

muma (a depolarizációnak minimuma) van, nagyobb frekvenciáknál ismét nő a polarizáció. A depolarizáció maximumának megfelelő polarizáció-csökkenés független az áramsűrűségtől abban az intervallumban, melyben az oxigénleválás a domináló elektród folyamat. Amint az anódpotenciál, illetve az áramsűrűség növekedtével fokozatosan előtérbe lép a perszulfátképződés az anódon, a szuperponált váltóáram depolarizációs hatása csökken. 1 A/cm^2 áramsűrűségénél a váltóáramnak már nincsen depolarizáló hatása.

Az észlelt jelenségek alapján megállapítható, hogy a szuperponált váltóáram az oxigénleválás túlfeszültségét csökkenti, vagyis e folyamatot gyorsítja, a perszulfátképződésre viszont hatástalan. Feltehető, hogy a váltóáram a Pt felületi oxidjainak periodikus redukciója és oxidációja révén hat, s az oxidáció lassabban megy végbe, mint a redukció. Ezért kis frekvenciáknál az oxidáció mértéke elmarad a redukciótól. Nagyobb frekvenciáknál azonban mindkét folyamat korlátozott sebessége folytán csökken a váltóáram depolarizáló hatása. A töményebb oldatokban fellépő nagy depolarizáló hatás talán azzal hozható összefüggésbe, hogy ezekben az elektródfelületen nagyobb mértékben adszorbeálódnak szulfát-, illetve hidroszulfát-ionok, mint hígabb oldatokban, s

ezáltal a felületnek csak kisebb része marad az oxigénleváláshoz szükséges vízmolekulák számára.

A kísérletek arra mutatnak, hogy a perszulfátképződésben a Pt felületi oxidjainak nincs sebességmeghatározó szerepe.

The effect of alternating current on the oxygen-overpotential at Pt anode in H_2SO_4 solution I. T. Erdey-Grúz and I. Safarik

The effects of superimposition of alternating current with the frequency from 50 cycles up to 20 000 cycles on the polarisation of a smooth Pt anode in H_2SO_4 solutions were investigated. The superimposition of alternating current caused depolarisation; the magnitude of its effect depended on the frequency, direct current density and on the concentration of H_2SO_4 solutions. As a function of the frequency, the potential of the Pt anode (at constant direct current density) passed through a minimum. Explanations of these observations are given by assuming the periodic oxidation and reduction of the surface oxides on the Pt electrode.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1956. XI. 28.

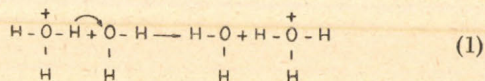
A hidrogén- és hidroxilion vándorlási mechanizmusáról I.

Sósav, káliumhidroxid és káliumklorid vezetőképessége, valamint viszkozitása metanol-víz elegyekben 5 és 25 C°-on

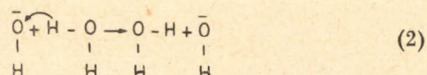
ERDEY-GRÚZ TIBOR, KUCLER ELVIRA és REICH ANTÓNIA

Az ionok mozgékonyasága vizes oldatban 25 C°-on általában mintegy 30 és 80 vezetőképességi egység között van. A „hidrogén”- és hidroxilion mozgékonyasága azonban lényegesen nagyobb: 350, illetve 198. Ha feltennők, hogy ezen ionok vándorlása közelítőleg a hidrodinamika törvényei szerint, mint gömbök folyadékban való nagy sűrűdésű mozgása megy végbe — ami a többi ionokra közelítőleg helytálló — akkor Stokes törvénye alapján számítva az ion-rádiuszának $r_{\text{H}^+} = 0,2 \text{ \AA}$, illetve $r_{\text{OH}^-} = 0,4 \text{ \AA}$ nagyságúnak kellene lenni. Ez irrálisan kicsi érték, mert a többi ionok sugara vizes oldatban a Stokes-törvény alapján számítva 3–5 Å, ami a hidratáció figyelembevételével összhangban van a más úton meghatározott értékekkel. Mivel a „hidrogénion” (vagyis a proton) vízben valójában hidroxoniumion, H_3O^+ , illetve $(\text{H}_2\text{O})_n\text{H}^+$, alakjában van jelen, a „hidrogénion” sugara ugyanolyan kevéssé térhet el lényegesen a többi kis ionétól, mint a hidroxilioné. A „hidrogénion” és hidroxilion anomálishan nagy vezetőképessége (illetve ezzel arányos mozgékonyasága) — egyéb sajátosságai¹ mellett — tehát azt bizonyítja,

hogy a „hidrogén”- és hidroxilionok az elektromos erőter hatására bekövetkező — s közelítőleg a hidrodinamika törvényeinek megfelelő — vándorlásukon kívül más úton is továbbítják az elektromosságot. E külön vezetés jelenlegi ismereteink szerint azáltal jön létre, hogy a hidroxoniumionról az egyik proton átmege a szomszédos vízmolekulák egyikére, amit vázlatosan a következő bruttó egyenlettel tüntethetünk fel:



Hasonló protonátmenetek jönnek létre más hidroxil-tartalmú oldószerekben alkoxonium- (ROH_2^+) ionok közvetítésével. A hidroxilionok áramvezetésével kapcsolatban viszont a vízmolekulákról megy át egy proton a hidroxilionra:

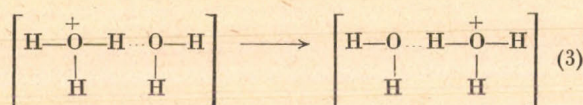


¹ A hidrogénion vezetőképessége (mozgékonyasága) különleges sajátosságainak összeállítását l. pl. A. Gierer und K. Wirtz: Ann. Phys., (6) 6. 257. 1949.

E protonátmenetek folyamatosan ismétlődnek az erőter irányában, miáltal a töltés-elmozdulás lényeg-

gesen nagyobb sebességgel megy végbe, mintha az ionok csupán hidrodinamikai vándorlással változtatnák helyüket. A protonátmenet az ionokról az oldószermolekulákra, illetve az oldószermolekulákról az ionokra tehát megnöveli a kísérletileg mérhető vezetőképességet, illetve látszólagos ionmozgékonytságot. (1) és (2) természetesen csak a bruttó folyamatot jelképezi, valójában a protonátmenet több lépésben, különféle utakon mehet végbe, s abban az oldószert szerkezeti sajátosságai is szerepet játszanak.

Az anomális vezetőképesség mechanizmusára a fenti alapelveken több elméletet állítottak fel,² de egyik sem ad minden vonatkozásban egyértelmű magyarázatot a jelenségekre. Az eddigi ismert tényekkel elég jó összhangban van, de részleteiben nem egyértelmű *Gierer* és *Wirtz*³ elmélete, mely szerint a protonátmenet nem különálló molekulák és ionok között történik, hanem hidrogénhid által összekötött vízmolekulákból álló komplexumokon belül megy végbe oly módon, hogy a komplexumba beépült hidroxoniumion egyik protonjának kovalens kötése hidrogénhíddá alakul, s a proton az eredetileg hidrogénhíddal hozzákapcsolt vízmolekulát alakítja hidroxoniumionná:



A szomszédos vízmolekulák között folytonosan keletkeznek hidrogénhidak (asszociátumokat hozva létre), és folytonosan fel is bomlanak. Az asszociátumok keletkezésében és felbomlásában a H_3O^+ -ionok ugyanúgy vesznek részt, mint a H_2O -molekulák. Elektromos erőtér e folyamatra irányítólag hat. A komplexumokhoz az erőtér irányában az egyik oldalon több H_3O^+ -ion csatlakozik, a másik oldalon több H_3O^+ válik le róla, mint más irányban. Ha ez a mechanizmus felel meg a valóságnak, akkor vagy a hidrogénhidak képződése vagy a proton átmenete a hídon a sebességmeghatározó folyamat. *Gierer* és *Wirtz* elmélete azonban nem ad módot e két lehetőség közötti döntésre.

A protonátmenet mechanizmusát a hidrogén-, illetve hidroxilionok vezetőképességével kapcsolatban újabban *Conway*, *Bockris* és *Linton*⁴ vonták beható elméleti vizsgálat alá. Kiszámítva több lehetséges mechanizmusnak megfelelő sebességet, arra az eredményre jutottak, hogy a belső szolvát-

burkokban levő oldószermolekuláknak (mint dipólusoknak) az az elfordulása a sebességmeghatározó, ami a folyamatos protonátmenet lehetővé tételéhez szükséges. (Protonátmenet után ugyanis a szomszédos vízmolekulának kedvezőtlen az orientációja, s csak megfelelő elfordulás után jut a következő protonátmenet lehetővé tevő helyzetbe.) Az oldószermolekulák ezen elfordulásának sebességéhez képest maga a protonátmenet a szomszédos oldószermolekulákat összekapcsoló hidrogénhid mentén gyors folyamat. Bár ez az elmélet sok kérdést tisztáz, az eddigi kísérleti adatok nem elégségesek helyességének egyértelmű megállapításához.

