

# VSOĽOVACÍ EFEKT, VÝPOČET AKTIVITNÝCH KOEFICIENTOV A STANOVENIE GIBBSOVÝCH PRENOSOVÝCH FUNKCIÍ $K^+$ , $Ba^{2+}$ $[Co(bipy)_3]^{2+}$ a $[Co(bipy)_3]^{3+}$ V ZMESIACH VODA–ACETONITRIL

JÁN BENKO<sup>a</sup>, OLGA VOLLÁROVÁ<sup>a</sup>, MONIKA  
ARANYOSIOVÁ<sup>a</sup> a ADAM BALD<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Katedra fyzikálnej a teoretickej chémie, Univerzita  
Komenského, Prírodovedecká fakulta, 842 15 Bratislava,  
Slovenská republika, <sup>b</sup>Katedra didaktiky chémie,  
Univerzita Łódź, Fakulta fyziky a chémie, Pomorska 163,  
94 236 Łódź, Poľsko

benko@fns.uniba.sk, vollarova@fns.uniba.sk,  
aranyosiova@fns.uniba.sk, laurent@uni.lodz.pl

Došlo 19.12.05, prepracované 27.4.06, prijaté 8.6.06.

Kľúčové slová: Gibbsove prenosové funkcie, stanovenie  
rozpustnosti solí

Meranie vsoľovacieho efektu, výpočet aktivitných koeficientov a stanovenie Gibbsových prenosových funkcií pikrátu draselného ( $K(pic)$ ), pikrátu báratého ( $Ba(pic)_2$ ), pikrátu tris(bipyridil)kobaltnatého ( $[Co(bipy)_3](pic)_2$ ) a pikrátu tris(bipyridil)kobaltitého ( $[Co(bipy)_3](pic)_3$ ) z vody do zmesi voda–acetonitril je súčasťou dvoch úloh pokročilého cvičenia z fyzikálnej chémie. Zo závislosti rozpustnosti týchto látok vo vode a vo vodných roztokoch dusičnanu sodného sa získali experimentálne hodnoty ich aktivitných koeficientov. Experimentálne výsledky sa konfrontovali s teoretickými predpoveďami podľa Debyeovej a Hückelovej teórie silných elektrolytov. Zo zmeny rozpustností  $K(pic)$ ,  $Ba(pic)_2$ ,  $[Co(bipy)_3](pic)_2$  a  $[Co(bipy)_3](pic)_3$ , pri prechode z vody do zmesi voda–acetonitril, sa stanovili Gibbsove prenosové funkcie solí. S použitím extratermodynamického predpokladu sa vypočítali Gibbsove prenosové funkcie individuálnych iónov. Z priebehu závislosti Gibbsových prenosových funkcií sa posúdil vplyv náboja, hydrofilných a hydrofóbných vlastností vyšetrovaných iónov na zmenu solvatacie pri prechode z vody do zmesi voda–acetonitril.

## Úvod

Časť pokročilého cvičenia z fyzikálnej chémie (8. semester na Prírodovedeckej fakulte UK v Bratislave) je zameraná na štúdium vlastností vodných a zmesných vodno–nevodných roztokov. V tomto semestri sa predpokladá samostatný prístup študentov k zadanej problemati-

ke, preto skôr ako začnú študenti vlastné experimentálne merania, urobia literárnu rešerš z pôvodných údajov v literatúre. V prípade aktivitných koeficientov je to nielen pôvodná práca Debye a Hückela publikovaná v r. 1923 (cit.<sup>1</sup>), ale aj prvé experimentálne práce J. N. Brønsteda a V. K. La Meera, zamerané na experimentálne stanovenie aktivitných koeficientov z rozpustností málo rozpustných komplexných solí kobaltu ( $[Co(NH_3)_6][Fe(CN)_6]$ ) publikované v r. 1924 a 1927 (cit.<sup>2,3</sup>). Na tomto mieste je vhodné upozorniť na to, že teória aj experiment vznikli v rovnakom období nezávisle na sebe. Konfrontácia experimentálnych a teoretických výsledkov ukázala, že Debyeova a Hückelova teória je v dobrej zhode s experimentálnymi výsledkami. Študenti sa na tomto príklade môžu presvedčiť, ako sa experiment a teória navzájom dopĺňajú.

