

Magy. Kir Ferenc József-Tudományegyetem Általános és Szervetlen  
Vegyteni Intézete Szeged.

Igazgató: Dr. KISS ÁRPÁD egyetemi tanár.

## A kinetikai sóhatás rendellenességei.

Írta: LICHTNECKERT ERZSÉBET.

### Bevezetés.

Oldatokban lejátszódó ionreactiók quantitativ leírása az utóbbi időben Brönsted (1) és Bjerrum (2) megfontolásai alapján lehetséges. Nemcsak ionreactiók mechanizmusát, hanem a katalyticus hatásokat, de főleg neutrális sóknak a reactiosebességre gyakorolt hatását sikerült a Brönsted-féle elmélet alapján megmagyarázni.

Brönsted szerint (1) egy bimolekuláris ionreactio sebeségét a:

$$dc/dt = k c_A c_B f_A f_B / f_{AB} = k c_A c_B F \dots \dots \dots 1.$$

egyenlet adja meg, ahol  $k$  a Brönsted-féle reactiosebességi állandó,  $c_A$  és  $c_B$  az A, ill. B ionok concentratioja,  $f_A$   $f_B$  illetőleg  $f_{AB}$  pedig az A és B ionok, illetőleg az AB criticus complex aktivitási tényezője.

Brönsted egyenlete a reactiosebesség classicus egyenletétől:

$$dc/dt = k c_A c_B \dots \dots \dots 2.$$

a kineticus aktivitási tényezőben:

$$f_A f_B / f_{AB} = F \dots \dots \dots 3.$$

különbözik.

A Debye-Hückel (3) féle elmélet értelmében híg oldatokban:

$$-\log f = A n^2 \sqrt{\mu} \dots \dots \dots 4.$$

ahol  $n$  az ion töltésszáma,  $\mu$  az ionerősség Lewis és Randall (4) szerint,  $A$  pedig egy számfactor.

Az 1. és 4. sz. egyenlet alapján:

$$\log k = \log h + z_A z_B B \sqrt{\mu} \dots \dots \dots 5.$$

ahol  $h$  a Brönsted-féle állandó, azaz a reactiosebességi állandó

értéke nulla ionerősség mellett, B egy szám,  $z_A$  és  $z_B$  a reagáló ionoknak előjellel vett töltésszáma, k pedig a reactiosebességi állandó  $\mu$  ionerősség mellett.

Az 5. sz. egyenlet megadja a neutrális sóhatás előjelét és nagyságát. Ha  $z_A$  és  $z_B$  előjele azonos, a második tag pozitív és k értéke az ionerősség növelésével nő. Ez esetben pozitív sóhatásról beszélünk. Ha a reagáló ionok töltése ellenkező előjelű, a  $z_A z_B$  szorzat negatív, tehát a reactiosebességi állandó értéke az ionerősség növelésével csökken. Ez a negatív sóhatás. Mindkét esetben a változás nagyságát, mint az ionerősség függvényét quantitative megadja az 5. sz. egyenlet.

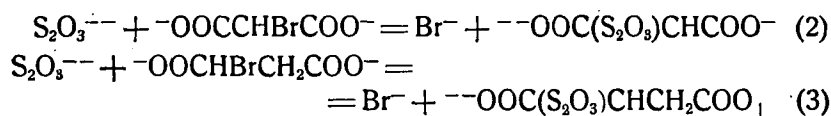
Az eddigi vizsgálatok szerint, főleg híg oldatokban, igen jó megegyezés van a talált és számított k értékek között. (5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16). Töményebb oldatoknál mutatkozó eltérések részben a Debye-Hückel-féle egyenlet érvénytelenségére, részben egyes ionok specificus hatására vezethetők vissza (5, 6, 17, 18, 19, 20, 21).

La Mer és Fessenden (19) szerint a monobromacetat és thiosulfat ion reakciójánál:



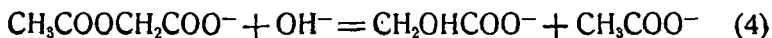
csak K és Na ionok jelenlétében érvényes a Brönsted-féle összefüggés, míg két-, (Ca, Mg, Ba) de főleg háromvegyértékű (La) ionok esetén igen nagy eltérés észlelhető a talált és számított k értékek között. Ezenkívül a különböző kétvegyértékű ionok hatása is lényegesen eltér. Neutrális sók hatása egészen híg oldatokban sem követi a Brönsted-féle egyenletet.

Hasonló eltéréseket észleltek Bedford, Mason és Morrell (22) brommalonsav és thiosulfat, továbbá bromborostyánkősav és thiosulfát ionok reakciója esetén:



Acetyloxysavak lúgos elszappanosítását a Brönsted-féle elmélet szempontjából híg oldatokban Na ionok jelenlétében először La Mer és Greenspan (23) tanulmányozták. Szerintük még híg oldatokban sem érvényes az 5. sz. egyenlet. Kilpatrick (24) La Mer és Greenspan eredményeit a Debye-Hückel-féle bővített egyenlettel átszámolva, jó megegyezést kapott.

Kiss és Kukai (25) az acetylgykolsav lúgos elszappanosítását tették beható vizsgálat tárgyává.