Az anomális vezetőképesség elméletei értelmében a protonátmenetekkel kapcsolatban csak átmenetileg képződnek H_3O^+ -ionok. Felmerül tehát a kérdés, hogy ezeknek a hidrodinamikai vándorlása az elektromos erőtér hatására mennyiben járul hozzá a vezetőképességhez. A protonátmenet mintegy 10^{-14} sec időt igényel, a H_3O^+ -ionok átlagos élettartama viszont mintegy 10^{-11} – 10^{-12} sec nagyságrendű^{3, 4}, ahhoz pedig, hogy egy nyugvó H_3O^+ -ion a térerősségnek megfelelő sebességre tegyen szert, hidrodinamikai számítások alapján 10^{-14} sec nagyságrendű idő elégséges³. A proton tehát az időnek túlnyomó részét (mintegy 99%-át) egy-egy vízmolekulához kapcsolva tölti, az átmenet az időnek csak igen kis részét veszi igénybe, s a H_3O^+ -ionok számottevő relaxáció nélkül vesznek részt az elektromosság vezetésében. A kísérletileg meghatározott vezetőképesség (illetve látszólagos mozgékonytságot) tehát két részből tevődik össze: A H_3O^+ -ionok hidrodinamikai vándorlásából és a protonátmenetek okozta töltés-elmozdulásból adódó értékből. Különböző tulajdonságok alapján ítélve a H_3O^+ -ion hidrodinamikai mozgékonytsága nem nagyon tér el a K^+ -ionétól, a OH^- -ioné pedig a Cl^- -ionétól. Ha tehát a „hidrogén”-, illetve hidroxilion kísérletileg meghatározott moláris vezetőképességéből (illetve látszólagos mozgékonytságából) levonjuk a K^+ -, illetve Cl^- -ionét azonos körülmények között, akkor közelítőleg megkapjuk a protonátmenet okozta vezetőképesség nagyságát. A különböző oldatokban mért adatok összehasonlításánál figyelembe kell venni a viszkozitás változását is.

A „hidrogén”- és hidroxilionok vándorlási mechanizmusa vizes és nem-vizes oldatok vezetőképessége, valamint diffúziója szempontjából egyaránt fontos, a rendelkezésre álló kísérleti adatok azonban nem elégségesek a kérdés egyértelmű tisztázására.

Mivel úgy véljük, hogy folyadékegyekben oldott savak és bázisok vezetőképességi viszonyainak rendszeres vizsgálata elősegíti a protonátmenet útján való vezetés mechanizmusának tisztázását, kísérleti vizsgálatokat kezdünk arra vonatkozóan, miként alakul ki a vizes oldatokban észlelhető vezetőképesség, illetve mozgékonytságot, ha savak, illetve bázisok nem-vizes oldatához növekvő arányban vizet adunk. Idevonatkozó vizsgálataink első eredményeiről alábbiakban számolunk be, meta-nolos oldatokban végzett kísérleteink alapján.

² E. Hüchel : Z. Elektrochemie, 34. 546. 1929.

G. Wannier : Ann. Phys., (5) 24. 545. 569. 1935.

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

J. Huggins : J. Phys. Chem., 40. 723. 1936.

A. E. Stearn and H. Eyring : J. Chem. Phys., 5. 112. 1937.

P. Wulff und H. Hartmann : Z. Elektrochemie, 47. 858. 1941.

E. Darmon et D. Sutra : J. phys. radium, 2. 577. 1950.

³ A. Gierer und K. Wirtz : Ann. Phys., (6) 6. 257. 1949.

⁴ B. E. Conway, J. O'M. Bockris and H. Linton : J. Chem. Phys., 24. 834. 1956.

Metanolos sósavoldatok vezetőképességével többen foglalkoztak,⁵ és megállapították hogy a vezetőképességnek a víztartalom függvényeként kevés vizet tartalmazó oldatokban minimuma van. A minimumot azonban az egyes kutatók eltérő vízkoncentrációjú oldatokban találták. Nem állanak továbbá elég széleskörű összehasonlítható kísérleti adatok rendelkezésre HCl-, KOH- és KCl-oldatok vezetőképességének, valamint viszkozitásának az oldószer víztartalmával és a hőmérséklettel való változására. Ezért összehasonlítható körülmények között megvizsgáltuk 0,01 n HCl-, KOH- és KCl-oldatok vezetőképességét és viszkozitását különböző víztartalmú metanolban oldva 5 és 25 C°-on.

A kísérleti módszer

A vezetőképességet a föld-kapacitás és kőberáramok kiküszöbölésére gondosan árnyékolt váltóáramú Wheatstone-híddal mértük, melynek dekád-, illetve hídág-ellenállásai önindukció- és kapacitásmentesen voltak tekereselve. Az áramkör indukciótanciját, illetve kapacitását kondenzátorsorozattal kompenzáltuk. Áramforrásként változtatható frekvenciájú elektroncsöves generátort, nullaműszerként katódsugár-oszcilloszkópot használtunk. A méréseket 1200 Hz frekvenciájú váltóárammal végeztük. Kísérletileg megállapítottuk azonban, hogy a vizsgált oldatok vezetőképessége 20—2000 Hz intervallumban nem függ a frekvenciától. A vizsgált oldatok ellenállásától függően három különböző (0,129, 2,150 és 9,279 cm⁻¹) kapacitású vezetőképességi edényben végeztük a méréseket.

A hőmérsékletszabályozást higanyos kontakt hőmérővel vezéreltük, melyet Moser és Zmanczynski⁶ módszerével állandóan gyengén ráztunk, ami számottevően finomítja a szabályozást. Termosztát-folyadéként Jones és Josephs⁷ ajánlatára transzformátor-olajat használtunk.

A viszkozitást ultratermosztáttal temperált Höppler-féle precíziós viszkoziméterben mértük.

A kísérleteket 25 ± 0,02 és 5 ± 0,05 C° hőmérsékleten végeztük. A vezetőképesség-mérések pontossága mintegy ± 0,06—± 0,1%, a viszkozitásméréseké ± 0,1% volt.

A felhasznált anyagok: A vezetőképességi víz előállítására desztillált vizet jenai üvegkészülékben lúgos KMnO₄-ról újra desztilláltunk⁸. A mérésekhez 1,2—1,8 · 10⁻⁶ ohm⁻¹ cm⁻¹ fajlagos vezetőképességű vizet használtunk.

⁵ Metanolos sósavoldatok vezetőképességét tanulmányozták:

H. Goldschmidt und P. Dahll: Z. phys. Chem., 108. 121. 1924.

P. Walden, H. Ulich und F. Laun: Z. phys. Chem., 114. 275. 1925.

H. Goldschmidt und P. Dahll: Z. phys. Chem., 114. 1. 1925.

I. Thomas und E. Marum: Z. phys. Chem., 143. 191. 1929.

⁶ Moser und Zmanczynski: Phys. Z., 40. 222. 1939.

⁷ G. Jones and A. C. Josephs: J. Amer. Chem. Soc., 45. 2246. 1923.

⁸ C. A. Kraus and W. B. Dexter: J. Amer. Chem. Soc., 44. 2468. 1922.

A metanolt Lund és Bjerrum⁹ módszerével Mg-mal és J₂-dal tisztítottuk. A végső desztillátum mintegy 0,02% vizet tartalmazott. Ezt az oldószert a levegő-nedvesség kizárásával tartottuk el.

HCl: a pro anal. minőségű készítményt desztillációval tisztítottuk tovább.

KOH: a pro anal. minőségű készítményt közvetlenül használtuk.

KCl: a pro anal. minőségű készítményben jelenlevő bromid-nyomok eltávolítására a só vizes oldatába Cl₂-gázt vezettünk, majd kikristályosítás, szűrés és mosás után 600 C°-on szárítottuk, és vákuumexszikkátorban tartottuk el.

A HCl- és KOH-oldatokat a metanollal való reakció megelőzésére jéggel hűtve eltartott tömény alkoholos, illetve vizes oldatból hígítással készítettük. A KCl-oldatok közvetlen beméréssel készültek.

Az oldatok víztartalmát, mintegy 10% víztartalomig, Karl—Fischer-reagenssel¹⁰ mértük. A nagyobb víztartalmú oldatokat súlyra beméréssel állítottuk elő.