V ďalšej úlohe, v teoretickej príprave, sa študenti najprv zoznámia s jednoduchou Bornovou teóriou solvatacie iónov<sup>4</sup>, ďalej si preštudujú literatúru, v ktorej sa solvatacia popisuje ako zložitejší proces, v ktorom sa berú do úvahy nielen interakcie ión–dipól ale aj interakcie dipól–dipól, dipól–indukovaný dipól, Van der Waalsove interakcie a geometria interagujúcich častíc<sup>5</sup>. Pri experimentálnej príprave vychádzajú z práce<sup>6</sup>, v ktorej sa pre získanie prenosových funkcií individuálnych iónov zaviedol extratermodynamický predpoklad, podľa ktorého je prenosová funkcia solí daná súčtom prenosových funkcií iónov, z ktorých sa skladá. Ako referenčné soli, pre získanie Gibbsových prenosových funkcií individuálnych iónov, sa použili prenosové funkcie tetrafenylfosfónium tetrafenylborátu ( $(Ph)_4PB(Ph)_4$ ) a tetrafenylarzáonium tetrafenylborátu ( $(Ph)_4AsB(Ph)_4$ ) (cit.<sup>7</sup>), v ktorej sa Gibbsova prenosová funkcia rozdelila rovnako medzi katión a anión. K tejto voľbe viedla rovnaká štruktúra katiónu a aniónu a malá hustota náboja. Za tohto predpokladu prenosovú funkciu katiónu a aniónu vyjadruje vzťah (1):

$$\Delta_r G^0_{[(Ph)_4 P]^+} = \Delta_r G^0_{[B(Ph)_4]^-} = 1/2 \Delta_r G^0_{[(Ph)_4 PB(Ph)_4]} \quad (1)$$

Vzhľadom na časovú náročnosť meraní, jeden študent meria rozpustnosti len jednej látky. Svoje výsledky si na seminári študenti navzájom konfrontujú a na základe preštudovanej literatúry a vlastných experimentálnych výsledkov diskutujú o ich interpretácii. Pre obe úlohy je potrebné použiť dostatočne málo rozpustnú soľ, no zároveň rozpustnosť musí byť taká, aby sa jej koncentrácia dala stanoviť bežnými metódami s dostatočne veľkou presnosťou. Vhodnými látkami sa pre takéto merania ukázali soli vo forme pikrátov, ktoré majú veľký absorpčný koeficient a dajú sa stanoviť spektrofotometricky.

## Teoretická časť

### Aktivitné koeficienty

Pre výpočet aktivitných koeficientov veľmi zriedených roztokov sa používa jednoduchý vzťah (2):

$$\log \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad (2)$$

kde  $I$  je iónová sila roztoku,  $z_+$ ,  $z_-$  sú nábojové čísla iónov, pre vodné roztoky  $A=0,509 \text{ mol}^{-1/2} \text{ dm}^{3/2}$  pri 298,2 K, koeficient  $A$  sa dá vypočítať podľa vzťahu (3):

$$A = 1,8246 \cdot 10^6 \rho^{1/2} (\epsilon_r T)^{3/2} \quad (3)$$

kde  $\rho$  je hustota roztoku,  $\epsilon_r$  je relatívna permitivita rozpúšťadla a  $T$  je teplota v K. Pri vyšších koncentráciách elektrolytov sa pozorovala negatívna odchýlka od Debyeovho a Hückelovho limitného zákona, ktorý neuvažuje rozmery iónu. Ak sa do úvahy zoberú aj rozmery iónu pre stredný aktivitný koeficient z Debyeovej a Hückelovej teórie vyplýva vzťah (4):

