

INTERFEROMETRICKÉ SLEDOVANIE ZÁVISLOSTI INDEXU LOMU ROZTOKOV ALKALICKÝCH CHLORIDOV OD TEPLoty

E. PLŠKO, V. HOLBA

Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied v Bratislave
Katedra anorganickej a fyzikálnej chémie Prírodovedeckej fakulty
Univerzity Komenského v Bratislave

Teplotná závislosť indexu lomu je funkciou tepelnej rozťažnosti [1], ktorá vo vodných roztokoch súvisí s hydrataciou rozpustených iónov. Na základe teoretických úvah je možné predpokladať, že čím sú hydratujúce molekuly vody pevnejšie viazané na centrálny ión, tým menej sa bude hydratacia v danom roztoku meniť s teplotou, čo má za následok pomerne malé zmeny špecifického objemu a tým aj indexu lomu sledovaného roztoku v závislosti od teploty.

Interferenčná refraktometria umožňuje rýchle a pomerne presné meranie závislosti indexu lomu od teploty [2], čo sme využili na sledovanie roztokov chloridov alkalických kovov.

Na základe získaného experimentálneho materiálu bolo možné urobiť závery týkajúce sa predpokladu vysloveného na začiatku tejto práce.

Experimentálna časť

Na prípravu vodných roztokov sme použili chemikálie čistoty p. a. s výnimkou chloridu cézneho, ktorý bol čistoty pss. Chlorid rubídny sa pripravil z RbJ (p. a.) viacnásobným odkúrením s koncentrovanou kyselinou solnou; vzniknutý produkt sa prekryštaloval z vodného roztoku.

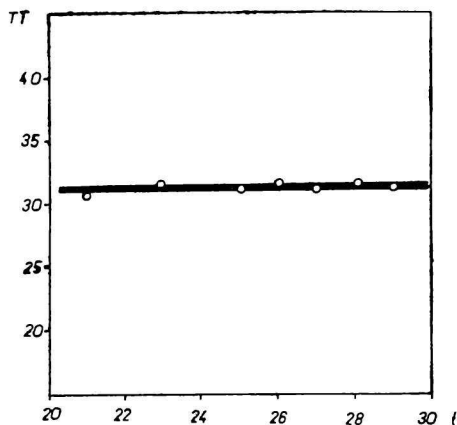
Roztoky o koncentrácii 0,1 M sa pripravili rozpustením naváženeho množstva príslušnej soli a doplnením na potrebný objem vodou. V prípade LiCl, ktorého preparát môže obsahovať premenné množstvo hygroskopickéj vody, zistila sa koncentrácia chloridov v roztoku gravimetricky a na základe výsledkov analýzy sa roztok upravil tak, aby mal požadovanú koncentráciu 0,1 M.

Rozdiely indexov lomu roztokov sa merali laboratórnym interferometrom podľa Habera a Löweho (fa C. Zeiss VEB). Ako porovnávacie prostredie sa použila destilovaná voda. Všetky merania sa urobili v kvete o hrúbke 2,0098 cm. Na rozdiel od dosiaľ používaného spôsobu temperácie [2] sa použilo bežné experimentálne usporiadanie. Zmena teplôt v uvažovanom rozmedzí sa dosiahla pomalým voľným chladením temperačnej nádoby zahriatej na 30 °C. Počas celého procesu sa voda v temperačnej nádobe intenzívne miešala, aby sa odstránili prípadné gradienty teploty spôsobujúce deformáciu

interferenčného obrazca. Meranie sa vykonalo vždy pri dosiahnutí požadovanej teploty. Zmena teploty za dobu potrebnú na nastavenie kompenzácie bola v dôsledku pomalého priebehu voľného chladnutia nepozorovateľná. Teplota sa dala odčítať s presnosťou na

0,05 °C. Prístroj bol ociačovný pri vlnovej dĺžke Hg 546,1 m μ . Každá udaná hodnota je aritmetickým priemerom z troch meraní.

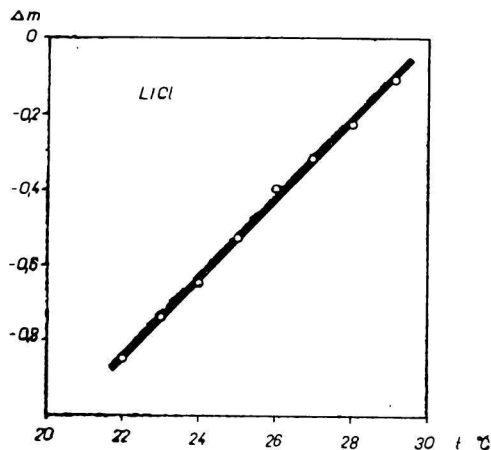
Vplyv prípadnej zmeny teploty kompenzačnej časti prístroja pri voľnom chladnutí sa sledoval tým spôsobom, že sa obidve kyvety naplnili destilovanou vodou. Ako vidieť na obr. 1, údaj interferometra (TT) v používanom rozmedzí teplôt nezávisí od teploty. Táto okolnosť umožňuje meranie závislosti rozdielov indexu lomu od teploty metódou voľného chladnutia.