A kísérleti eredmények

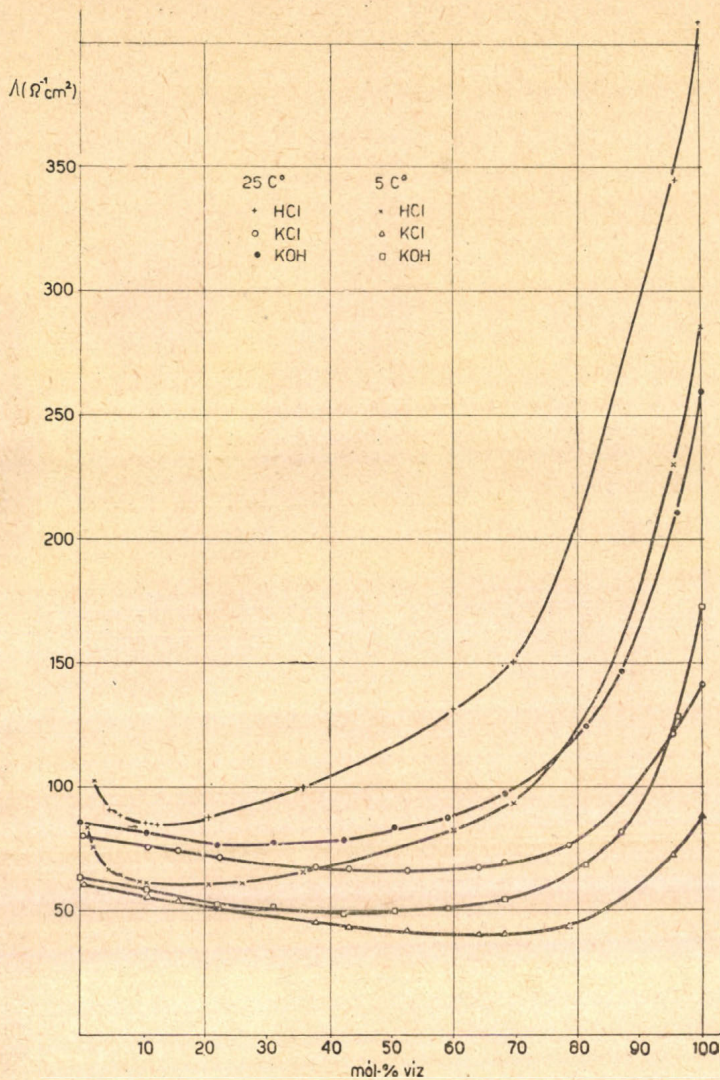
A vezetőképesség. HCl, KOH és KCl 0,01 n koncentrációjú metanolos oldatainak moláris vezetőképessége (Λ) víz hozzáadására 5 és 25 C°-on egyaránt csökken, majd a víztartalom növekedtével újra növekszik (1. ábra). A vezetőképesség minimumának azonban HCl-oldatokban más a jellege, mint KOH-, illetve KCl-oldatokban. A HCl-oldatok vezetőképességének elég éles minimuma aránylag kis víztartalomnál van (1. táblázat), melynek táján a viszkozitás monoton változik a víztartalommal (vö. 4. ábrával). A KOH- és KCl-oldatok vezetőképességének minimuma viszont lényegesen nagyobb víztartalomnál van, melynek közelében a viszkozitás minimumot mutat, tehát nyilván ezzel is összefüggésben van. A hőmérséklet emelkedése valamennyi oldat vezetőképességének minimumát kisebb víztartalom felé tolja el.

A KOH-oldatok vezetőképessége tiszta metanolos oldatoktól kezdve mintegy 25 mól-százalék víztartalomig párhuzamosan változik a KCl-oldatokéval, a víztartalom további növekedtével a KOH-oldatok vezetőképessége lényegesen nagyobb mértékben növekszik. A különbség 25 C°-on nagyobb, mint 5 C°-on.

Az oldatok víztartalmának növekedtével a hőmérséklet hatása is növekszik a vezetőképességre, azonban a vezetőképesség relatív hőmérsékleti koefficiensének $\left(\frac{1}{\Lambda} \frac{\Delta \Lambda}{\Delta T}\right)$ értékének 80 mól-százalék víztartalom táján maximuma van (1. táblázat, 3. ábra), mely közel van a viszkozitás hőmérsékleti koefficiensének maximumának helyéhez.

⁹ H. Lund und J. Bjerrum: Ber., 64. 210. 1931.

¹⁰ Mitchell-Smith: Aquametry, New York, Interscience, 1948.



1. ábra

HCl, KOH és KCl különböző víztartalmú metanolos 0,01 n oldata vezetőképességének változása a víztartalommal 5 és 25 C°-on

1. táblázat

Λ , η , $\Delta\eta$, valamint hőmérsékleti koeficienseik maximumának, illetve minimumának megfelelő oldatok víztartalma mól-%-ban

	t C°	Λ min %	$\frac{1}{\Lambda} \frac{\Delta\Lambda}{\Delta T}$ %	η max %	$\frac{1}{\eta} \frac{\Delta\eta}{\Delta T}$ %	$\Delta\eta$		$\frac{1}{\Delta\eta} \frac{\Delta(\Delta\eta)}{\Delta T}$ %
						max %	min %	
HCl	5	20	76	80	87	91	6	90
	25	12		75		93	6	
KOH	5	46	81	80	87	97		87
	25	34		75		96		
KCl	5	64	84	80	87	90		60
	25	54		75		90		

A hőmérsékleti koeficiens a közepes víztartalmú oldatokban nagyjából lineárisan változik a víz koncentrációjával. 2 mól-százaléknál kisebb és mintegy 85 mól-százaléknál nagyobb víztartalmú

oldatokban a hőmérsékleti koeficiens meredekebben csökken.

A HCl, illetve KOH és KCl vezetőképességének különbségét (amit a rövideg kedvéért a következőkben *extravezetőképességnek*, Λ_e , nevezünk), mint a a víztartalom függvényét a 2. ábra tünteti fel. Λ_e egyrészt a hidroxonium-, illetve alkoxonium-ion (H_3O^+ , illetve $CH_3OH_2^+$) és a K^+ , illetve a OH^- és a Cl^- ion hidrodinamikai mozgékonyságának aránylag kis különbségéből származik, másrészt a protonátmenet útján történő vezetési mechanizmustól ered. A „hidrogénion” extravezetőképességének (Λ_{e, H^+}) 11 mól-százalék víztartalmú oldatban minimuma van, s a metanol, illetve víztartalom növekedtével egyaránt rohamosan növekszik. A hidroxilion extravezetőképessége (Λ_{e, OH^-}) mintegy 25 mól-százalék víztartalomig gyakorlatilag állandó, a víztartalom további növekedtével növekszik, de nem oly rohamosan, mint Λ_{e, H^+} .

A „hidrogénion” extravezetőképességének hőmérsékleti koeficiense (3. ábra) — a nagy víztartalmú és nagy metanoltartalmú oldatoktól eltekintve — nagyobb, mint az egész vezetőképességé, s mintegy 15–80 mól-százalék intervallumban közelítőleg független a víztartalomtól. A hidroxilion extravezetőképességének hőmérsékleti koeficiense még nagyobb, mint a „hidrogénioné”, s 30 mól-százalék víztartalmú oldatoktól kezdődően* növekszik (3. ábra), majd maximumon megy át. A hőmérsékleti koeficiens csökkenése kb. ugyanolyan víztartalmú oldatokban következik be, mint a hidrogénioné. Mindkét extravezetőképesség hőmérsékleti koeficiensével kapcsolatban meg kell azonban jegyeznünk, hogy értékük csak hozzávetőleges és több tényező által befolyásolt. Egyrészt ugyanis csak két, egymástól meglehetősen távoli hőmérsékletnek megfelelő értékből vannak számítva, melyek között a folyadékban szerkezeti átalakulások is következhetnek, másrészt a 0,01 m oldatok vezetőképességére a mozgékony-ságon kívül kismértékben a disszociáció foka is hatással van, és a hőmérséklettel ez is változik.

