minimuma, viszont határozott maximuma

egy 10 mol-%-ig, KF-ra mintegy 40 mol-%-ig) $\Delta\eta$ a vizsgált intervallumban gyakorlatilag független a hőmérséklettől. A víztartalom növekedésével $\Delta\eta$ hőmérsékleti együtthatója e szorzat maximumáig nő (5. ábra), majd ismét csökken. A $\Delta\eta$



4. ábra

A HCl, KOH, KF és KCl viszkozitásának (szaggatott görbék) és $\Delta\eta$ szorzatának változása a víztartalommal 5 és 25°C-on



5. ábra

A HCl-, KOH-, KF- és KCl-oldatok viszkozitásának (szaggatott görbe) és $\Delta\eta$ szorzatának hőmérsékleti együtthatója mint a víztartalom függvénye

van (metanolos oldatokban alig észrevehető a maximum). $\Delta\eta$ szélső értékének helyei az 1. táblázatban vannak összeállítva.

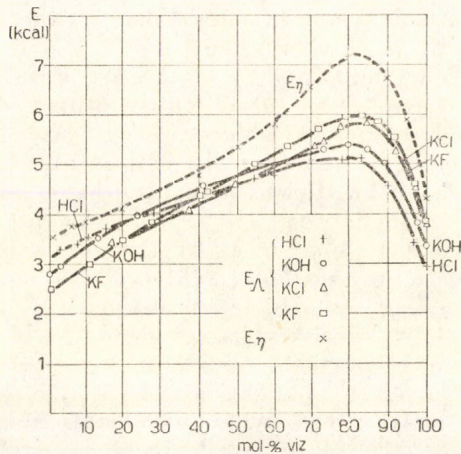
Kis víztartalmú oldószerkeverégekben (HCl-re vonatkozóan mintegy 20 mol-%-ig, KOH-ra mint-

szorzat hőmérsékleti együtthatója 87–90 mol-% víztartalmú oldatokban éri el maximális értékét (1. táblázat).

A vezetőképesség, illetve viszkozitás hőmérsékleti együtthatóiból a $\Delta = A e^{-\frac{E_A}{RT}}$, illetve

$\eta = B e^{\frac{E_{\eta}}{RT}}$ összefüggések alapján (A és B állandók) számított E_A , illetve E_{η} aktiválási energiát a 6. ábra tünteti fel az oldószert víztartalmának függvényeként. Etanolos oldatokból kiindulva a víztartalom növekedésével E_{η} eleinte lineárisan, majd meredekebben változik, 83 mol-% víztartalmú oldatban éles maximumon megy át, majd meredeken csökken a tiszta víznek megfelelő értékig. A maximum ($E_{\eta \max} = 7,2$ kcal/mol) nagyobb, mint metanolos oldatban ($E_{\eta \max} = 5,8$ kcal/mol), mely utóbbiban E_{η} változása egészen a maximumig jó közelítéssel lineáris.

E_A a víztartalom növekedésével kezdetben szintén lineárisan változik, majd maximumon átmenve meredeken csökken (6. ábra). A maximum



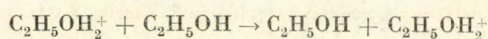
6. ábra

A HCl-, KOH-, KF- és KCl-oldatok viszkozitása (E_{η}) és vezetőképessége aktiválási energiájának (E_A) változása a víztartalommal

KF- és KCl-oldatokban ugyanott van, ahol E_{η} maximuma, a HCl-oldatoké (79 mol-%), illetve a KOH-oldatoké (73 mol-%) valamivel kisebb víztartalmú oldatokban. A vizes HCl-oldatban általunk mért aktiválási energia kielégítően egyezik az *Izmailov*¹⁵ által számítottal. Etanol-víz elegyekben E_A általában nagyobb, mint metanol-víz elegyekben ugyanolyan körülmények között.

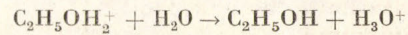
Az eredmények diszkusziója

Az etanol-víz elegyekben oldott HCl vezetőképességének mint a víztartalom függvényének minimuma a hidrogénion prototrop vezetőképességétől származik, hasonlóan, mint azt a metanolos oldatokra vonatkozó vizsgálatainkkal kapcsolatban¹ részletesen kifejtettük. Tiszta etanolban a $C_2H_5OH_2^+$ -ionok hidrodinamikai vándorlásához hozzájárul a protonátmenet, melyet (a mechanizmus érintése nélkül) vázlatosan a