$$\log \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \sqrt{I} / (1 + Ba\sqrt{I}) \quad (4)$$

kde  $a$  je empirický parameter zohľadňujúci veľkosť iónov (vzdialenosť najtesnejšieho priblíženia), pre vodné roztoky parameter  $B=3,29 \text{ nm}^{-1} \text{ mol}^{-1/2} \text{ dm}^{3/2}$  pri 298,2 K. Koeficient  $B$  sa dá vypočítať podľa vzťahu (5):

$$B = 50,29 \cdot 10^8 \rho^{1/2} (\epsilon_r T)^{-1/2} \quad (5)$$

Na stanovenie aktivitných koeficientov z rozpustnosti je potrebné namerať rozpustnosť málo rozpustnej soli v prostredí indiferentného elektrolytu. Z podmienky termodynamickkej rovnováhy vyplýva, že súčin rozpustnosti  $K_s$  málo rozpustnej soli vo vode a vo vodnom roztoku indiferentného elektrolytu musí byť konštantný (6):

$$K_s = x^x y^y c_0^{(x+y)} \gamma_{\pm}^{(x+y)} = x^x y^y c^{(x+y)} \gamma_{\pm}^{(x+y)} \quad (6)$$

$x$  a  $y$  sú nábojové čísla iónov málo rozpustnej soli,  $c_0$ ,  $c$  sú jej rovnovážne koncentrácie – rozpustnosti vo vode a vo vodnom roztoku indiferentného elektrolytu,  $\gamma_{\pm}$  sú príslušné aktivitné koeficienty.

Ak aktivitné koeficienty vyjadríme pomocou Debyeovho a Hückelovho limitného zákona (2) a dosadíme do rovnice (6) dostaneme rovnicu (7), resp. s použitím rozšíreného Debyeovho a Hückelovho vzťahu rovnicu (8), obe rovnice vyjadrujú závislosť rozpustnosti od iónovej sily:

$$\log(c/c_0) = A |z_+ z_-| (\sqrt{I} - \sqrt{I_0}) \quad (7)$$

$$\log(c/c_0) = A |z_+ z_-| \left[ \sqrt{I} / (1 + Ba\sqrt{I}) - \sqrt{I_0} / (1 + Ba\sqrt{I_0}) \right] \quad (8)$$

kde  $I_0$  je iónová sila nasýteného roztoku málo rozpustnej soli vo vode,  $I$  je iónová sila nasýteného roztoku málo rozpustnej soli v roztoku indiferentného elektrolytu

(v tomto prípade si treba uvedomiť, že výsledná iónová sila je súčtom iónovej sily indiferentného elektrolytu a iónovej sily málo rozpustnej soli).

### Gibbsove prenosové funkcie

Gibbsove prenosové funkcie solí sa vypočítali z ich rozpustností vo vode a v zmesi voda–acetonitril podľa vzťahu (7):

$$\Delta_r G^{\circ} = -nRT \ln \frac{S_x \gamma_{\pm x}}{S_0 \gamma_{\pm 0}} \quad (9)$$

kde  $\Delta_r G^{\circ}$  je štandardná prenosová Gibbsova energia,  $n$  je súčet nábojových čísel katiónu a aniónu,  $S_x$  a  $S_0$  sú rozpustnosti vo vyšetrovanom prostredí a vo vode, ktorá je referenčným prostredím,  $\gamma_{\pm x}$  a  $\gamma_{\pm 0}$  sú príslušné stredné aktivitné koeficienty. V prípade, keď sa jedná o málo rozpustné soli, sa považuje pomer  $\gamma_{\pm x}/\gamma_{\pm 0} \sim 1$ . Korektnosť tohto zjednodušenia sa dá overiť, porovnaním nekorigovaných hodnôt Gibbsových prenosových funkcií s korigovanými hodnotami pomocou aktivitných koeficientov. Pre výpočet aktivitných koeficientov sa v tomto prípade hodí vzťah (4), ktorý dáva dobré výsledky pre  $\text{K(pic)}$  a  $\text{Ba(pic)}_2$  ak  $Ba=1$  a pre  $[\text{Co(bipy)}_3](\text{pic})_2$  a  $[\text{Co(bipy)}_3](\text{pic})_3$  ak  $Ba=1,5$ , ako sa to ukázalo v predchádzajúcej úlohe.