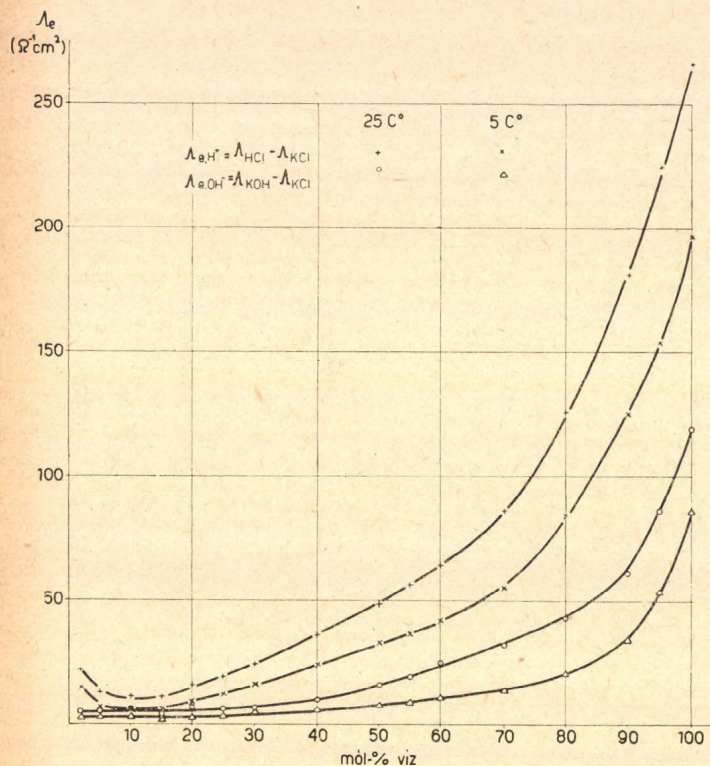
A vezetőképességnek a hőmérséklettel való változásából — a fentiek szerinti közelítéssel — kiszámítható az ionvándorlás aktiválási energiája (E_A) is. A

$$\Lambda = A e^{-\frac{E_A}{RT}} \tag{4}$$

(hol A a hőmérséklettől független állandó) kifejezésből számított aktiválási energiákat a 6. ábra tünteti fel. Mindhárom vizsgált elektrolit vezetőképességének aktiválási energiája növekszik a víztartalommal, s 75–85 mól-százaléknál maximumon megy át.

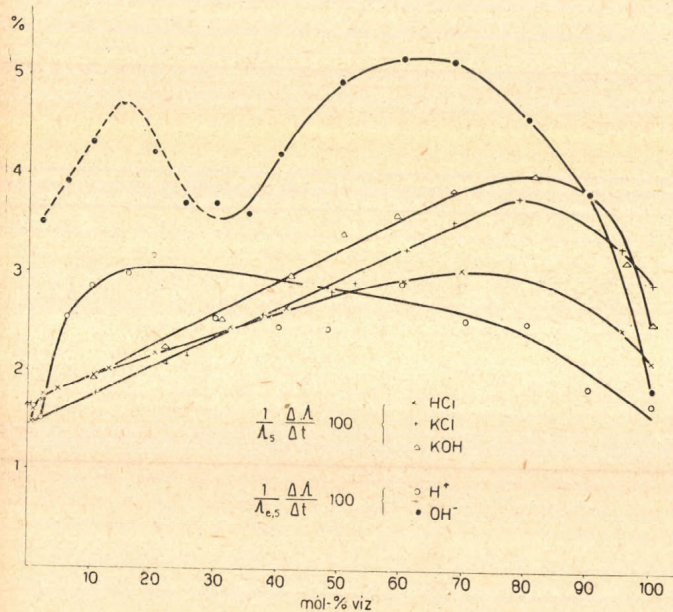
A „hidrogénion” extravezetőképességének aktiválási energiája tiszta vízben, illetve tiszta metanolban a legkisebb, a második komponens hozzáadásával növekszik, majd széles intervallumban közelítőleg független a víztartalomtól. A 15 mól-

*Töményebb metanolos oldatokban az OH^- ion gyakorlatilag teljesen hidrodinamikai vándorlással vezeti az áramot, ennek folytán a $\Lambda_{e, OH^-} = \Lambda_{KOH} - \Lambda_{KCl}$ különbségből nem lehet következtetni a protonátmenet folyamatára.



2. ábra

H⁺- és OH⁻-ion extravezetőképességének változása a víztartalommal 5 és 25 C°-on HCl, KOH és KCl különböző víztartalmú metanolos 0,01 n oldatában



3. ábra

HCl, KOH és KCl különböző víztartalmú metanolos 0,01 n oldata vezetőképessége és a H⁺- és OH⁻-ion extravezetőképessége hőmérsékleti koefficiensének változása a víztartalommal

százalék víztartalmú oldatok táján mutatkozó maximum realitása kétes, illetve aligha van kapcsolatban a protonátmenettel, mert ezekben az oldatokban a „hidrogénion” dominálólág hidro-

dinamikus vándorlás útján vezet. Hasonló oknál fogva nincs jelentősége a OH⁻-ionok aktiválási energiájának 25–30 mól-százaléknál kisebb víztartalmú oldatokban. Nagyobb víztartalmú oldatokban a OH⁻-ion extravezetőképességének aktiválási energiája — az extravezetőképesség rohamos növekedésének megfelelő vízkoncentráció táján — maximumon megy át. Ez arra mutat, hogy a protonátmenet útján való vezetés kialakulásának területén a sebességmeghatározó lépésnek különösen nagy az aktiválási energiája.

A viszkozitás. 0,01 n HCl-, KOH- és KCl-oldatok viszkozitása nem tér el észrevehetően egymástól, s a víztartalom függvényeként maximumon megy át (4. ábra), mely 5 C°-on lényegesen magasabb, mint 25 C°-on. A viszkozitás relatív hőmérsékleti koefficiens $\left(\frac{1}{\eta} \frac{\Delta \eta}{\Delta T}\right)$ széles intervallumban közelítőleg lineárisan nő a víztartalommal, s maximuma van kb. ugyanannál a víztartalomnál, mint magának a viszkozitásnak (5. ábra, 1. táblázat).

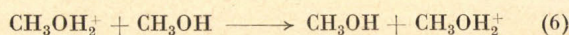
A viszkozitás aktiválási energiája (E_η) a

$$\eta = B e^{\frac{E_\eta}{RT}} \quad (5)$$

(B állandó) kifejezésből számítva szintén növekszik a víztartalommal mintegy 85 mól-százalékig, azon túl ismét csökken (6. ábra).

Az eredmények diszkussziója

A HCl-oldatok vezetőképességének minimuma a metanolos oldatok víztartalmának függvényeként a protonátmenettől származó vezetéssel kapcsolatos, mint arra már korábban is rámutattak¹¹. Tiszta vízben a H₃O⁺-ionok hidrodinamikus vándorlásához hozzájárul a protonátmenet az (1) sematikus bruttóegyenlet szerint. Noha a folyamat mechanizmusa még vitatott, bizonyára ez okozza, hogy a „hidrogénion” vezetőképessége sokkal nagyobb, mint a hidrodinamikai szempontból hozzá hasonló K⁺- vagy Na⁺-ioné. Tiszta metanolban a CH₃OH₂⁺-ionok hidrodinamikus vándorlásához a

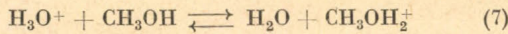


sematikus bruttóegyenlet szerinti protonátmenet járul hozzá. Ennek folytán metanolban is nagyobb a „hidrogénion” vezetőképessége, illetve mozgékonyasága, mint a kb. ugyanolyan nagyságú többi kationoké, bár a különbség kisebb mint vízben. Ezen eltérésben — egyéb tényezők mellett — szerepe van annak, hogy a CH₃OH₂⁺-ionban csak két átmenetre alkalmas proton van, a H₃O⁺-ionban ellenben három, ami metanolban csökkenti a protonátmenet valószínűségét a vízhez viszonyítva.

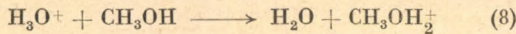
Ha a metanolos HCl-oldathoz vizet adunk, akkor megváltozik a vezetés mechanizmusa. Függetlenül attól a még nem egyértelműen tisztázott kérdéstől, hogy a protonátmenettel kapcsolatos mely részfolyamat a sebességmeghatározó, kétség-

¹¹ L. pl. 4 alatt idézett munkát.