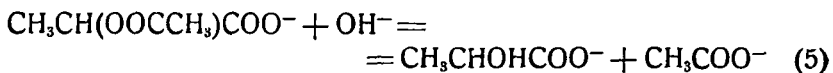


eredményeik szerint az egyértékű Li, Na és K ionok jelenlétében  $\mu = 0.03$ -ig a Brönsted-Debye-Hückel-féle egyenlet érvényes. A nagyobb ionerősségnél fellépő eltérések eltűnnek, ha a Brönsted-Debye-Hückel-féle bővített egyenlettel számolunk. De még  $\mu = 0.0014$  esetén is Li, K és Na specifikusan befolyásolják a reactiót. Ha Ba, Ca, Sr ionok vannak jelen, a Brönsted-Debye-Hückel-féle egyenlet teljesen felmondja a szolgálatot. Szerintük a specifikus ionhatás miatt a Brönsted-Debye-Hückel-féle egyenletet nem lehet alkalmazni olyan oldatokra, amelyek különböző kationokat tartalmaznak.

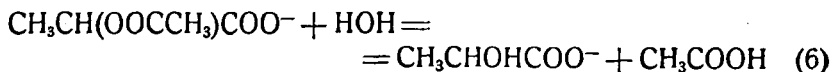
Ezekből a vizsgálatokból az látszik, hogy a Brönsted-féle egyenlet nagyméretű ionok reactionnál mondja fel a szolgálatot. Felmerült az a gondolat, hogy a ható ionok térbeli elrendeződéséből ered a zavaró hatás. Az eltérések okának megvilágításához szükségesnek látszik a vizsgálatoknak hasonló szerkezetű ionok reactionra való kiterjesztése. Ecélből az  $\alpha$ -acetoxypropionsav lúgos elszappanosításánál fellépő neutrális sóhatást tanulmányoztam oly híg oldatokban, amelyekre vonatkozólag a Debye-Hückel-féle közelítő egyenlet felhasználható.

### A reactio mechanizmusa.

Az  $\alpha$ -acetoxypropionsav lúgos elszappanosítása:

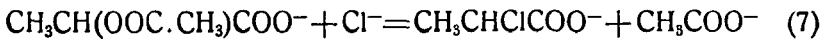


Kiss és Kukai (26) szerint tisztán bimolecularisan lefolyó reactio. Szerintük az  $\alpha$ -acetoxypropionsavnak vízmolekulákkal történő elszappanosítása:



olyan lassan folyik le, hogy az általuk használt concentratiokban és hőmérsékleten, amely kísérleti viszonyok mellett én is dolgoztam, ez a folyamat az (5.) sz. reactiót nem befolyásolja. Neutrális sók hozzáadása, ill. különböző ionok jelenléte

a reactio mechanizmusát nem befolyásolja. Töményebb chlorid-oldatokban a reactiosebességi állandó a reactio előrehaladásával csökken. Ezt chlorpropionat képződésével magyarázzák:



Az  $\alpha$ -acetoxypropionsavat Bertram és Anschütz (27) előírása szerint készítettem. A friss tejsavat egy hétig vacuum exsiccatorban tartottam  $\text{CaCl}_2$  fölött és ekkor végeztem az acetylezést acetylchloriddal. A keletkezett nyersterméket 4 mm Hg nyomás mellett többször átdesztilláltam. Az analysisek tanúsága szerint az anyag 97—98%-os volt. A kísérleteimhez használt acetylglycolsavat Varga J. készítette.

A használt lúgok és sók Merck és Schering-Kahlbaum-féle pro anal. és puriss. készítmények voltak, amelyek tisztaságáról meggyőződtem. Minden oldat készítéséhez lúgos permangatról kétszer átdestillált, kiforralt vizet használtam.

Összes kísérleteimnél az  $\alpha$ -acetoxypropionat és a hydroxyl ionok concentratioja aequivalens volt. Az elegy készítésekor a lemért  $\alpha$ -acetoxypropionsavból készített oldatot pontosan megtitráltam a kísérlethez használandó lúgoldattal és a fogyasztott mennyiséggel egyenlő további lúgoldat hozzákeverésével indítottam meg a reactiót. Kísérleteimet  $25 \pm 0.03^\circ \text{C}$  hőmérsékleten végeztem. A nulla időt az első próba kivételétől számítottam. A reactió edény kétfuratú gummidugóval ellátott jénai üveglombik volt. Egyik furatába natronmeszes csövet helyeztem, a másik szolgált a próbák kivételére. Ezt a nyílást kísérlet közben elzárva tartottam.

### A kísérleti adatok kiszámítása.

A reactiosebességi állandó értékét a

$$k = x/t(a-x)a \quad . . . . . 6.$$

egyenlet alapján számítottam ki, ahol  $k$  a reactiosebességi állandó,  $t$  az első próba kivételétől számított idő percekben,  $a$  az  $\alpha$ -acetoxypropionsav moláris kezdeti concentratioja,  $x$  pedig a  $t$  idő alatt átalakult anyag mennyisége. Mivel az első próba titrálási adata hibás lehet, nemcsak az első, hanem a második próba titerét véve kezdeti concentratióknak, kiszámí-

tottam az állandókat és az így kapott állandók középértékét fogadtam el.

A  $h$  értékeit az 5 sz. egyenlet alapján számoltam ki. A vizsgált reactionál  $z_A = z_B = -1$ , tehát  $z_A z_B = 1$ .  $B$  értékét

$$B = 2 \cdot 1,803 \cdot 10^6 / (D T)^{3/2} \quad . . . . . 7.$$

egyenlet adja meg, ahol  $D$  a közeg dielektromos állandója,  $T$  az absolut hőmérséklet. A víz dielektromos állandója  $25^\circ \text{C}$ -on,  $D = 81,82$ ,  $T = 298$ , így  $B = 0,964$ . Ennek alapján az 5 sz. egyenlet

$$\log k = \log h + 0,964 \sqrt{\mu} \quad . . . . . 8.$$

alakot veszi fel.