Koeficienty  $A$  a  $B$  sa vypočítali podľa vzťahov (3) a (5), potrebné hodnoty relatívnej permitivity a hustoty sa prebrali z prác<sup>8,9</sup>.

Zmena solvatacie iónov, pri prechode z referenčného rozpúšťadla do zmesného prostredia, závisí od viacerých faktorov, ktoré sa uplatňujú rôzne pri rôznych koncentráciách, preto je potrebné detailnejšie vyšetriť závislosť prenosových funkcií od pomeru koncentrácií zmesných rozpúšťadiel. Záporné hodnoty prenosových funkcií indikujú, že ión je v danom prostredí lepšie stabilizovaný, ako v referenčnom a naopak. Z Gibbsových energií sa ale nedá jednoznačne povedať, či bude ión lepšie solvatovaný. V prenosovej Gibbsovej energii je zahrnutá nielen zmena v interakciách ión–molekuly rozpúšťadla ale aj medzi molekulami rozpúšťadla navzájom. V prípade zmesi voda–acetonitril je v intervale koncentrácií  $0,2 \leq x_{\text{AN}} \leq 0,7$  oblasť mikroheterogenít, tvorených molekulami jedného druhu. V oblasti  $x_{\text{AN}} \geq 0,7$  ako aj  $x_{\text{AN}} \leq 0,2$  sa zachováva mierne modifikovaná štruktúra rozpúšťadla, ktoré je v nadbytku. Na rozdiel od výrazne štruktúrovanej vody je acetonitril málo štruktúrovaný, v kvapaline sa uplatňujú dipól–dipólové medzimolekulové interakcie<sup>10</sup>. Ión v svojom okolí môže ovplyvniť vzájomné interakcie medzi molekulami rozpúšťadla tak, že tieto budú predstavovať rozhodujúci príspevok na celkovej hodnote prenosovej Gibbsovej energie. Pre získanie lepšieho obrazu o solvatacii iónov v roztokoch sa zvykne kombinovať niekoľko metód, ako sú kalorimetria, stanovenie zmeny tepelných kapacít roztokov a parciálnych mólových objemov iónov<sup>11</sup>, prípadne využiť teoretické výpočty interakčných energií medzi iónom a molekulou rozpúšťadla<sup>12</sup>.

## Experimentálna časť

### Chemikálie

Pikrát draselný a pikrát bárnatý sa pripravili neutralizáciou kyseliny pikrovej čistoty p.a. (Merck) s KOH a Ba(OH)<sub>2</sub>, prekryštalizovali sa z vodného roztoku. [Co(bipy)<sub>3</sub>](pic)<sub>2</sub> a [Co(bipy)<sub>3</sub>](pic)<sub>3</sub> sa pripravili vyzrážaním z príslušných chloristanových solí pikrátom sodným. [Co(bipy)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> a [Co(bipy)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> sa pripravili postupom publikovaným v literatúre<sup>13</sup>. Čistota chloristanových solí sa skontrolovala elementárnou analýzou. [Co(bipy)<sub>3</sub>](pic)<sub>2</sub> a [Co(bipy)<sub>3</sub>](pic)<sub>3</sub> sa prekryštalizovali zo zmesi voda–acetonitril. Acetonitril a NaNO<sub>3</sub> boli čistoty p.a. (Merck). Na prípravu roztokov sa použila deionizovaná voda. Tieto látky študenti v rámci tohoto cvičenia nepripravovali, dostali ich hotové.