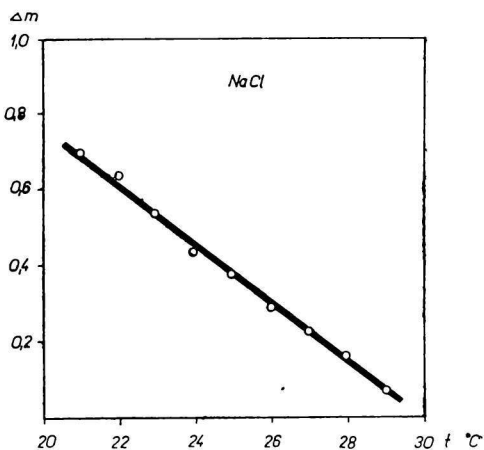
Obr. 1. Závislosť údajov prístroja od teploty pre prípad, keď sú obidve kyvety naplnené vodou.

Uvedeným spôsobom sa merala závislosť rozdielu indexu lomu od teploty vzhľadom na destilovanú vodu pri 0,1 M vodných roztokoch LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl a NH₄Cl.

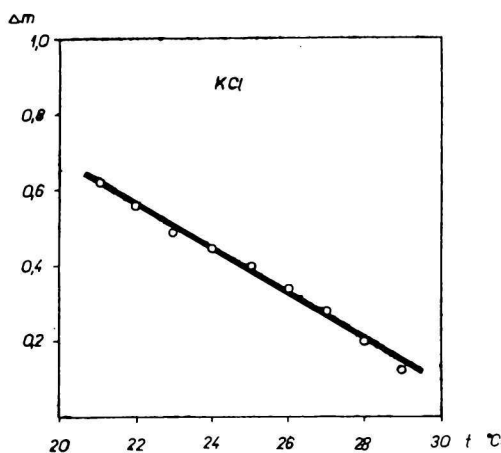
Výsledky týchto meraní udané ako závislosť posunu interferenčného obrazca (vyjadreného počtom rádoV) od teploty sú graficky znázornené na obr. 2 až 7. Udávaný posun rádoV (Δm) sa zistil z odčítaných hodnôt za použitia kalibrácie prístroja. V záujme lepšej porovnateľnosti uvedených grafov sa za nulový posun interferenčných pásoV vždy volila hodnota pri 30 °C.



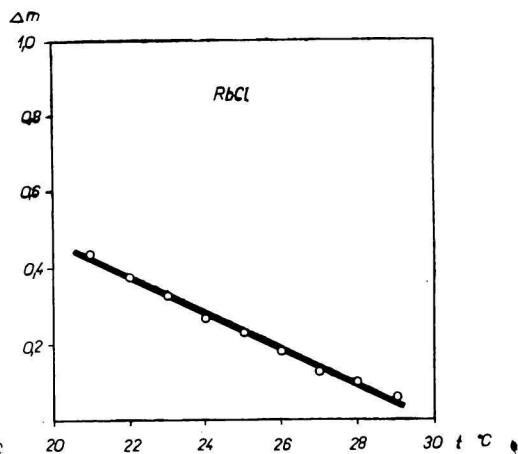
Obr. 2. Závislosť posunu interferenčného obrazca od teploty v prípade roztoku LiCl.



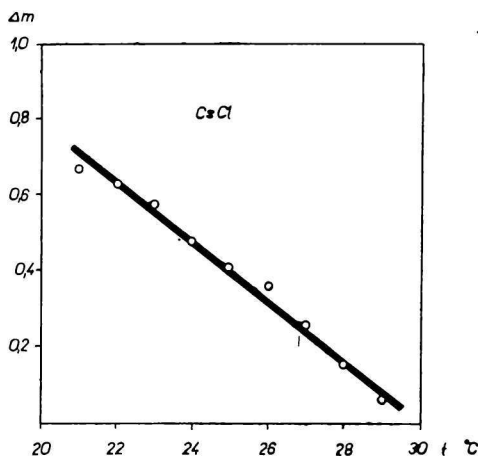
Obr. 3. Závislosť posunu interferenčného obrazca od teploty v prípade roztoku NaCl.