Az ionerősséget ( $\mu$ ) Lewis és Randall szerint (4)

$$\mu = 1/2 \sum c z^2 \quad . . . . . 9.$$

egyenlet alapján számítottam ki, ahol  $c$  az egyes ionok concentratioja,  $z$  pedig azok vegyértéke.

### Kísérleti eredmények.

A tulajdonképpeni kísérletek megkezdése előtt meggyőződtem arról, hogy a különböző neutralis sók jelenlétében a reactio mechanizmusa nem változik. Ezt bizonyítják az 1 sz. táblázatban példaképpen közölt kísérletek.

1. sz. táblázat.

t perc	a-x	k	t perc	a-x	k
a = b = 0,0200 mol, Na			a = b = 0,0015 mol, K		
0	0,01802	—	0	0,00148	—
2	0,01751	0,808	15	0,00146	0,615
17	0,01444	0,809	136	0,44132	0,602
46	0,01081	0,805	186	0,00127	0,601
97	0,0751	0,801	k. é. = 0,604		
k. é. = 0,806			a = b = 0,0150 mol, Ba		
0	0,00319	—	0	0,01430	—
15	0,00311	0,537	4	0,01340	1,18
77	0,00282	0,533	22	0,01049	1,18
188	0,00242	0,530	45	0,00813	1,18
360	0,00198	0,532	81	0,00605	1,18
515	0,00170	0,534	152	0,00401	1,18
609	0,00157	0,531	k. é. = 1,18		
k. é. = 0,533					

## I. sz. táblázat (folytatás).

t perc	a-x	k	t perc	a-x	k
a = b = 0,0100 mol, Ca <sup>++</sup>			a = b = 0,0150 mol, Sr <sup>++</sup>		
0	0,01009	—	0	0,01105	—
5	0,00929	1,71	21	0,00849	1,300
9	0,00873	1,71	65	0,00569	1,311
23	0,00719	1,73	106	0,00436	1,309
36	0,00624	1,70	147	0,00355	1,300
k. é. = 1,71			k. é. = 1,305		

A Brönsted-Debye-Hückel-féle egyenlet érvényességét kétféle módszerrel vizsgálhatjuk.

a) A hatóanyagok azonos relatív concentratioja mellett meghatározzuk a sebességi állandó értékét különböző ionerősség mellett. Azonos előjelű reagáló ionok esetén, mint a jelen reactionál is, csak egyfajta idegen ion van jelen az oldatban. Így tisztán kapjuk ennek az ionnak a reactio sebességére gyakorolt hatását.

b) A hatóanyagok azonos concentratioja mellett különböző neutralis sókat adunk a reactioelegyhez. Amennyiben több idegen ion van jelen, az eredmények értelmezése nehezebb.

## a) Egyetlen idegen ion befolyása a reactio sebességére.

Ezen csoportba tartozó kísérletek eredményei a 2 sz. táblázatban találhatók.

2 sz. táblázat.							
a = b	$\sqrt{\mu}$	k	h	a = b	$\sqrt{\mu}$	k	h
Na <sup>+</sup>				Li <sup>+</sup>			
0,0250	0,2236	0,845	0,505	0,0150	0,1732	0,635	0,426
0,0200	0,2000	0,854	0,537	0,0100	0,1413	0,616	0,445
0,0150	0,1732	0,800	0,537	0,0075	0,1225	0,587	0,443
0,0100	0,1413	0,779	0,563	0,0050	0,1000	0,575	0,457
0,0075	0,1225	0,755	0,569	0,0030	0,0775	0,533	0,446
0,0050	0,1000	0,699	0,555	0,0020	0,0633	0,513	0,443
0,0030	0,0775	0,661	0,553	0,0012	0,0490	0,502	0,448
0,0023	0,0678	0,652	0,558				
0,0020	0,0633	0,641	0,554				
0,0012	0,0490	0,601	0,537				

A kísérleti adatok áttekintésének megkönnyítésére log k értékeit  $\sqrt{\mu}$ -vel szemben felvittem. A Brönsted-Debye-

2. sz. táblázat (folytatás).