telen, hogy a víznek nagyobb a protonaffinitása, mint a metanolnak. A



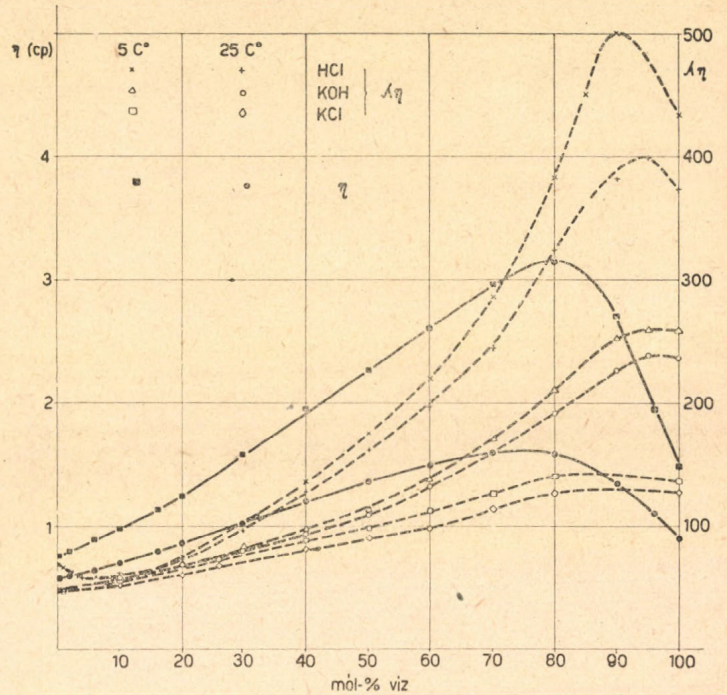
folyamat egyensúlyi állandója¹² $K = 0,23$, minek következtében az oldott sav protonjainak túlnyomó része már kis víztartalmú elegyekben is H_3O^+ -ionok alakjában van jelen. A víztartalom növekedtével tehát a CH_3OH_2^+ -ionok koncentrációja rohamosan csökken, és a (6) átmenet a CH_3OH_2^+ -ionok kis koncentrációja következtében már aránylag kis víztartalomnál igen ritkává, az általa okozott vezetőképesség pedig kiesivé válik. Ilyen körülmények között a CH_3OH_2^+ -ionok gyakorlatilag nem regenerálódhatnak, mert a



folyamat energetikai okoknál fogva nem mehet végbe számottevő mértékben. Az (1) folyamat viszont a víz kis koncentrációja folytán csak ritkán következhet be. A protonátmenet okozta a vezetés tehát ilyen körülmények között kicsivé válik, s a „hidrogénionok” mozgékony-ságában a H_3O^+ -ionok hidrodinamikai vándorlása dominál. Mivel a H_3O^+ -ionok hidrodinamikai mozgékony-sága nem nagyon különbözik a hasonló nagyságú K^+ -ionokétól, ilyen körülmények között a HCl vezetőképessége alig nagyobb, mint a KCl-é. Ez az állapot felel meg a vezetőképesség lapos minimumának 12, illetve 20 mól-százalék víztartalom táján (l. 1. ábrát). A HCl és KCl vezetőképessége között itt is megmaradó kis különbség (l. 2. ábrát) nyilván a H_3O^+ - és a K^+ -ionok hidrodinamikai sajátosságainak eltérésétől származik, amihez az aránylag ritka protonátmenetek is hozzájárulhatnak.

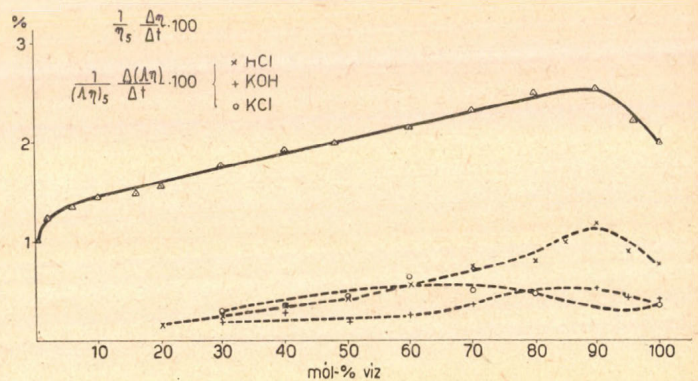
A vezetőképesség minimumának megfelelő állapot-hoz képest növelve a víztartalmat, növekszik a H_3O^+ -ionok és a H_2O -molekulák (vagy ezekből képződött komplexumok) találkozásának valószínűsége az oldatban, vagyis megnő a protonátmenetre alkalmas helyzetek gyakorisága, ezáltal folytonosan nő a protonátadás szerepe az elektromosság vezetésében. — A metanoltartalmat növelve a minimumnak megfelelő állapothoz képest, a CH_3OH_2^+ koncentrációja növekszik, gyakoribbá válnak a (6) folyamat számára kedvező találkozások az oldatban, s ennek folytán növekszik a vezetőképesség.

A KOH vezetőképessége tiszta metanolos oldatoktól kezdve mintegy 25 mól-százalék víztartalmú oldatokig párhuzamosan változik a KCl-oldatokéval, ami azt bizonyítja, hogy ilyen körülmények között a OH^- -ionok vezetőképességében a hidrodinamikai vándorlás dominál. Nagyobb víztartalmú oldatokban fokozatosan gyakoribbá válik az OH^- -ionok és H_2O -molekulák (illetve komplexumaik) olyan helyzete, mely lehetővé teszi a protonátmenet bekapcsolódását a vezetésbe a (2) sematikus bruttó-egyenlet szerint. Ennek folytán a OH^- vezető-



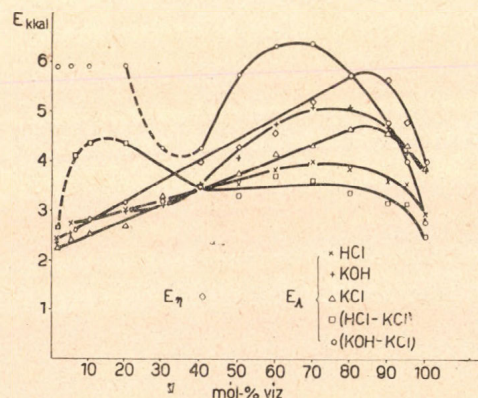
4. ábra

HCl, KOH és KCl különböző víztartalmú metanolos 0,01 n oldata viszkozitásának (kihúzott görbék) és a $A\eta$ szorzatnak (szaggatott görbék) változása a víztartalommal 5 és 25 C°-on



5. ábra

HCl, KOH és KCl különböző víztartalmú metanolos 0,01 n oldata viszkozitásának (kihúzott görbe) és a $A\eta$ szorzatnak (szaggatott görbe) hőmérsékleti koefficiense a víztartalom függvényében



6. ábra

HCl, KOH és KCl különböző víztartalmú metanolos 0,01 n oldatának 5 és 25 C°-on mért vezetőképességéből és viszkozitásából számított aktiválási energiák változása a víztartalommal

¹² E. Wicke, M. Eigen und Ackermann: Z. phys. Chem., I. 342. 1954.

képessége lényegesen megnő a Cl^- -ionokéhoz képest, vagyis megnő az extravezetőképesség (l. 2. ábrát).

A HCl- és KCl-oldatok vezetőképességének a víztartalommal való változásában a protonátmenetre alkalmas helyzetek gyakoriságának és természetének változása mellett nagy szerepe van a viszkozitás változásának is. Az ionok hidrodinamikai vándorlására közelítőleg érvényes Stokes törvénye: a mozgékonyág fordítva arányos $6\pi\eta r$ szorzattal (hol r a vándorló ion sugara). Ebből az következik, hogy a $\Delta\eta$ szorzatnak e klasszikus felfogás értelmében állandónak kellene maradni a körülmények változtatásával (ha r állandó), ami tudvalevően sok esetben kísérletileg helytállóan bizonyult (Walden-szabály).

Tiszta metanolos HCl-oldatokból kiindulva kísérleteink szerint (l. 4. ábrát) a $\Delta\eta$ szorzat víz hozzáadására csökken, majd 7 mól-% víztartalom táján lapos minimumon áthaladva növekszik, s nagy víztartalmú oldatokban meglehetősen éles maximumon átmenve ismét csökken. A minimumig $\Delta\eta$ független a hőmérséklettől a vizsgált intervallumban, a minimumom túl 5 C°-on nagyobb az értéke s a maximum is élesebb (de valamivel kisebb víztartalomnál van), mint 25 C°-on.

Tiszta és kevés víztartalmú metanolos KOH-oldatokban $\Delta\eta$ közelítőleg ugyanakkora, mint KCl-oldatokban, független a hőmérséklettől, s mintegy 10 mól-%-ig a víztartalommal is csak kevésbé változik. A víztartalom növekedtével a KOH-oldatokban $\Delta\eta$ nagyobb mértékben növekszik, mint KCl-oldatokban, s mintegy 96 mól-%-nál lapos maximumon megy át. Mindezen oldatokban 5 C°-on $\Delta\eta$ nagyobb mint 25 C°-on,

A $\Delta\eta$ szorzat változásainak értelmezésére rá kell mutatni, hogy kísérleteink körülményei között a Stokes-törvény egyszerű alkalmazásával ellentétben több oknál fogva nem várható e szorzat állandósága. Egyrészt ugyanis az ionok elektromos erőtere megbontja az oldószerben kialakult rövidtávú rendezettséget, s ezáltal az ionok közvetlen közelében csökkenti a viszkozitást. Az ionoktól távolabb e hatás lényegesen kisebb. Másrészt az oldószer és a hőmérséklet változásával megváltozik a szolvatáció mértéke és természete, ami megváltoztatja a vándorló ionok sugarát. Mivel az ionok mozgékonyágát jelentősen befolyásolja a közvetlen közelükben levő oldószerreteg állapota, az ionoknak az oldószer szerkezetét megbontó hatása folytán nagyobb mértékben nőhet meg a mozgékonyág, mint az oldat makroszkopikus viszkozitása alapján várható.