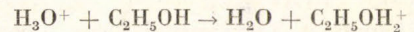


egyenlettel írhatunk le. Ezért nagyobb etanolban a $C_2H_5OH_2^+$ -ion vezetőképessége, mint az ugyan-

olyan nagyságú többi ionoké. Víz hozzáadására az alkoxoniumionok hidroxoniumionokká alakulnak át:



A vezetőképesség minimumának megfelelő helyen a hidrogénionok főleg a H_3O^+ hidrodinamikai vándorlása útján vezetik az elektromosságot, mert ezen oldatban a víz koncentrációja túl kicsi ahhoz, hogy a $H_3O^+ + H_2O \rightarrow H_5O_2^+$ bruttó folyamat útján való protonátmenet jelentős legyen, másrészt viszont a H_2O affinitása a protonhoz annyival nagyobb az etanol affinitásánál, hogy a



folyamat nem megy számottevő mértékben végbe. Ez utóbbi folyamat egyensúlyi állandója¹⁸ 25 C°-on $K = 0,059$. — A prototrop vezetési etanolban lényegesen kisebb mérvű, mint vízben, amit az bizonyít, hogy etanolos HCl-oldatban A és $A\eta$ egyaránt sokkal kisebb, mint vizes oldatban.

Az a körülmény, hogy a KF- és KCl-oldatok vezetőképessége (1. ábra) mintegy 50 mol-% víztartalomig alig változik, az igen lapos minimumon túl mintegy 30 mol-% víztartalomig a KOH oldatainak vezetőképessége is csak kevésbé változik, nyilván két (vagy több) ellentétes hatás eredménye, mert a viszkozitás ugyanezen intervallumban számottevően növekszik (4. ábra), aminek a Stokes-törvény közelítő érvényességét feltételezve, vezetőképességcsökkenést kellene előidézni. A megfelelő metanolos oldatokban ez be is következik, bár nem a Stokes-törvénynek megfelelő mértékben¹. A vezetőképességnek a viszkozitás által indokoltan túlmenő változását (vagyis az eltérést a Stokes-törvénytől) a $A\eta$ szorzat tárja fel.

$A\eta$ változásának (4. ábra) több oka lehet, melyekkel előző munkánkban¹ részletesen foglalkoztunk. A legfontosabb ezek közül az ionok erőterének az oldószerszerkezetet megbontó hatása és a solvatáció változása, amelyek mellett szerepe van az ionok közötti elektrosztatikus kölcsönhatás, valamint esetleg az ionasszociáció változásának is. Első következtében az ionok közvetlen közelében kisebb a viszkozitás, mint az egész oldatnak megfelelő makroszkópikus átlagérték, s a hőmérséklet növekedésével már csak kisebb lehet a rendezettség relatív csökkenése annál, ami bekövetkeznék, ha az ionok nem bolygatták volna meg az oldószermolekulák rendezettségét. Következésképpen e hatás abban nyilvánul meg, hogy a hőmérséklet emelkedésével az ionmozgékonyosság kisebb arányban növekszik, mint amilyen arányban a makroszkópiusan mért viszkozitás csökken. Az ionok elektromos erőterének az oldószerszerkezetét megbontó hatásával magyarázható az, hogy sok vizet tartalmazó oldatokban $A\eta$ 5 C°-on nagyobb, mint 25 C°-on. — A szol-

¹⁶ B. V. Александров и Н. А. Измайлов: Журн. Физ. Хим., 32. 409. 1958.

¹⁷ G. Kortüm: Z. Phys. Chem., B. 38. 1. 1937.

¹⁵ A. V. Измайлов: Журн. Физ. Хим., 29. 1725. 1955.

vatáció változása az ionrádiuszt növeli vagy csökkenti, ami Stokes törvénye értelmében $\Delta\eta$ csökkenésében, illetve növekedésében mutatkozik (hacsak más hatás el nem fedí).

$\Delta\eta$ maximuma átlag mintegy 90 mol-% víz-tartalmú oldatokban van (I. táblázat), ami közelítőleg C_2H_5OH , 8 H_2O (88,9 mol-% víz) összetételnek felel meg. A viszkozitás maximuma viszont közelítőleg a C_2H_5OH , 4 H_2O összetételnek megfelelő oldószerkeletben van. Ha a maximumokat asszociátum képződésére vezetjük vissza, akkor feltételeznünk kell, hogy etanol-víz elegyben C_2H_5OH , 8 H_2O összetételű asszociátumok is keletkeznek. Ez összhangban van Kortüm¹⁷ vizsgálataival, aki megállapította, hogy az etanol-víz elegyek számos fizikai sajátága (kompresszibilitás, moláris térfogatcsökkenés, a molpolarizáció és molrefrakció csökkenése stb.) 87–92 mol-% vizet tartalmazó elegyben maximális értékű, amiből az oktahidrát képződésére következtet. Tisztázásra vár még, hogy ezen hidrát képződése miért nem mutatkozik meg a viszkozitásban. Tammann¹⁸ lehetségesnek tartja, hogy ennek szterikus okai vannak.