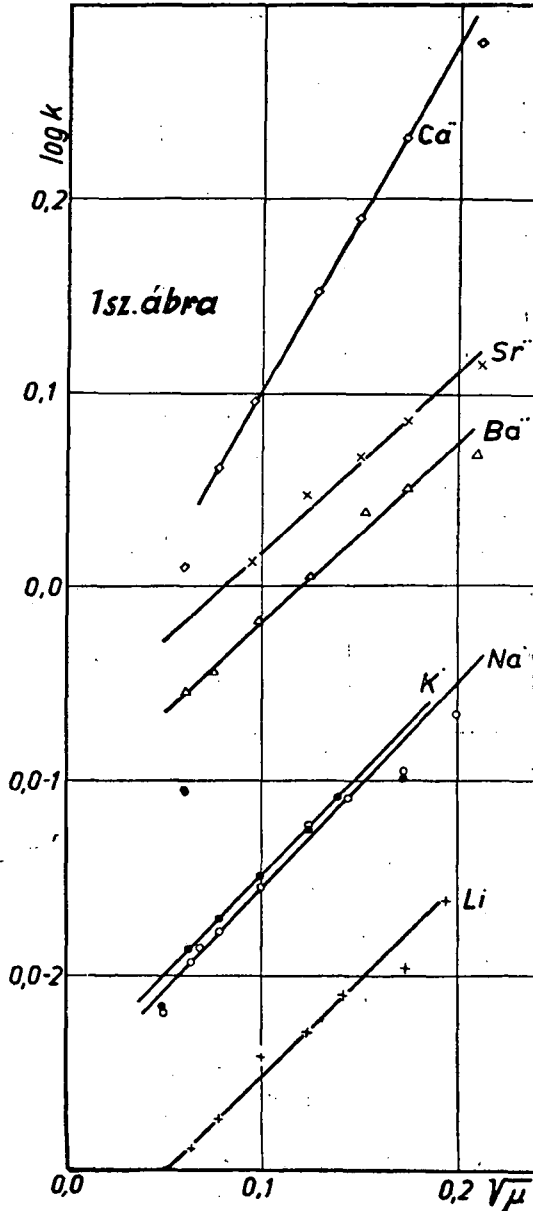
a = b	$\sqrt{\mu}$	k	h	a = b	$\sqrt{\mu}$	k	h
K <sup>+</sup>				Ba <sup>++</sup>			
0,0150	0,1732	0,794	0,533	0,0150	0,2120	1,180	0,724
0,0100	0,1413	0,770	0,556	0,0100	0,1730	1,123	0,753
0,0075	0,1225	0,741	0,559	0,0075	0,1500	1,091	0,772
0,0050	0,1000	0,707	0,562	0,0050	0,1225	1,015	0,766
0,0030	0,0775	0,677	0,566	0,0030	0,0949	0,934	0,767
0,0020	0,0633	0,649	0,561	0,0020	0,0776	0,902	0,754
0,0012	0,0490	0,604	0,540	0,0012	0,0600	0,875	0,762
Sr <sup>++</sup>				Ca <sup>++</sup>			
0,0150	0,2120	1,305	0,801	0,0150	0,2120	1,903	1,17
0,0100	0,1730	1,224	0,822	0,0100	0,1730	1,710	1,15
0,0075	0,1500	1,176	0,833	0,0075	0,1500	1,600	1,13
0,0050	0,1225	1,124	0,848	0,0050	0,1225	1,436	1,08
0,0030	0,0949	1,032	0,829	0,0030	0,0949	1,260	1,01
				0,0020	0,0776	1,194	1,00
				0,0012	0,0600	1,030	0,90

Hückel-féle 5 sz. egyenlet érvényessége esetén k értékeinek bármely ion esetére ugyanazon egyenesre kell esniök. Az egyenes hajlásszöge elméletileg a 8 sz. egyenlet által megadott (0,964) érték. Amint az 1 sz. ábrából látható, a Li, Na, K, Ba és Sr ionok jelenlétében az egyenesek hajlásszöge megfelel a theoreticus értéknek. Ugyanezt bizonyítják a 2 sz. táblázat adatai is, amennyiben h értéke ugyanazon ionra nézve állandó. Ca ion esetén a hajlásszög eltérő, h értéke az ionerősséggel nő. Ez a calcium ionok katalyticus hatásával lenne magyarázható.

Különböző ionok esetén h az elméletitől eltérően, különböző értékű. Így a vizsgált ionoknak individualis hatásuk van a reactio sebességére. Amennyiben k minden ionnál azonos értékű lenne  $\mu = 0$  esetén, úgy a görbéknek az általam mértéknél kisebb concentratiokhoz tartozó része, egy közös pontban futna össze. Így e területen szükségszerűen a theoreticus-tól nagymértékben elütő lenne a görbék lefutása. Sajnos, ilyen kis concentratiok mellett pontos méréseket nem tudtam végezni.

La Mer és Fessenden (19) szerint a monobromacetát és thiosulfát ion reactiojánál K és Na ionok esetén kis concentratiokban a  $\log k - \sqrt{\mu}$  egyenesek hajlásszöge a theoreticus

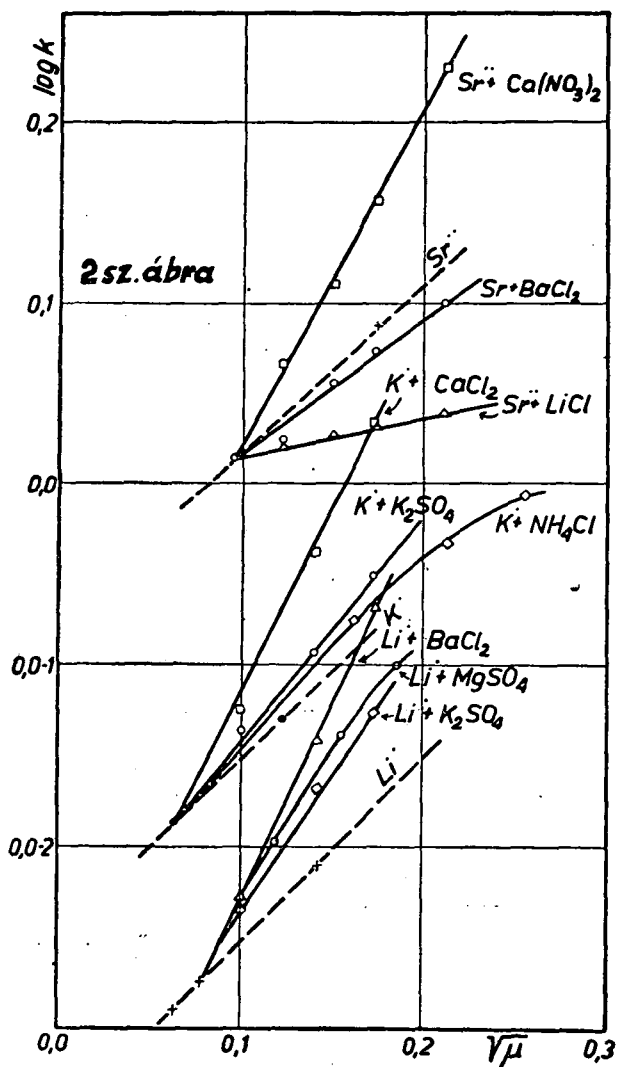
értékeknek megfelelő, míg két- és háromvegyértékű ionok ese-



tében a  $\log k - \sqrt{\mu}$  görbék az előbbi egyenesek fölött helyezkednek el. La Mer és Fessenden K és Na ion esetén kapott