Az ionoknak az oldószer molekulák rendeztségét csökkentő hatására némi következtetés vonható $\Delta\eta$ változásából a hőmérséklettel. A viszkozitás csökkenését a hőmérséklet emelkedésével ugyanis azokban a folyadékokban, melyekben rövidtávú u. belső rendezettség van, részben e rendezettség csökkenése okozza. Minél kisebb e rendezettség, annál kisebb a viszkozitás hőmérsékleti koefficiense összehasonlítható körülmények között. Ha tehát az ionok — megglaztván a folyadék szerkezeti elemeit — csökkentik e rendezettséget közvetlen közelükben, akkor a hőmérsékletemelkedés hatására létrejövő csökkenés már csak kisebb lehet, mint az

ionok által nem befolyásolt állapotban, mint arra Gurney¹² rámutatott. Ebből a szempontból vizsgálva kísérleteink eredményeit (l. 4. ábrát) megállapíthatjuk, hogy mintegy 12 mól-% víztartalomig $\Delta\eta$ független a hőmérséklettől, vagyis ezen intervallumban az ionoknak a folyadék szerkezetét lazító hatása nem mutatkozik a hőmérsékleti koefficiens értékében*. Feltehető ezek alapján, hogy az ionok erőterének a metanol szerkezetére nincsen a fentiek értelmében megnyilvánuló hatása. $\Delta\eta$ változása a hőmérséklettel ezek szerint az ionok erőterének vízre (és nem metanolra) kifejtett hatásával függ össze. Minél nagyobb (mintegy 90 mól-%-ig) az oldószer víztartalma, annál nagyobb a hőmérséklet hatása (5 ábra), ami nyilván a víz fokozatosan kialakuló szerkezeti elemeire vezethető vissza.

Az a tény, hogy $\Delta\eta$ a számottevő mennyiségű vizet tartalmazó KCl-oldatokban kisebb 25 C°-on, mint 5 C°-on, arra enged következtetni, hogy a mozgékonyág növekedése a hőmérsékletemelkedés hatására kisebb arányú, mint a viszkozitás csökkenése. Feltehető, hogy ez — legalább részben — az ionoknak a víz szerkezetét megbontó s az ionmozgékonyág hőmérsékleti koefficiensét csökkentő — fent érintett — hatásától származik. KOH- és különösen HCl-oldatokban azonban a hőmérséklet hatása $\Delta\eta$ értékére lényegesen nagyobb, mint KCl-oldatokra — főleg nagy víztartalmú oldatokban —, ami arra utal, hogy e jelenségben szerepe van a protonátmenet útján való vezetésnek is, amire alább még visszatérünk.

A $\Delta\eta$ szorzatot fentiekén kívül az ionokat közvetlenül körülvevő és velük vándorló oldószerburok változása is befolyásolja. Bár e szolvátburoknak nincsen jól definiált mérete (az ionok erőterének az oldószer dipólus-molekuláira kifejtett hatása az ion középpontjától számított távolság négyzetével arányosan csökken, nem várható tehát éles határ), az oldószer összetételének, illetve hőmérsékletének változtatásával mégis változik a „szolvatált ion” sugara. Ez, Stokes törvénye értelmében, hatással van a $\Delta\eta$ szorzatra. Várható volna, hogy adott oldószerben a hőmérséklet növekedtével a szolvatáció csökken, tehát a mozgékonyág (vezetőképesség) nagyobb mértékben nő, mint amilyen mértékben a viszkozitás csökken. Kísérleteink szerint azonban $\Delta\eta$ csökken a hőmérséklet emelkedésével, vagyis a hőmérséklet fenti értelmű hatását a szolvatációra egyéb tényezők elfedik.

Az ionokkal együttmozgó szolvátburok állandó hőmérsékleten is változik az oldószer összetételével. Mivel az OH-gyök dipólusmomentuma a víz- és a metanolmolekulában alig különbözik egymástól ($\mu_{\text{H}_2\text{O}} = 1,85 \cdot 10^{-18}$, $\mu_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1,68 \cdot 10^{-18}$ cgs egység), és az ionok erőterének az oldószer molekuláira gyakorolt hatása főleg a OH-gyökre összpontosul, feltehető hogy az ionok vonzó hatása a metanolmolekulákra közel ugyanakkora, mint a

¹² Vö. R. W. Gurney: Ionic Processes in Solution, McGraw Hill Publ. Comp., London, 1953. 71. old.

* Az a feltevés, hogy a szolvatáció változása a hőmérséklet emelkedésének hatására éppen kompenzálná a viszkozitás változását az ionok közvetlen közelében, nem látszik valószínűnek.

víz-molekulákra. A metanolmolekulák azonban nagyobbak lévén a vízmolekuláknál, az ionokkal vándorló szolvátburok mérete nő a metanol-tartalommal, ami $\Delta\eta$ csökkenése irányában hat.

HCl- és KOH-oldatokban $\Delta\eta$ változása a víztartalommal — a szolvatáció fókán és az ionoknak a vízszerkezetre kifejtett hatásán kívül — a vezetőképességnek a protonátmenettől származó részével is kapcsolatban áll, sőt nagyobb víztartalmú oldatokban ez utóbbi hatás dominál.

A viszkozitás hatása a protonátmenet okozta vezetőképességre a folyamat mechanizmusától, illetve attól függ, hogy mely részfolyamat a sebességmeghatározó. Ha — mint Conway, Bockris és Linton⁴ vélik — az oldószermolekuláknak az ionokról a víz-, illetve metanolmolekulákra átugró protonátmenet követő elfordulása a sebességmeghatározó, akkor a protonátmenettől származó mozgékonyosság (u_p) fordítottan arányos a viszkozitással, és annál kisebb, minél nagyobb az oldószermolekulák mérete:

$$u_p \sim \frac{1}{\eta a b^2} \quad (9)$$

hol a és b az oldószermolekulák hossz-, illetve keresztmértét jellemző számok.

Mindezek alapján $\Delta\eta$ változását a víztartalom változtatásával a következő módon értelmezhetjük: A HCl-oldatban észlelhető minimumnak megfelelő helyen $\Delta\eta$ alig nagyobb, mint KCl-oldatban, mert itt a „hidrogénionok” vezetőképességét lényegében a H_3O^+ -ionok hidrodinamikai vándorlása okozza. A víztartalom növekedtével $\Delta\eta$ növekszik, nemcsak abszolút értékben, hanem a KCl-oldatokéhoz képest is. Ez a növekedés a szolvátburok méretének változásán kívül, (ami a KCl-oldatokban észlelhető változásokért felelős) a protonátmenet mechanizmusában bekövetkező átalakulás folyamánya. Mivel a protonátmenet útján vándorló „hidrogénion” környezetében a víztartalom növekedtével a metanolmolekulákat mind nagyobb mértékben helyettesítik a kisebb vízmolekulák, melyek elfordulása könnyebben megy végbe, $\Delta\eta$ növekedése nincs ellentétben Conway, Bockris és Linton elméletével. Kvantitatív összehasonlítás azonban egyelőre nem lehetséges, mivel a molekulák elfordulásával kapcsolatos potenciálisenergia-változások metanol jelenlétében még nem ismeretesek. — A 90 mól-% víztartalomnál mutatkozó maximum nyilván ugyanazon okokra vezethető vissza, mint a viszkozitás, illetve hőmérsékleti koefficiense, illetve a vezetőképesség hőmérsékleti koefficiensének maximuma: feltehetően a metanolnak vízzel alkotott laza asszociációs vegyületének keletkezésére. Erre mutat az is, hogy a maximumok alacsonyabb hőmérsékleten nagyobbak, mint magasabb hőmérsékleten, ami megfelel az asszociációfok csökkenésének a hőmérséklet emelkedésével. — A metanol-tartalom növekedtével mind több szabad metanol van az elegyben, s ennek folytán az asszociátum sajátosságai mindinkább háttérbe szorulnak.

A $\Delta\eta$ szorzat növekedése HCl-oldatban a minimumtól balra, a $CH_3OH_2^+$ -ionok útján való protonátmenet gyakoribbá válásának következménye.