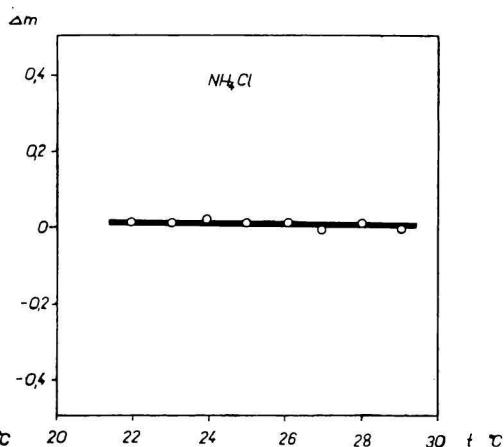
Obr. 4. Závislosť posunu interferenčného obrazca od teploty v prípade roztoku KCl.



Obr. 5. Závislosť posunu interferenčného obrazca od teploty v prípade roztoku RbCl.



Obr. 6. Závislosť posunu interferenčného obrazca od teploty v prípade roztoku CsCl.

Obr. 7. Závislosť posunu interferenčného obrazca od teploty v prípade roztoku NH₄Cl.

Diskusia

Z údajov graficky znázornených na obr. 2 až 7 možno pre jednotlivé roztoky zistiť závislosť ich indexu lomu od teploty za použitia vzorca [2]:

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{l}{\lambda} \left(\frac{\Delta n_2}{\Delta t} - \frac{\Delta n_1}{\Delta t} \right),$$

kde $\frac{\Delta m}{\Delta t}$ je zmena rádu interferencie so zmenou teploty, l je dĺžka kyvety,

λ vlnová dĺžka, pri ktorej je prístroj ciachovaný, $\frac{\Delta n_2}{\Delta t}$ je neznáma závislosť indexu lomu od teploty pre meraný roztok a $\frac{\Delta n_1}{\Delta t}$ je závislosť indexu lomu od teploty pri porovnávacom prostredí (v našom prípade voda). Pre $\frac{\Delta n_1}{\Delta t}$ sa použili hodnoty podľa literatúry [3]. Výsledky tohto výpočtu sú zhrnuté v tab. 1.

Tabuľka 1

Roztok	$\frac{\Delta m}{\Delta t}$	$\frac{\Delta n_2}{\Delta t}$
LiCl	+0,0962	-0,000102 ₄
NaCl	-0,0800	-0,000107 ₂
KCl	-0,0680	-0,000106 ₃
RbCl	-0,0500	-0,000106 ₄
CsCl	-0,0744	-0,000107 ₀
NH ₄ Cl	0,0000	-0,000105 ₀

Na základe údajov závislosti indexu lomu od teploty možno roztoky sledovaných solí rozdeliť do troch skupín.

Prvú skupinu reprezentuje roztok chloridu lítneho, pri ktorom je závislosť indexu lomu od teploty menšia než pri čistej vode. V prípade roztoku chloridu amónneho, predstavujúceho druhú skupinu, je závislosť indexu lomu od teploty prakticky rovnaká ako pri vode. Do tretej skupiny možno zaradiť všetky ostatné skúmané roztoky, ktorých index lomu sa s teplotou mení prudšie než v prípade vody.

Závislosť indexu lomu vodných roztokov solí od teploty možno uvažovať v súvislosti s hydrataciou ich iónov. Dvojelektrónový lítny ión sa svojou štruktúrou značne líši od ostatných alkalických kovov, ktorých ióny sa vyznačujú zaplnenou oseelektrónovou hladinou. Hydratačná energia lítneho iónu [4], ako aj počet hydratovaných molekúl vody [5] je najväčší spomedzi všetkých iónov alkalických kovov. Dokonca hydratačná energia lítneho iónu (121 kcal/gramión) je väčšia než pri oxóniovom ióne (110 kcal/gramión), ktorá charakterizuje stav hydratacie v čistej vode. Z uvedených vlastností lítneho iónu vyplýva pevnejšia väzba hydratujúcich molekúl vody na lítny ión než na vodík, čo má za následok slabšie porušovanie hydratacie pôsobením teploty v roztoku chloridu lítneho, než je to v prípade vody. Tieto okolnosti možno považovať za rozhodujúce pre vysvetlenie experimentálne zistenej menšej závislosti indexu lomu roztoku chloridu lítneho od teploty, než je to pri vode.