Azt a tény, hogy vizes KF- és KCl-oldatból kiindulva etanol hozzáadására állandó hőmérsékleten Δ csökkenése elmarad η növekedéséhez képest (vagyis $\Delta\eta$ növekszik) különféle okok idézhetik elő. Ilyenként számba jöhet az, hogy a vízmolekulák rövidtávú rendezettségének az etanol általi megzavarása megkönnyíti a folyadékszerkezet további fellazítását az ionok erőtere által. Ennek folytán az ionok közvetlen közelében a viszkozitás nagyobb mértékben csökken, mint a makroszkópikus átlagérték, következésképpen $\Delta\eta$ növekszik etanol hatására, ha e kifejezésbe η makroszkópikusan mért értékét helyettesítjük be.

A folyékony víz szerkezetéről Bernal és Fowler¹⁹ vizsgálatai alapján a legutóbbi időkig az volt az általános vélemény, hogy kis körzetekben közelítőleg tetraédres elrendeződésben helyezkednek el a H_2O -molekulák (koordinációs szám: 4), hasonlóan, mint a jégben (illetve a tridimitben). Újabban azonban van Eck, Mendel és Boog²⁰ röntgensugarak vízben és vizes oldatokban létrejövő diffrakciójának vizsgálata alapján arra a következtetésre jutott, hogy közönséges hőmérsékleten a vízmolekulák rövid távú oktaédres elrendeződése (koordinációs szám: 6) a domináló. A tetraéder koordináció úgy látszik csak alacsony hőmérsékleten számottevő. E két szerkezet könnyen átalakulhat egymássá, mert a molekuláknak csak aránylag kis átcsoportosulása szükséges ehhez. Lehet, hogy az etanol-víz elegyekben különböző jelenségekkel kapcsolatban különböző koncentrációban mutatózó szélső értékek e kétféle víz-szerkezettel vannak összefüggésben.

$\Delta\eta$ változásának másik oka az ionok rádiuszának változása lehet, amit a szolvátburokban a

vízmolekulák alkohol-molekulákkal való részbeni kicserélődése idézhet elő.

Ha $\Delta\eta$ változását a víztartalommal a szolvatáció változásának tulajdonítjuk, akkor a kísérleti tényekből arra kell következtetnünk, hogy vízhez növekvő arányban etanolt adva a szolvatált ionok sugara csökken, majd újra növekszik. A vízmolekuláknak a szolvátburokban etanol-molekulákkal való egyszerű helyettesítése az ionrádiusz növekedésével járna, ami $\Delta\eta$ csökkenésében mutatkoznék (feltéve, hogy a hidrátburokban levő vízmolekulák monomerek, s nincsenek hidrogénkötéssel más vízmolekulákkal kapcsolatban). A valóságban viszont $\Delta\eta$ növekszik. Mivel a KF- és KCl-oldatok gyakorlatilag csak hidrodinamikai vándorlással vezetők ionokat tartalmaznak, arra kell következtetni, hogy a tiszta vizes oldatokhoz kevés etanolt adva, az oldószerben olyan változás következik be, ami csökkenti a szolvatációt. Ilyen hatása lehet az etanol és víz közötti asszociátum keletkezésének, ha dipólusmomentuma, illetve polarizálhatósága kisebb, mint a vízé, illetve alkoholé. Így értelmezve $\Delta\eta$ változását, a negatív hőmérsékleti koeficiens arra utal, hogy a hőmérséklet emelkedése növeli a szolvatált ion sugárát. Ezzel kapcsolatban a következőket kell figyelembe venni: ha a hőmérsékletváltozás nem változtatja meg az oldószer molekuláris állapotát, akkor a hőmozgás rendezetlenséget növelő hatása folytán a hőmérséklet emelkedése a szolvatáció ellen hat, tehát csökkenti a szolvatált ion rádiuszát. Etanol-víz elegyben azonban a hőmérséklet emelkedésével az asszociátum növekvő mértékben szétbomlik. Mivel Kortüm szerint¹⁷ az asszociátum dipólusmomentuma, illetve polarizálhatósága kisebb, mint a víz-, illetve etanol-molekuláké, a hőmérséklet emelkedése növeli az oldatban a nagyobb mértékben szolvatálódó részecskék koncentrációját. Ebből a szempontból értelmezve kísérleteinket, arra lehet következtetni, hogy az asszociátum — hőmérsékletnövekedés hatására bekövetkező — bomlásának szolvatációt növelő hatása túlkompensálja a növekvő hőmozgás szolvatációt csökkentő általános hatását. Figyelembe kell venni ezzel kapcsolatban még azt a más irányú (főleg az oldatok fényabszorpciójára és átviteli számára vonatkozó) vizsgálatokon alapuló megállapítást is, hogy az ionok és az oldószer dipólusmolekulák kölcsönhatása nem csupán elektrosztatikus erőkon alapszik, hanem részben specifikus van der Waals jellegű erők is közreműködnek²¹. További vizsgálatokkal kell tisztázni, hogy a fenti hatásokon kívül van-e az észlelt jelenségekben más tényezőnek is szerepe. A vezetőképességi koeficiens változásának — az itt tárgyalt szempontokból nem domináló — hatására egy későbbi munkánkban még visszatérünk.