### Stanovenie rozpustnosti

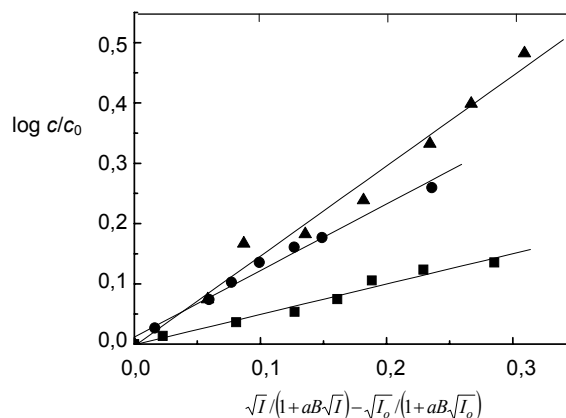
Pre urýchlenie dosiahnutia stavu nasýtenia sa použil ultrazvukový generátor Tesla UC 005 AJ1 s výkonom 30W a frekvenciou 50 kHz. Na dosiahnutie stavu nasýtenia stačilo vystaviť vzorku, umiestnenú v temperovanej nádobke pri 25 °C, účinkom ultrazvuku po dobu 15 min. Ultrazvukový kúpeľ sa chladil vodou, aby nedošlo k prehriatiu vzorky vplyvom ultrazvuku. Rozpustnosti získané touto metódou sa porovnali s rozpustnosťami, ktoré sa získali miešaním pri 25 °C počas 24 h. Výsledky získané oboma postupmi sa zhodovali v rámci experimentálnych chýb. Koncentrácie sa po vhodnom zriedení merala fotometricky na spektrálnom fotometri Specol 210 (Carl Zeiss, Jena) pri λ=360 nm. Overil sa Lambertov a Beerov zákon a vypočítali sa absorpčné koeficienty K(pic), Ba(pic)<sub>2</sub>, [Co(bipy)<sub>3</sub>](pic)<sub>2</sub> a [Co(bipy)<sub>3</sub>](pic)<sub>3</sub> (ε=13 500, ε=27 000, ε=28 000 a ε=43 000 dm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>).

## Výsledky a diskusia

Z rozpustností (*S*) K(pic), Ba(pic)<sub>2</sub> a [Co(bipy)<sub>3</sub>](pic)<sub>3</sub> vo vode a v roztokoch NaNO<sub>3</sub> v intervale c<sub>NaNO<sub>3</sub></sub> (0–0,5) mol dm<sup>-3</sup> sa vyhodnotila závislosť  $S=f(I)$  podľa vzťahov (7) a (8). Ukázalo sa, že Debyeov a Hückelov limitný zákon, vzťah (1), sa pre výpočet aktivitných koeficientov nehodí. V tomto prípade pre výpočet aktivitných koeficientov, vyhovuje rozšírený vzťah (3), ako to ilustruje obr. 1. Experimentálne a teoretické hodnoty smernice závislosti

$$\log(c/c_0) = f \left[ \sqrt{I} / (1 + Ba\sqrt{I}) - \sqrt{I_0} / (1 + Ba\sqrt{I_0}) \right]$$

sú v tabuľke I. Z tejto tabuľky vidno, že experiment sa dobre zhoduje s teóriou, ak v rovnici (3)  $Ba = 1$  pre K(pic) a Ba(pic)<sub>2</sub> čo odpovedá parametru  $a=0,3$  nm, a  $Ba = 1,5$  pre [Co(bipy)<sub>3</sub>](pic)<sub>3</sub> v tomto prípade  $a=0,454$  nm. Podobné hodnoty *a* použili autori v práci<sup>14</sup> pri výpočte aktivit-