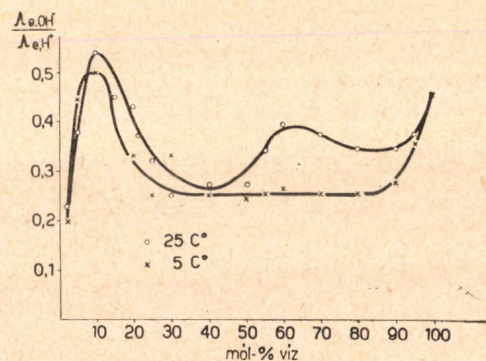
KOH-oldatokban $\Delta\eta$ nem mutat minimumot, hanem kevés vizet tartalmazó oldószerlegyekben alig tér el a KCl-oldatoknak megfelelő értékektől. Mintegy 20 mól-% víztartalomtól kezdődően azonban nagyobb mértékben növekszik, de nem éri el a HCl-oldatokban észlelhető értéket. Ez meg egyezésben van azzal, hogy tiszta metanolban és kevés vizet tartalmazó elegyekben a OH^- -ion csupán hidrodinamikai vándorlás útján vezet az elektromosságot, a protonátmenet csak nagyobb víztartalmú oldatokban kezd hatékonyá válni. Kis metanol-tartalmú oldószerlegyekben KOH-oldatokban is maximumon megy át $\Delta\eta$, ez azonban igen lapos és valamivel kisebb metanol-tartalomnál van, mint HCl-oldatokban.

A HCl- és KOH-oldatok ezen eltérő sajátosságainak okaiba némi betekintést ad Conway, Bockris és Linton⁴ elmélete. Eszerint a „hidrogénionok” és hidroxilionok protonátmenet útján való áramvezetésében egyaránt a környező oldószermolekuláknak a következő átmenet számára kedvező elfordulása a sebességmeghatározó. A $H_3O^+ - H_2O$ esetben az elfordulást előidéző erő egyrészt az ionnak az oldószert dipólus-molekuláira kifejtett hatása, másrészt az előző protonátmenet folytán egymással szembekerült két OH-kötés taszítása. Az elméleti számítások szerint tiszta vízben ez utóbbiból adódik az elfordulást előidéző összes erő $\frac{3}{4}$ része. Az OH^- -ionnal kapcsolatos protonátmenetnél viszont nem kerül szembe két OH-kötés, az elfordulást előidéző erő tehát csak a OH^- -ionoknak az oldószert dipólus-molekuláira gyakorolt hatása. Mivel az elmélet szerint vízben a mozgékonyságok a hatóerők négyzetgyökével arányosak, várható hogy az OH^- -ion protonátmenettől származó mozgékony-sága

$$\sqrt{\frac{1}{4}} = \frac{1}{2}\text{-szerese a „hidrogénion”-énak.}$$

Ebből a szempontból vizsgálva a $\Delta\eta$ szorzat változását, arra a következtetésre kell jutnunk, hogy a HCl-oldatokban fellépő éles maximum főleg az OH-kötések szemben-állásával kapcsolatos erőttől származik, a KOH-oldatokban észlelhető lapos maximum pedig az ion — dipólus hatásra vezethető vissza.

Ha elfogadjuk azt a nézetet, hogy a „hidrogénion” és hidroxilion protonátmenet okozta mozgékony-ságának nagyságviszonya a fentiek értelmében



7. ábra

A H^+ - és OH^- -ion extravezetőképessége viszonyának változása a víztartalommal 5 és 25 °C-on HCl és KOH különböző víztartalmú metanolos 0,01 n oldatában

attól függ, hogy milyen viszonyban van a szemben álló OH kötések taszítóereje az ionoknak az oldószer-dipólusokra kifejlesztett erejével, akkor a mozgékonyaságok változásából következtethetünk ezen erők változására. Mivel a „hidrogénion” protonátmenet okozta vezetőképességét közelítőleg a $\Lambda_{\text{HCl}} - \Lambda_{\text{KCl}}$ különbség, a hidroxilionét a $\Lambda_{\text{KOH}} - \Lambda_{\text{KCl}}$ különbség adja meg, e két erő viszonyáról a $\frac{\Lambda_{\text{KOH}} - \Lambda_{\text{KCl}}}{\Lambda_{\text{HCl}} - \Lambda_{\text{KCl}}}$ hányados tájékoztat, melynek függését

az oldószer összetételétől a 7. ábra mutatja. Tiszta vízben e hányados 25°C -on 0,44, közelítő meg-egyezésben Conway, Bockris és Linton elméleti számításával. 5°C -on e hányados csak valamivel kisebb: 0,42. A metanoltartalom függvényeként az extravezetőképességek fenti viszonya két minimumon (egy élesebben $86\text{ mól}\%$ és egy laposabban $30\text{--}40\text{ mól}\%$ víztartalomnál és két maximumon ($65\text{--}70$ és $10\text{ mól}\%$ víztartalomnál) látszik átmenni. Meg kell azonban jegyezni, hogy a kis víztartalmú oldatokra vonatkozó hányados értéke nemcsak kísérletileg bizonytalan (mivel nagy számok kis különbségéből vannak számítva), hanem elvileg sem irányadó. Kis víztartalmú oldatokban ugyanis a OH⁻-ionokkal kapcsolatban nem jön létre számottevő mértékben protonátmenet útján való vezetés, s ezért a szóban levő hányados nem ad betekintést az erőviszonyokba. — Az extravezetőképességek hányadosának alakulásából nagy víztartalmú oldatokban arra lehet következtetni, hogy az ionoknak az oldószer dipólusaira gyakorolt hatása az OH-ionok egymásra kifejlesztett hatásához viszonyítva csökken a metanol hozzáadására, s a $86\text{ mól}\%$ táján észlelhető minimum a metanol és víz között létrejövő asszociátum rovására írható.

Kísérleteink fent tárgyalt eredményei nem állanak ellentétben Conway, Bockris és Linton elméletével, azonban még nem elégségesek a protonátmenet mechanizmusának — különösen pedig a sebességmeghatározó lépés természetének — tisztázására. Folyamatban levő további kísérleteinkkel, más alkoholok vízzel való elegyeiben uralkodó viszonyokon kívül, nem ionizáló oldószereknek vízzel alkotott elegyeiben kívánjuk vizsgálni a protonátmenet útján való vezetés kialakulását, továbbá közelebről tanulmányozzuk a hőmérséklet hatását, figyelemmel a víz szerkezetének hőmérsékletváltozás hatására bekövetkező átalakulására.

Összefoglalás

Metanol—víz elegyekben oldott $0,01\text{ n}$ HCl-oldatok moláris vezetőképességének mint a víztartalom függvényének minimuma 5°C -on $20\text{ mól}\%$, 25°C -on $12\text{ mól}\%$ víztartalmú oldatban (1. ábra). van. E minimális vezetőképesség gyakorlatilag a H_3O^+ -ionok hidrodinamikai vándorlásának felel meg. A metanoltartalom növekedtével a CH_3OH_2^+ -, a víztartalom növekedtével a H_3O^+ -ionok útján való protonátmenet növeli a vezetőképességet. A KOH- és KCl-oldatokban $40\text{--}60\text{ mól}\%$ víztartalomnál van a vezetőképességnek lapos minimuma, ami a viszkozitás maximumával van összefüggésben.

A OH⁻-ionok mintegy $25\text{ mól}\%$ víztartalomig hidrodinamikai vándorlással vezetik az áramot, a víztartalom további növekedésével fokozatosan előtérbe lép a protonátmenet.

A vezetőképesség hőmérsékleti koefficiense mindhárom vizsgált elektrolit oldatában növekszik a víztartalommal $80\text{--}90\text{ mól}\%$ -ig (3. ábra), azon túl csökken.

A „hidrogénion” és hidroxilion extravezetőképességének (vagyis a $\Lambda_{e, \text{H}^+} = \Lambda_{\text{HCl}} - \Lambda_{\text{KCl}}$, illetve $\Lambda_{e, \text{OH}^-} = \Lambda_{\text{KOH}} - \Lambda_{\text{KCl}}$ különbségnek) a hőmérsékleti koefficiense (3. ábra) általában nagyobb, mint a teljes vezetőképességé. Előbbi mintegy $10\text{--}80\text{ mól}\%$ vízkoncentráció-intervallumban kevésbé függ a víztartalomtól, ennél kisebb és nagyobb víztartalommal csökken. A hidroxilion extravezetőképességének hőmérsékleti koefficiense mintegy $75\text{ mól}\%$ víztartalmú oldatban mutat maximumot.

Metanol—víz elegyekben $0,01\text{ n}$ HCl-, KOH- és KCl-oldatok viszkozitása 5 és 25°C -on közelítőleg egyenlő egymással (4. ábra). A viszkozitás hőmérsékleti koefficiense széles intervallumban közelítőleg lineárisan változik a víztartalommal (5. ábra), kis víz-, illetve metanoltartalmú oldatokban azonban rohamosan csökken.