Említésre méltó fentiekkel kapcsolatban, hogy a vezetőképesség hőmérsékleti koeficiensének

¹⁸ G. Tammann und M. E. Pittsburg: Z. anorg. allg. Chem., 172. 243. 1928.

¹⁹ J. D. Bernal and R. H. Fowler: J. Chem. Phys., 1. 515. 1933.

²⁰ C. L. P. van Eck, H. Mendel and W. Boog: Discuss. Faraday Soc., 24. 200. 1957.

²¹ Vö.: G. Kortüm: Z. Phys. Chem., B, 38. 1. 1937. H. Strehlow und H.—M. Koepf: Z. Elektrochem., 62. 373. 1958.

M. Smith and M. C. R. Symons: Discuss. Faraday Soc., 24. 206. 1957.

maximuma inkább a tetrahidrátnak megfelelő összetételű oldószerkelet táján van, KF- és KCl-oldatban gyakorlatilag ugyanott, ahol a viszkozitás hőmérsékleti koeficiensének a maximuma (1. táblázat). A $\Lambda\eta$ szorzat hőmérsékleti koeficiensének maximuma viszont az oktahidrátnak megfelelő összetételű oldószerkeletben van. Ebből az következik, hogy a vezetőképességnek a Stokes-törvényen túlmenő változása a C_2H_5OH , 8 H_2O asszociátum képződésével áll összefüggésben. Lehetséges azonban, hogy e jelenségekben az oktaédres koordinációjú vízszerkezetnek²⁰ is szerepe van.

HCl- és KOH-oldatokban $\Lambda\eta$ maximuma lényegesen nagyobb, mint a csupán hidrodinamikailag vándorló ionokat tartalmazó elektrolitok oldataiban. A prototrop vezetési mechanizmusra tehát a fent vázolt (és esetleg egyéb) tényezők lényegesen nagyobb hatással vannak, mint a hidrodinamikai mozgékonyaságra. Erre mutat az is, hogy HCl- és KOH-oldatokban a vezetőképesség hőmérsékleti koeficiensének maximuma kisebb víztartalmú oldatokban van, mint KF-, illetve KCl-oldatokban (3. ábra és 1. táblázat). — A prototrop vezetéssel kapcsolatban létrejövő $\Lambda\eta$ -maximum részletesebb diszkussziója további kísérleti vizsgálatokat igényel.

Az a tény, hogy etanolban és nem sok vizet tartalmazó elegyekben $\Lambda\eta$ független a hőmérséklettől, arra mutat, hogy az ionok erőterének az etanol szerkezetére nincs olyan fellazító hatása, ami az általunk mért sajátságokban megmutatkoznék. (Valószínűtlennek látszik, bár nem lehetetlen, hogy a hőmérséklettől való függetlenség valamiféle ellentétes hatások kompenzációja útján jön létre.)