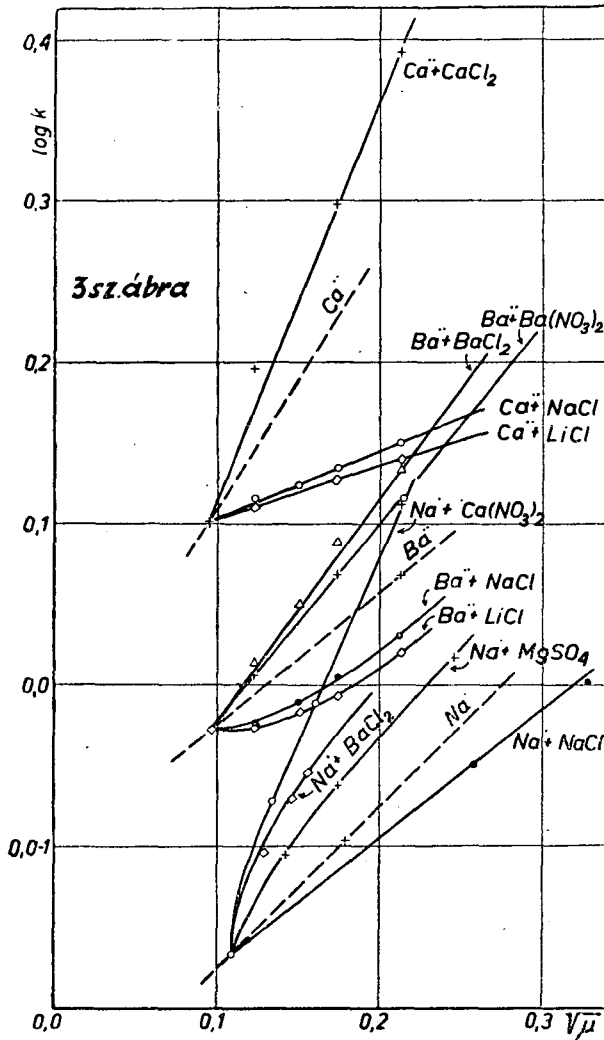


egyeneseket extrapolálták 0 ionerősségre. Feltételezik, hogy innen indul ki a többi ion jelenlétében kapott görbe is, tehát  $h$  értéke azonos lenne.



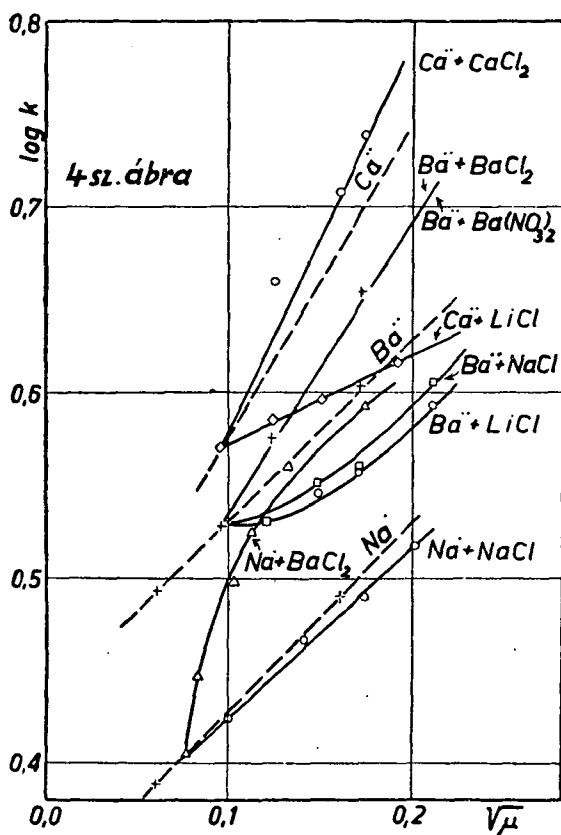
K és Na ionok jelenlétében én is azonos eredményeket kaptam. A Li-ál végzett kísérleteim eredményei azonban nagyon kétségessé teszik az extrapolatio útján nyert  $h$  értékének a helyességét.

Az acetylgycolsav elszappanosításánál Kiss és Kukai (25) azt találták, hogy Li ion jelenlétében a  $k$  értékei alatta maradnak a K és Na ionok jelenlétében nyert értékeknek.