A vezetőképesség aktiválási energiájának hozzávetőleges értéke (6. ábra) a tiszta metanolnak megfelelő mintegy $2,3\text{ Kkal/mol}$ értékről egyenesen nő HCl-oldatban $4,6$ -ig KOH-oldatban $5,1$ -ig, KCl-oldatban $4,6$ -ig, mely értékeket $75\text{--}85\text{ mól}\%$ víztartalomnál érik el, majd újra csökken az aktiválási energia. Hasonlóan változik a viszkozitás aktiválási energiája $2,2\text{--}5,8\text{ Kkal/mol}$ értékig $85\text{ mól}\%$ víztartalmú oldatokban, majd újra csökken. — A „hidrogénion” extravezetőképességének aktiválási energiája $30\text{--}80\text{ mól}\%$ víztartalomig közelítőleg független a víztartalomtól, azon túl csökken. A hidroxilion extravezetőképességének aktiválási energiája nagyobb, s $65\text{ mól}\%$ víztartalomnál maximuma van (mintegy $6,4\text{ Kkal/mol}$)

A $\Delta\eta$ szorzatnak HCl-oldatban mintegy $6\text{ mól}\%$ víztartalomnál minimuma s $92\text{ mól}\%$ -nál maximuma van. KOH- és KCl-oldatokban $\Delta\eta$ általában monoton változik a víztartalommal, csupán nagy víztartalomnál mutatkozik igen lapos maximum (4. ábra). A hőmérséklet, 5 és 25°C között, mintegy $15\text{ mól}\%$ víztartalomig gyakorlatilag nincs hatással $\Delta\eta$ értékére, a víztartalom további növekedtével az 5°C -nak megfelelő érték fokozatosan nagyobbá válik. a 25°C -on mérthez képest (4. ábra). A különbség főleg HCl-oldatokban nagy.

A kísérletek arra engednek következtetni, hogy az ionok elektromos erőtere a vizsgált oldatokban a metanol szerkezetére nincsen a vizsgált szempontból számottevő hatással, a víz szerkezetét fellazító hatás viszont annál nagyobb, minél nagyobb a víztartalom.

A „hidrogénion” és hidroxilion extravezetőképességének hányadosából arra lehet következtetni, hogy tiszta vizes oldatokhoz metanolt adva, az ionoknak az oldószer dipólus-molekuláira gyakorolt hatása csökken a szembenálló OH-kötések egymásra kifejlesztett taszító hatásához képest.

Über den Wanderungsmechanismus der Wasserstoff- und Hydroxylionen I. Leitfähigkeit von Salzsäure, Kaliumhydroxyd und Kaliumchlorid und deren Viskosität in Methanol-Wassergemischen bei 5° und 25° C. T. Erdey-Grúz, E. Kugler und A. Reich

Die molaren Leitfähigkeiten der 0,01 n HCl-Lösungen in Methanol-Wassergemischen weisen in Abhängigkeit vom Wassergehalt ein Minimum auf. Dieses Minimum liegt bei einer Temperatur von 5° C bei einem Wassergehalt von 20 Mol%, bei einer Temperatur von 25° C bei einem Wassergehalt von 12 Mol%. (Siehe Abb. 1.) Diese minimale Leitfähigkeit entspricht praktisch der hydrodynamischen Wanderung der Hydroxoniumionen. Bei einer Zunahme des Methanolgehaltes wird die Leitfähigkeit durch den Protonenübergang von den CH_3OH_2^+ -Ionen, bei der Zunahme des Wassergehaltes durch den Protonenübergang von den H_3O^+ -Ionen erhöht. Bei KOH- und KCl-Lösungen liegt das flache Minimum der Leitfähigkeit bei einem Wassergehalt von etwa 40–60 Mol%, dieses steht mit dem Maximum der Viskosität im Zusammenhang.

Die OH^- -Ionen leiten den Strom bis zu einem Wassergehalt von etwa 25 Mol% durch hydrodynamische Wanderung, wobei bei weiterer Zunahme des Wassergehaltes der Protonenübergang graduell in den Vordergrund tritt.

Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit nimmt in den Lösungen aller drei untersuchten Elektrolyte mit dem Wassergehalt bis zu etwa 80–90 Mol% zu (siehe Abb. 3), darüber hinaus jedoch ab.

Der Temperaturkoeffizient der Extraleitfähigkeiten des „Wasserstoffions“ und Hydroxylions (d. h. der Differenzen von $\Lambda_{\text{e, H}^+} = \Lambda_{\text{HCl}} - \Lambda_{\text{KCl}}$ bzw. $\Lambda_{\text{e, OH}^-} = \Lambda_{\text{KOH}} - \Lambda_{\text{KCl}}$) liegt im allgemeinen höher als der der totalen Leitfähigkeit (siehe Abb. 3). In dem Intervall von etwa 10–80% Wassergehalt ist ersterer von den Wassergehalt annähernd unabhängig, während er bei niedrigeren oder höheren Wassergehalten abnimmt. Der Temperaturkoeffizient der Extraleitfähigkeit des Hydroxylions weist bei einem Wassergehalt von etwa 75 Mol% ein Maximum auf.

Die Viskositäten der 0,01 n Lösungen von HCl, KOH und KCl in Methanol-Wassergemischen sind bei Temperaturen von 5° und 25° C einander annähernd gleich (siehe Abb. 4). Der Temperaturkoeffizient der Viskosität ändert sich mit dem Wassergehalt in einem breiten Intervall annähernd linear (siehe Abb. 5), während er in Lösungen geringen Wasser- bzw. Methanolgehaltes rapid abnimmt.

Der approximative Wert der Aktivierungsenergie der Leitfähigkeit (siehe Abb. 6) nimmt von dem, dem reinen Methanol entsprechenden Wert von 2,3 kcal/Mol gleichmässig zu und zwar in den HCl-Lösungen bis zu 4,6, in KOH-Lösungen bis zu 5,1 und in KCl-Lösungen bis zu 4,6 kcal/Mol. Diese Werte werden bei einem Wassergehalt von etwa 75–85 Mol% erreicht, während über diesem Wassergehalt die Aktivierungsenergie wieder abnimmt. In einer ähnlichen Weise ändert sich die Aktivierungsenergie der Viskosität von 2,2 bis zu einem Werte von 5,8 kcal/Mol in 85 Mol% wassergehaltigen Lösungen, um darüber hinaus wieder abzunehmen. Die Aktivierungsenergie der Extraleitfähigkeit des „Wasserstoffions“ ist in einem Intervall von 30–80 Mol% Wassergehalt von diesem annähernd unabhängig, während sie darüber hinaus abnimmt. Die Aktivierungsenergie der Extraleitfähigkeit des Hydroxylions ist grösser, und weist bei einem Wassergehalt von 65 Mol% ein Maximum auf (ungefähr 6,4 kcal/Mol).

Das Produkt $\Lambda\eta$ weist in HCl-Lösungen bei einem Wassergehalt von 6 Mol% ein Minimum und bei einem Wassergehalt von 92 Mol% ein Maximum auf. In den KOH- und KCl-Lösungen ändert sich das Produkt $\Lambda\eta$ in allgemeinen monoton mit dem Wassergehalt, und erst bei einem hohen Wassergehalt kann ein äusserst flaches Maximum beobachtet werden (siehe Abb. 4). Bis zu einem Wassergehalt von etwa 15 Mol% und in einem Temperaturintervall von 5°–25° C wird der Wert des Produktes $\Lambda\eta$ von der Temperatur praktisch nicht beeinflusst, während bei weiterer Zunahme des Wassergehaltes der dem 5° C entsprechende Wert im Vergleich mit dem bei 25° C gemessenen Wert graduell zunimmt. (Siehe Abb. 4.) Die Differenz zeigt besonders in den HCl-Lösungen hohe Werte.

Die Versuche zeugen dafür, dass das elektrische Kraftfeld der Ionen in den untersuchten Lösungen auf die Struktur des Methanols keinen wesentlichen Einfluss ausübt, während die, die Struktur des Wassers auflockernde Wirkung um so stärker wird, je höher der Wassergehalt ist.

Aus dem Quotienten der Extraleitfähigkeiten des »Wasserstoffions« und Hydroxylions kann gefolgert werden, dass beim Versetzen der reinen wässrigen Lösungen mit Methanol die Wirkung der Ionen auf die Dipolmoleküle des Lösungsmittels, im Vergleich mit der Stosswirkung der einander gegenüberstehenden OH-Bindungen, abnimmt.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1957. I. 10.