E jelenség nyilván a vízben és etanolban kis körzetekben kialakuló rendezettség eltérő jellegére vezethető vissza. Vízben a hidrogénkötések által összekapcsolt H_2O -molekulák közelítőleg tetraédres vagy oktaédres²⁰ térbeli elrendezésű rajokat alkotnak, etanolban ellenben ilyen elrendezés szerkesztés okok folytán nem jöhet létre. Feltehető, hogy etanolban a szénhidrogéngyök részben elárnyékolja a dipólusmomentumot, viszont a szénhidrogéngyökök közvetlenül egymásra is hatnak. Az OH-gyökök egymásrahatása folytán keletkező kettős molekulák kifelé többé-kevésbé a szénhidrogén-molekulákhoz hasonlóan diszperziós erők útján vonzzák egymást, s képeznek láncszerű rajokat²². Az alkoholban képződő rajoknak tehát más a szerkezete, mint a vízben képződőké, s e szerkezetet kevés víz hozzáadása nem változtatja meg számottevően. Kísérleteink szerint feltehető, hogy az etanolmolekula-rajokra

az ionok erőterének nincs a vizsgált szempontból számottevő hatása, s csak olyan oldószerkeletben kezd a hőmérséklettől függeni, melyek víztartalma már elegendő ahhoz, hogy a vízmolekulák egymáshoz kapcsolódása és ezáltal a rövid távú térbeli tetraédres szerkezet kialakulása számottevő mértékben megindulhasson. — 1 mol-%-nál kevesebb vizet tartalmazó oldószerkeletben oldott HCl-re vonatkozó $\Lambda\eta$ szorzat 5 C°-on valamivel nagyobb, mint a 25 C°-ra vonatkozó [4. b) ábra]. Mivel a többi vizsgált elektrolitnál e jelenség nem mutatkozik, nyilván a csaknem tiszta etanolos oldatokban kialakuló prototrop vezetési mechanizmus következménye.

A vizsgált elektrolitok tiszta etanolos, valamint kevés vizet tartalmazó oldataiban $\Lambda\eta$ kisebb, mint tiszta vizes közegben. Ez a csupán hidrodinamikai vándorlással vezető KF-oldatokban az ionok elektrosztatikus kölcsönhatását figyelembe vevő vezetőképességi koeficiens, valamint esetleg az ionasszociáció változásán kívül, részben — úgy látszik — onnan származik, hogy ionjaik erőtere a víz szerkezetét fellazítja, az etanolét ellenben nem. Ehhez járulhat az is, hogy alkoholos oldatban a szolvatált ionok rádiusza nagyobb, mint vizes oldatban, amire az a tény is utal, hogy a víztartalom csökkenésével $\Lambda\eta$ olyan oldatokban is csökken, melyekben utóbbi a hőmérséklettől már független.

KF-oldatokban $\Lambda\eta$ valamivel kisebb, mint ugyanolyan hőmérsékletű és összetételű KCl-oldatokban (3. ábra). Ez megmagyarázható, ha feltesszük, hogy a szolvatált F⁻-ion rádiusza nagyobb, mint a Cl⁻-ioné, ami összhangban van azzal, hogy számos jelenség magyarázatára feltehető, miszerint a csupaszon kisebb rádiuszú ionok nagyobb mértékben szolvatálódnak, mint a nagyobb rádiuszúak. Ezen értelmezés szerint a KF-oldatok vezetőképességének hőmérsékleti koeficiensé azért nagyobb, mint a KCl-oldatoké, mert a F⁻-ion erőterének a többi oldószerkeletre kifejtett hatását a nagyobb szolvátburok hatékonyabban árnyékolja el, mint a Cl⁻-ion kisebb szolvátburka. Ennek folytán a F⁻-ion kevésbé lazítja fel az oldószerkeletét, mint a Cl⁻-ion, aminek következtében a F⁻-ion mozgékonyaságának hőmérsékleti koeficiensé nagyobb, mint a Cl⁻-ioné. Ettől függetlenül számos tapasztalat szerint²³ az oldott F⁻-ionok a Cl⁻-ionokkal ellentétben úgy illeszkednek be a víz rövid távú szerkezetébe, hogy nem lazítják azt fel, sőt hozzájárulnak e szerkezet kialakításához. Ha ez így van, akkor a F⁻-ionok közvetlen közelében nagyobb a viszkozitás, mint ami a makroszkópikus átlagértéknek megfelel, s ezért nagyobb $(\Lambda\eta)_{KF}$ mint $(\Lambda\eta)_{KCl}$.

HCl és KOH esetén $\Lambda\eta$ különbsége vizes és etanolos oldatban sokkal nagyobb, mint KF és KCl esetén. A prototrop vezetést tehát a víznek etanolal vagy etanolnak vízzel való helyettesítése lényegesen nagyobb mértékben nehezíti meg, mint a hidrodinamikai vándorlást.

²³ L. pl. H. S. Frank and Wen-Yang Wen: Discuss. Faraday Soc., 24, 133, 1957.