Ha K és Na ionok jelenlétében nyert egyenesek extrapolálása révén kapjuk  $h$  helyes értékét, úgy Li ionok esetén a  $\log k - \sqrt{V_\mu}$  görbe csak úgy indulhat ki e pontból, ha igen kis ionerősségnél  $k$  értéke növekedne az ionerősséggel. Ez azon-

ban éles ellentétben lenne a Brönsted-féle elmélettel. Amennyiben a Li ionokhoz tartozó  $\log k - \sqrt{\mu}$  egyenes extrapolálása révén kaphatjuk a valódi  $h$  értékét, úgy a használnál kisebb koncentraciók mellett, amikor is az egyenlet érvényessége leginkább várható, a K és Na ionok esetén a theoreticustól eltérő lenne az egyenesek hajlásszöge. Nyilvánvaló, hogy nem lehet



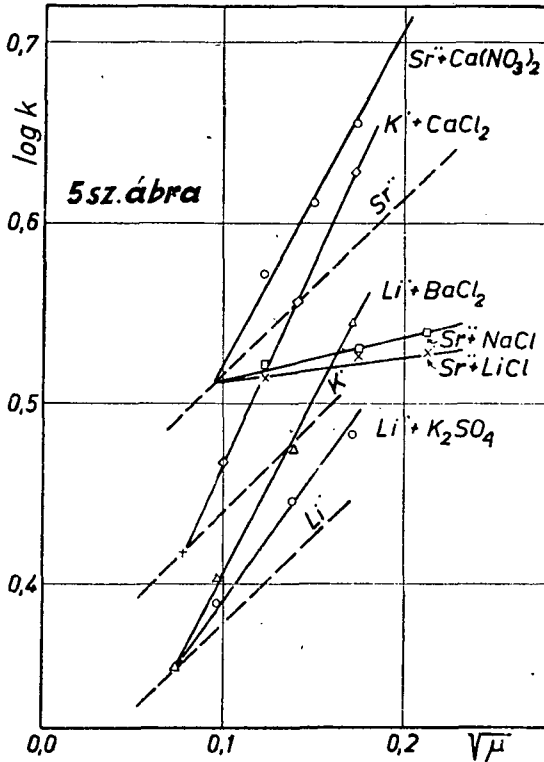
egyik vizsgált ionról sem felvenni, hogy viselkedése pontosan megfelel a Brönsted-féle elméletnek.

Saját kísérleti eredményeimet Kiss és Kukai (25) eredményeivel egybevetve, meglepő az ionhatások hasonlósága. Az egyes ionok esetében nyert egyenesek hajlásszöge az egyenesek relatív elhelyezkedésével azonos. Így a Brönsted-féle elmélettől való eltéréseket okozó zavaró tényezők jelen

vannak úgy az acetylglycolsav, mint az  $\alpha$ -acetoxypropionsav lúgos elszappanosításánál.

b) *Neutralis sók hatása a reactio sebességére.*

Neutralis só hatásának tanulmányozásakor az  $\alpha$ -acetoxypropionsav és hydroxyl ion concentratioja állandó (0.0030



mol) volt. Az ionerősséget a különböző concentratióban a reactioelegyhez hozzáadott neutralis sóval változtattam. Ezeknél a kísérleteknél a sóhatás valamivel bonyolultabb, mert két, sőt három, a reactioban részt nem vevő ion hatása összegeződik. (3 sz. táblázat.) A  $\log k$  és  $\sqrt{\mu}$ -vel megadott görbék a 2 és 3 sz. ábrán láthatók. Összehasonlítás megkönnyítése céljából Kiss és Kukai (25) adatait kiegészítettem néhány méréssel (4 sz. táblázat). A neutralis só hozzáadása nélkül végzett

3 sz. táblázat.

Só	$\sqrt{\mu}$	k	h	Só	$\sqrt{\mu}$	k	h
Li <sup>+</sup> = 0,0060 mol, Só = K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				Na <sup>+</sup> = 0,0060 mol, Só = BaCl <sub>2</sub>			
—	0,0775	0,533	0,4459	—	0,1095	0,682	0,5300
0,00133	0,0999	0,581	0,4616	0,0015	0,1284	0,787	0,5855
0,00466	0,1414	0,679	0,4903	0,0030	0,1449	0,851	0,6096
0,00800	0,1732	0,747	0,5013	0,0040	0,1549	0,883	0,6181
				0,0080	0,1893	0,937	0,6059
Li <sup>+</sup> = 0,0060 mol, Só = BaCl <sub>2</sub>				Na <sup>+</sup> = 0,0060 mol, Só = NaCl			
—	0,0775	0,533	0,4459	—	0,1095	0,682	0,5300
0,00133	0,0968	0,591	0,4729	0,0140	0,1612	0,733	0,5057
0,00466	0,1390	0,721	0,5235	0,0340	0,2144	0,825	0,5035
0,00800	0,1710	0,852	0,5747	0,0540	0,2569	0,895	0,4953
				0,0940	0,3255	1,003	0,4740
Li <sup>+</sup> = 0,0060 mol, Só = MgSO <sub>4</sub>				Na <sup>+</sup> = 0,0060 mol, Só = MgSO <sub>4</sub>			
—	0,0775	0,533	0,4459	—	0,0775	0,682	0,5300
0,00200	0,1183	0,634	0,4828	0,0020	0,1183	0,784	0,5977
0,00450	0,1549	0,725	0,5075	0,0045	0,1549	0,866	0,6063
0,00700	0,1844	0,793	0,5186	0,0070	0,1844	0,939	0,6141
				0,0120	0,2323	1,039	0,6086
K <sup>+</sup> = 0,0060 mol, Só = K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>				Na <sup>+</sup> = 0,0060 mol, Só = Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			
—	0,0775	0,677	0,5638	—	0,1095	0,681	0,5300
0,00133	0,0999	0,728	0,5784	0,0020	0,1342	0,850	0,6240
0,00466	0,1414	0,804	0,5805	0,0045	0,1597	0,974	0,6743
0,00800	0,1732	1,074	0,5959	0,0120	0,2145	1,306	0,7970
				Ca <sup>++</sup> = 0,0030 mol, Só = NaCl			
K <sup>+</sup> = 0,0060 mol, Só = CaCl <sub>2</sub>				—	0,0949	1,260	1,0120
—	0,0775	0,677	0,5638	0,00600	0,1225	1,307	0,9858
0,00133	0,0999	0,749	0,5951	0,01350	0,1500	1,332	0,9430
0,00466	0,1414	0,914	0,6601	0,0210	0,1730	1,362	0,8937
0,00800	0,1732	1,074	0,7208	0,0360	0,2120	1,413	0,8673
				Ca <sup>++</sup> = 0,0030 mol, Só = LiCl			
Ba <sup>++</sup> = 0,0030 mol, Só = LiCl				—	0,0949	1,260	1,0120
—	0,0949	0,937	0,7536	0,0060	0,1225	1,290	0,9762
0,0060	0,1225	0,939	0,7082	0,0135	0,1500	1,304	0,9232
0,0135	0,1500	0,961	0,6803	0,0210	0,1730	1,339	0,8990
0,0210	0,1730	0,982	0,6593	0,0360	0,2120	1,382	0,8482
0,0360	0,2120	1,047	0,6426				
				Ca <sup>++</sup> = 0,0030 mol, Só = CaCl <sub>2</sub>			
Ba <sup>++</sup> = 0,0030 mol, Só NaCl				—	0,0949	1,260	1,012
—	0,0949	0,937	0,7536	0,0020	0,1225	1,568	1,183
0,0060	0,1225	0,944	0,7120	0,0070	0,1730	1,981	1,330
0,0135	0,1500	0,975	0,6903	0,0120	0,2120	2,460	1,510
0,0210	0,1730	1,013	0,6795				
0,0360	0,2120	1,074	0,6592				