Z tab. 1 vyplýva, že index lomu vodného roztoku chloridu amónneho závisí od teploty praktickým spôsobom ako pri vode. Túto vlastnosť možno

приписать способности амонного иона творить водиковые мосты, чим са до значней миеры подоба влстным молекулам воды, на роздзел од остальных ионов алкалических ково, котрыми са гидратачнь ств воды виас-менеь поруши.

Гидратачнь энергия остальных следованых ионов же менши неь прислушнь энергия окониевого иона, чо ма за наследок вачшиу змену их гидратации пособением теплоты неь в припаве воды, с чим су спожене вачшие обьемове змены с теплоту. Уведеная околнот са в сuhlase с одводеными вztahами [1] преявуе аь эксперименталне зистену звышеноу завислосту индексу лому водных розтоков тыхто злученин од теплоты в поровнани с воду.

Следоване човане водных розтоков хлоридов алкалических ково же теда в сuhlase с предполодом тыкающим са вplyву певности вазбы гидратованых молекул на завислост индексу лому од теплоты.

Сухрн

Описуе са поступ интерферометрического становения завислости индексу лому од теплоты. Тымто поступом са следовала uvedenая завислост 0,1 м водных розтоков LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl а NH₄Cl в розмедзи теплот од 20 °С до 30 °С. На закладе зисканых вьследков са зистило, же uvedenая завислост же при розтоку LiCl менши, при розтоку NH₄Cl ровнак а при остальных розтоках вачшия неь при воде, чо можно даь до сувису с гидратацией следованых ионов, ако аь со schopноту иона NH₄⁺ творить водиковые мосты.

ИНТЕРФЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ РАСТВОРОВ ЩЕЛОЧНЫХ ХЛОРИДОВ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Э. ПЛШКО, В. ГОЛБА

Институт неорганической химии Словацкой академии наук в Братиславе
Кафедра неорганической и физической химии Факультета естествознания
Университета им. Коменского в Братиславе

Выводы

В работе описан ход интерферометрического определения зависимости показателя преломления от температуры. Этим способом исследовалась приведенная зависимость в 0,1 м водных растворах LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl и NH₄Cl в диапазоне температур от 20° до 30°. На основании полученных результатов определилось, что приведенная зависимость в случае раствора LiCl меньше, в случае раствора NH₄Cl равная а в остальных растворах больше чем в воде, что можно привести в связь с гидратацией исследованных ионов, как и с способностью иона NH₄⁺ образовать водородные связи.

Поступило в редакцию 14. 10. 1960 г.

INTERFEROMETRISCHE UNTERSUCHUNG DER ABHÄNGIGKEIT DES BRECHUNGSINDEXES DER LÖSUNGEN VON ALKALICHLORIDEN VON DER TEMPERATUR

E. PLŠKO, V. HOLBA

Institut für anorganische Chemie an der Slowakischen Akademie der Wissenschaften
in Bratislava

Lehrstuhl für anorganische und physikalische Chemie der Naturwissenschaftlichen
Fakultät an der Komenský-Universität in Bratislava

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird ein Verfahren der interferometrischen Untersuchung der Abhängigkeit des Brechungsindex von der Temperatur beschrieben. Mittels dieses Verfahrens wurde diese Abhängigkeit in 0,1 M wässrigen Lösungen von LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl und NH₄Cl im Temperaturbereich von 20 °C bis 30 °C untersucht. Auf der Grundlage der erhaltenen Ergebnisse wurde festgestellt, dass die angeführte Abhängigkeit bei der LiCl-Lösung geringer, bei der NH₄Cl-Lösung die gleiche, und bei den übrigen Lösungen grösser ist als bei Wasser, was man mit der Hydratation der untersuchten Ionen, sowie auch mit der Fähigkeit der NH₄-Ionen, Wasserstoffbrücken zu bilden, in Zusammenhang bringen kann.

In die Redaktion eingelangt den 14. 10. 1960

LITERATÚRA

1. Plško E., Jemná mechanika a optika (v tlači). — 2. Plško E., Jemná mechanika a optika 6, 54 (1961). — 3. *Handbook of Chemistry and Physics*, Cleveland 1956, 2699. — 4. Nekrasov B. V., *Kurs obščej chémie*, Moskva 1952, 205. — 5. Remy H., *Lehrbuch der anorganischen Chemie I*, Leipzig 1957, 95.

Do redakcie došlo 14. 10. 1960

Adresa autorov:

*Inž. Eduard Plško, C. Sc., Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.
Prom. chemik Vlastimil Holba, Bratislava, Šmeralova 2, Katedra anorganickej a fyzikálnej chémie PFUK.*