²² Vö. N. D. Coggeshall and E. L. Saier: J. Amer. Chem. Soc., 73, 5414, 1951.

A. Eucken: Z. Elektrochemie, 52, 255, 1948.

J. Kreuzer und R. Mecke: Z. Phys. Chem., B, 49, 309, 1941.

E. G. Hoffmann: Z. Phys. Chem., B, 53, 179, 1943.

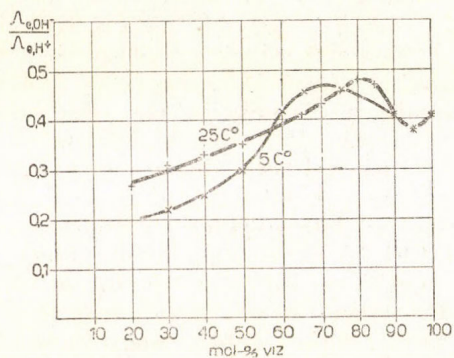
G. Kortüm: Z. Phys. Chem., B, 38, 1, 1937.

G. Kortüm und A. Weller: Z. Naturforsch., 5/a, 451, 590, 1950.

З. С. Друтман; Журн. Физ. Хим., 32, 768, 1958.

A HCl- és KOH-oldatok vezetőképességének hőmérsékleti koefficienséből (3. ábra) arra kell következtetni, hogy aránylag sok vizet tartalmazó közegben a prototrop vezetésre a hőmérséklet változásának kisebb hatása van, mint a hidrodinamikai vándorlásra. Sok alkoholt tartalmazó oldatokban viszont úgy látszik a prototrop vezetés nagyobb mértékben változik a hőmérséklettel, mint a hidrodinamikai vándorlási sebesség.

Az oldószer-összetétel változásának a protonátmenetre gyakorolt hatására vonatkozóan támpontot nyújt Conway, Bockris és Linton²⁴ elmélete, mely szerint a hidrogén- és hidroxilionok prototrop vezetőképességét egyaránt az iont környező oldószermolekulák elfordulásának sebessége szabja meg. (Minden protonátmenet után ugyanis a környező oldószermolekulák helyzete kedvezőtlen a következő átmenet számára, s csak megfelelő elfordulás után válik kedvezővé). A hidroxoniumion esetében az elfordulást egyrészt (vízben mintegy $\frac{1}{4}$ részben) az ionnak az oldószer dipólusmolekuláira kifejtett hatása okozza, másrészt (vízben mintegy $\frac{3}{4}$ részben) pedig az előző protonátmenet folytán egymással szembe került két OH-gyök taszítása. A hidroxilionnal kapcsolatos protonátmenet alkalmával viszont nem kerül szembe két OH-gyök, az oldószermolekulák elfordulását előidéző erő tehát csupán az OH⁻ionoknak az oldószer dipólusmolekuláira gyakorolt hatása. Eszerint a hidroxil- és hidrogénion protonátmenettől származó extravezetőképessége hányadosából következtetni lehet a fenti két erő viszonyára (α mozgékonyaságok a hatóerők négyzetgyökével arányosak). A hidroxil- és hidrogénion extravezetőképességének viszonyát mint az etanos oldatok víztartalmának függvényét a 7. ábra tünteti fel. Látható ebből, hogy a



7. ábra

A hidrogén- és hidroxilion extravezetőképessége viszonyának változása a víztartalommal 5 és 25 C°-on

$\Lambda_{e,OH^-}/\Lambda_{e,H^+}$ hányados tiszta vízből kiindulva az etanoltartalom növekedtével csökken, 96 mol-százalék víztartalomnál minimumon, majd maximumon átmenve (25 C°-on mintegy 81 mol-%, 5 C°-on 73 mol-% víztartalomnál) újra csökken. Fenti elmélet értelmében — ha feltesszük, hogy e tekintetben egyéb hatások nem érvényesülnek —

²⁴ B. E. Conway, J. O' M. Bockris and H. Linton: J. Chem. Phys. 24. 834. 1956.

ez arra mutat, hogy az etanol jelenléte kis koncentrációban csökkenti az ionoknak az oldószer dipólusmolekuláira kifejtett hatását az OH-gyököknek egymásra gyakorolt hatásához képest, az etanol—víz asszociátum-képződés növeli az ion—dipólus hatás relatív nagyságát, az etanol nagyobb mennyiségének hatására viszont ismét csökkenés következik be.