4. sz. táblázat (folytatás).

Só	$\sqrt{\mu}$	k	h	Só	$\sqrt{\mu}$	k	h
Ba <sup>++</sup> = 0,0030 mol, Só BaCl <sub>2</sub>				Sr <sup>++</sup> = 0,0030 mol, Só = LiCl			
—	0,0949	0,937	0,7536	—	0,0949	1,032	0,8286
0,0020	0,1225	1,032	0,7783	0,0050	0,1225	1,046	0,7889
0,0045	0,1500	1,120	0,7929	0,0135	0,1500	1,063	0,7525
0,0070	0,1730	1,226	0,8232	0,0210	0,1730	1,074	0,7210
0,0120	0,2120	1,360	0,8347	0,0360	0,2120	1,093	0,6708
Ba <sup>++</sup> = 0,0030 mol, Só Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>				Sr <sup>++</sup> = 0,0030 mol, Só = BaCl <sub>2</sub>			
0,0020	0,1225	1,015	0,7655	—	0,0949	1,032	0,8285
—	0,0949	0,937	0,7536	0,0020	0,1225	1,057	0,7919
0,0070	0,1730	1,166	0,7829	0,0045	0,1500	1,136	0,8042
0,0120	0,2120	1,296	0,7955	0,0070	0,1730	1,185	0,7956
				0,0120	0,2120	1,269	0,7787
				Sr <sup>++</sup> = 0,0030 mol, Só = Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>			
				—	0,0949	1,032	0,8286
				0,0020	0,1225	1,164	0,8789
				0,0045	0,1500	1,288	0,9118
				0,0070	0,1730	1,434	0,9638
				0,0120	0,2120	1,696	1,5410

4 sz. táblázat.

Só	$\sqrt{\mu}$	k	h	Só	$\sqrt{\mu}$	k	h
Li <sup>+</sup> = 0,0060 mol, Só = BaCl <sub>2</sub>				K <sup>+</sup> = 0,0060 mol, Só = CaCl <sub>2</sub>			
—	0,0775	2,27	1,89	—	0,0775	2,63	2,20
0,00133	0,0968	2,53	2,02	0,00133	0,0999	2,93	2,33
0,00465	0,1390	2,99	2,17	0,00466	0,1414	3,57	2,58
0,00800	0,1710	3,50	2,36	0,00800	0,1732	4,24	2,85
Sr <sup>++</sup> = 0,0030 mol, Só = Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>				K <sup>+</sup> = 0,0060 mol, Só = NaCl			
—	0,0949	3,40	2,73	—	0,0775	2,63	2,20
0,0020	0,1225	3,73	2,81	0,0140	0,1410	2,78	2,21
0,0045	0,1500	4,09	2,90	0,0340	0,2000	2,99	1,89
0,0070	0,1730	4,51	3,03	0,0540	0,2450	3,26	1,85
Sr <sup>++</sup> = 0,0030 mol, Só = LiCl				Sr <sup>++</sup> = 0,0030 mol, Só = NaCl			
—	0,0949	3,40	2,73	—	0,0949	3,40	2,73
0,0060	0,1225	3,26	2,46	0,0060	0,1225	3,33	2,05
0,0210	0,1730	3,36	2,26	0,0210	0,1730	3,39	2,28
0,0360	0,2120	3,38	2,08	0,0360	0,2120	3,47	2,13

kísérlettel meggyőződtem arról, hogy reprodukálni tudom-e Kiss és Kukai adatait.