Összefoglalás

Etanol és víz elegyeiben oldott HCl, KOH, KF és KCl ekvivalens vezetőképességét vizsgáltuk, mint a víztartalom és hőmérséklet függvényét (1. ábra). A HCl és KOH vezetőképességének mintegy 6 mol-% víztartalmú oldatokban minimuma van, a KF- és KCl-oldatok vezetőképessége viszont mintegy 50 mol-% víztartalomig gyakorlatilag független utóbbtól, a víztartalom további növekedtével azonban a vezetőképesség növekszik.

Etanol—víz elegyekben oldott HCl, KOH, KF és KCl ekvivalens vezetőképessége (Λ) és viszkozitása (η) szorzatának (4. ábra) maximuma van mintegy 90 mol-% vizet tartalmazó oldószer-elegyben (1. táblázat). A maximum HCl-oldatban a legnagyobb, KF- és KCl-oldatban sokkal kisebb, KOH-oldatban közepes. Mintegy 4 mol-% vizet tartalmazó HCl-oldatban $\Lambda\eta$ minimumon megy át. 5 C°-on $\Lambda\eta$ nagyobb, mint 25 C°-on, a különbség a maximum táján a legnagyobb. Mintegy 20–30 mol-%-nál kisebb víztartalmú oldatokban $\Lambda\eta$ független a hőmérséklettől (4. és 5. ábra).

Λ és $\Lambda\eta$ hőmérsékleti koefficiensének (3. és 5. ábra) 77–90 mol-% víztartalmú oldatokban maximuma van (1. táblázat), ennek megfelelően változnak a vezetőképesség és viszkozitás aktiválási energiái is (6. ábra).

A kísérleti eredményekből arra lehet következtetni, hogy az ionok erőterének eltérő hatása van a vízben és az alkoholban kialakuló rövid távú rendezettségre. Az etanol szerkezetére az ionok erőterének nincs olyan lazító hatása, mely a vizsgált sajátságokban megmutatkoznék. Az etanol—víz asszociátum keletkezése megváltoztatja az ionok szolvatációját. Az asszociátum okozta viszkozitás növekedésével a prototrop vezetés lényegesen kisebb mértékben csökken, mint a hidrodinamikai mozgékonyaság. A $\Lambda\eta$ szorzatnak, valamint hőmérsékleti koefficiensének változásából arra kell következtetni, hogy kb. C₂H₅OH, 8 H₂O összetételű asszociátum is képződik, a viszkozitás és ekvivalens vezetőképesség maximumai által jelzett C₂H₅OH, 4 H₂O asszociátumon kívül.

Über den Wanderungsmechanismus der Wasserstoff- und Hydroxylionen III. Die Wirkung der Zusammensetzung von Äthanol—Wassergemischen auf die Leitfähigkeit und Viskosität des gelösten HCl, KOH, KF und KCl bei 5 und 25° C. T. Erdey-Grúz, E. Kugler und J. Hidvégi

Die Äquivalentleitfähigkeiten von in Gemischen aus Äthanol und Wasser gelösten HCl, KOH, KF und KCl wurden in Abhängigkeit

von dem Wassergehalt und der Temperatur untersucht (siehe Abb. 1.). Die Leitfähigkeiten von HCl und KOH weisen in Lösungen mit einem Wassergehalt von etwa 6 Mol% Minima auf, während die Leitfähigkeiten der KF- und KCl-Lösungen bis zu einem Wassergehalt von etwa 50 Mol% von letzterem praktisch unabhängig sind, bei weiterer Erhöhung des Wassergehaltes nimmt jedoch die Leitfähigkeit zu.

Das Produkt aus der Äquivalentleitfähigkeit (Λ) und der Viskosität (η) weist in den Lösungen von HCl, KOH, KF und KCl in Äthanol-Wassergemischen (siehe Abb. 4.) bei einem Wassergehalt von etwa 90 Mol% ein Maximum auf (siehe Tab. 1.). Das Maximum liegt am höchsten in den HCl-Lösungen, in den KF- und KCl-Lösungen liegt es weit niedriger, während es in den KOH-Lösungen eine mittlere Stelle einnimmt. In einer HCl-Lösung mit einem Wassergehalt von etwa 4 Mol% durchschreitet das Produkt $\Lambda\eta$ ein Minimum. Bei 5° C liegt das Produkt $\Lambda\eta$ höher als bei 25° C, wobei die Differenz den höchsten Wert in der Umgebung des Maximums erreicht. In Lösungen mit Wassergehalten unter 20–30 Mol% ist das Produkt $\Lambda\eta$ von der Temperatur unabhängig (siehe Abb. 4. und 5.).