Kiss és Kukaj adatait a 4 és 5 ábra tünteti fel. Ezekbe háromszöggel jelölve berajzoltam a 4 sz. táblázatban foglalt saját mérési eredményeimet is. A 3 és 4 sz. táblázatok és a 2—5 sz. ábrák alapján az acetylglycolsav és az  $\alpha$ -acetoxypionsav lúgos elszappanosítására gyakorolt sóhatás, úgy qualitative, mint quantitative rendkívül hasonló.

Mindkét reactionál a neutralis sóknak kétirányú hatása észlelhető.

1. A Ba ionok jelenlétében nyert adatokból kiderül, hogy a  $\text{BaCl}_2$  és  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  mint neutralis sóval bevitt anion, igen kis mértékben változtatja meg a reactio sebességét. Tehát a neutralis só hatása nagyobb részben a kationoktól származik.

2. Két kation esetén a neutralis sóval bevitt kation igen kis mennyisége egészen egyénileg befolyásolja a reactiosebességi állandó értékét. A Na-al végzett kísérlethez kis mennyiségben kétértékű kation pl.  $\text{Ca}^{++}$  hozzáadása esetén kapott görbe hajlásszöge felülmúlja a  $\text{Ca}^{++}$  görbét. A kétvegyértékű kationok jelenlétében végzett kísérletek esetén Li só hozzáadásakor az elméletinél (1,0) jóval kisebb (0,2,—0,4) hajlásszögű görbéket kapunk. A kinetikai sóhatás ezen rendellenességeinek egyenlőre nehéz lenne a kielégítő magyarázatát megadni.

Mély tisztelettel és hálával mondok köszönetet e helyen is az intézet igazgatójának, Dr. Kiss Árpád egyetemi ny. r. tanár Úrnak, aki állandó szíves útbaigazításaival és tanácsaival munkám sikeres befejezését lehetővé tette.

Szeged, 1940. május hó.

### Zusammenfassung.

Es wurde die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen  $\alpha$ -Azetylpropionat und Hydroxylionen bei 25° C in stark verdünnten Lösungen gemessen. An Hand dieses Versuchsmaterials wurde gezeigt:

In Gegenwart von Li-, Na-, K-, Ba- und Sr-Ionen zwischen den Ionenstärken 0,003 und 0,045 ändert sich entsprechend der Erönsted-Debye-Hückel'schen Gleichung  $\log k$  linear mit der Quadratwurzel der Ionenstärke der Lösung. Die Erönsted'sche Konstante fällt aber wegen der spezifischen

Ionenwirkung bei den einzelnen Kationen verschieden aus. In Gegenwart von Kalziumionen ist die Neigungstangente der  $\log k - \sqrt{\mu}$  Gerade grösser als die theoretisch erwartete.

Die Neutralsalze beeinflussen die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion ganz spezifisch.

Die Neutralsalzwirkung der besprochenen, bzw. der Azetylglycolat und Hydroxylionen-Reaktion weist grosse Ähnlichkeiten auf.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

### Irodalom.

1. J. N. Brönsted: Z. phys. Chem. 102, (1922) 169.
2. N. Bjerrum: Z. phys. Chem. 108, (1924) 82.
3. P. Debye és E. Hückel: Physik. Z. 21, (1920) 178.
4. G. N. Lewis és M. Randall: Journ. Amer. Chem. Soc. 43, (1921) 1112.
- Thermodynamik, 322 (1927). J. Springer.
5. Kiss A: Magyar Chem. Foly. 36, (1930) 49.
6. Kiss Á. és Bossányi I.: Magyar Chem. Foly. 37, (1931) 121.
7. H. F. Launer: Journ. Amer. Chem. Soc. 54, (1932) 2597.
8. Kiss Á és Vass P.: Z. anorg. allg. Chem. 206, (1932) 196.
9. Kiss Á. és Urmánczy A.: Z. anorg. allg. Chem. 213, (1933) 353.
10. A. W. Kappanna és H. W. Patwardhan: Journ. Indian Chem. Soc. 9, (1932) 379.
11. Kiss Á. és Kocsis E. A.: Acta chem. min. phys. Univ. Szegediensis 3, (1933) 50.
12. Kiss Á.: Magyar Chem. Foly. 39, (1933) 162.
13. Kiss Á. és Bossányi I.: Rec. Trav. Chim. Pays—Bas 53, (1934) 903
14. Kiss Á. és Bossányi I.: Acta chem. min. phys. Univ. Szegediensis 1, (1929) 59.
18. Kiss Á.: Z. anorg. allg. Chem. 198, (1931) 102.
19. V. K. La Mer és R. W. Fessenden: Journ. Amer. Chem. Soc. 54 (1932) 2351.
20. Kiss Á.: Z. phys. Chem. 167, (1934) 354.
21. L. Smith és B. Olin: Z. phys. Chem. (A) 177, (1936) 131.
22. M. H. Bedford, R. B. Mason és C. E. Morell: Journ. Amer. Chem. Soc. 56, (1934) 208.
23. V. K. La Mer és J. Greenspan: Journ. Amer. Chem. Soc. 56, (1934) 1492.
24. M. Kilpatrick: Journ. Amer. Chem. Soc. 56, (1934) 2326.
25. Kiss Á. és Kukai R.: Rec. Trav. Chim. Pays—Bas. 54, (1937) 337.
26. Kiss Á. és Kukai R.: Acta Chem. min. phys. Univ. Szegediensis 5, (1936) 17.
27. B. Bertram és W. Anschütz.: Ber. deutsch. chem. Ges. 36, (1903) 466.