Die Temperaturkoeffizienten von Λ und $\Lambda\eta$ (siehe Abb. 3. und 5.) weisen in Lösungen mit einem Wassergehalt von etwa 77–90 Mol%

Maxima auf (siehe Tab. 1.), dementsprechend ändern sich auch die Aktivierungsenergien der Leitfähigkeit und der Viskosität (siehe Abb. 6.).

Aus den Versuchsergebnissen kann gefolgert werden, daß das Kraftfeld der Ionen eine voneinander abweichende Wirkung auf die sich im Wasser und Alkohol ausbildende Nahordnung ausübt. Die Struktur des Äthanol wird durch das Kraftfeld der Ionen nicht in dem Maße aufgelockert, daß der Effekt der Auflockerung in den untersuchten Eigenschaften erkenntlich wäre. Die Solvataion der Ionen wird durch die Bildung von Wasser-Äthanol-Assoziaten verändert. Mit der durch die Bildung der Assoziate bedingten Erhöhung der Viskosität nimmt die prototrope Leitung in wesentlich geringerem Maße ab als die hydrodynamische Beweglichkeit. Aus der Änderung des Produktes $\Lambda\eta$ sowie der des Temperaturkoeffizienten kann gefolgert werden, daß auch ein Assoziat mit der Zusammensetzung von etwa $C_2H_5OH \cdot 8 H_2O$ gebildet wird, während die Maxima der Viskosität und der Äquivalentleitfähigkeit auf die Bildung eines Assoziates von der Zusammensetzung $C_2H_5OH \cdot 4 H_2O$ hinweisen.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1958. VIII. 13.

Analitikai-kémiai vizsgálatok uv. fényben I.

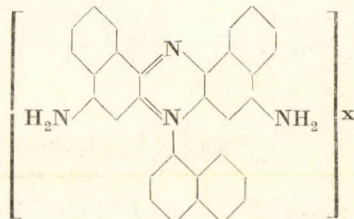
A magdalavörös mint fluoreszcenz-indikátor csapadékos titrálásoknál

BOGNÁR JÁNOS

A csapadékos titrálások céljára használható fluoreszcenz-indikátorok közül *O. Tomiček* Chemical Indicator című könyve¹ a következőket sorolja fel: fluoreszcein, diklórfluoreszcein, eozin, floxin, β -naftol, β -naftolsav, primulin, tioflavin S, tripaflavin, rodamin 6 G, β -umbelliferon, β -metilumbelliferon és a kinin. A felkutatott fluoreszcenz-adszorpciós indikátorok alkalmazását illetően e helyen egyszerűség kedvéért csak az irodalomra hivatkozom^{1,2,3,4}. Az e tárgykörben végzett vizsgálataim eredményeképpen a magdalavörösben egy jól használható fluoreszcenz-adszorpciós indikátorra találtam.

A magdalavörös a fenazin családba tartozó színezék: monoamino- és a diamino-naftilazoniumsó keveréke. A színezék sav-bázis indikátor sajátóságot mutat: semleges, illetve lúgos közegben vörös, savanyú oldatban színtelen; ezzel szorosan összefügg a színezék fluoreszkáló saját-

sága. A színezék vörös színű vizes oldata (tehát az indikátor „lúgos” formája) szűrt uv. fényben világító szalmasárga színben fluoreszkáló mely sav



Magdalavörös (a megfelelő monoaminoegyülettel keverve)

hatására kialszik. A színezék átesapási zónája, melyet egy HCl-nátriumcitrát, illetve KH_2PO_4 – Na_2HPO_4 pufferosozattal mértem ki, napfényben és uv. fényben azonosan 2,0–3,6 pH-nak adódott. E tény amellettt szól, hogy a protonhatás által elszenvedett elektronburok-deformáció a színezék kromofor, illetve fluorofor csoportját egyaránt befolyásolja.

A halogén-ionok, illetve a rodanid meghatározása*

A halogén-ionok, illetve a rodanid $AgNO_3$ -tal való titrálásánál a színezék jellegzetes szalmasárga

¹ *O. Tomiček*: Chemical Indicator. 1951. 220. o.

² *J. A. Radley és J. Grant*: Fluorescens Analysis. 1954. IV. kiad. 425. o.

³ *E. Danckworth und J. Eisenbrand*: Lumineszenz-Analyse im filtrierten ultravioletten Licht. 6. kiad. 204. o.

⁴ *E. A. Kocsis, Gy. Zádor és J. F. Kallos*: Z. anal. Chem., 126. 138. 177. 452. 1943.