Obr. 1. Závislosť  $\log(c/c_0) = f \left[ \sqrt{I} / (1 + Ba\sqrt{I}) - \sqrt{I_0} / (1 + Ba\sqrt{I_0}) \right]$  pre ■ – K(pic), ● – Ba(pic)<sub>2</sub> a ▲ – [Co(bipy)<sub>3</sub>](pic)<sub>3</sub> pri 298,2 K, kde  $aB=1$  pre K(pic) a Ba(pic)<sub>2</sub> a  $aB=1,5$  pre [Co(bipy)<sub>3</sub>](pic)<sub>3</sub>

Tabuľka I

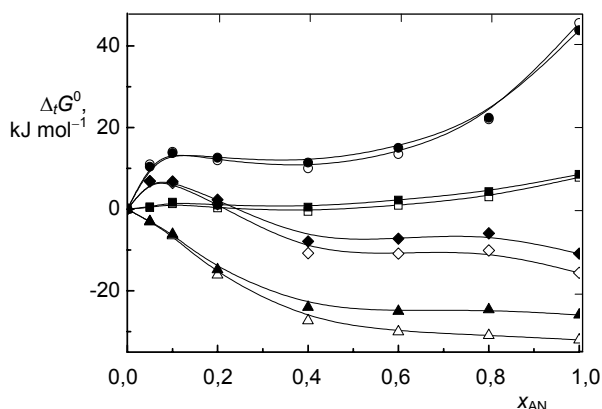
Experimentálne  $\alpha_{\text{exp}}$  a teoretické hodnoty smernice  $\alpha_{\text{teor}}$  závislosti  $\log(c/c_0) = f \left[ \sqrt{I} / (1 + Ba\sqrt{I}) - \sqrt{I_0} / (1 + Ba\sqrt{I_0}) \right]$  pre vyšetrované elektrolyty pri 298,2 K

Látka	$\alpha_{\text{teor}}$	$\alpha_{\text{exp}}$	<i>a</i> [nm]	<i>aB</i>
K(pic)	0,509	0,503±0,031	0,300	1
Ba(pic) <sub>2</sub>	1,018	1,155±0,073	0,300	1
[Co(bipy) <sub>3</sub> ](pic) <sub>3</sub>	1,524	1,482±0,070	0,454	1,5

ných koeficientov pikrátov alkalických kovov  $a=3$  nm, a pre veľké ióny, ako sú tetrafenylfosfóniový alebo tetrafenylborátový ión  $a=5$  nm.

Rozdiely medzi teoretickými a experimentálnymi hodnotami môžu byť niekedy spôsobené vznikom iónových asociátov, hlavne v koncentrovanejších roztokoch elektrolytov. V našom prípade sa vznik takýchto asociátov dá zanedbať, aj pre komplexný ión s nábojom 3+ vzhľadom na nízke koncentrácie a relatívne malú nábojovú hustotu komplexného iónu.

Z rozpustností Ba(pic)<sub>2</sub>, K(pic) (cit.<sup>15</sup>), [Co(bipy)<sub>3</sub>](pic)<sub>2</sub> (cit.<sup>15</sup>) a [Co(bipy)<sub>3</sub>](pic)<sub>3</sub> (cit.<sup>15</sup>) vo vode a v zmesiach voda–acetonitril sa vypočítali Gibbsove prenosové funkcie solí podľa vzťahu (9). Prenosová funkcia pikrátového iónu sa vypočítala z prenosovej funkcie K(pic) a prenosovej funkcie K<sup>+</sup> (cit.<sup>16</sup>). Na obr. 2 sú závislosti prenosových funkcií individuálnych iónov bez a s korekciou na aktivitné koeficienty. Z týchto závislostí vidno, že hydrofilné ióny K<sup>+</sup> a Ba<sup>2+</sup> sú v zmesi voda–acetonitril destabilizované. Z poradia prenosových funkcií jednoduchých iónov, ako aj vzhľadom na výrazne polárnejší charakter mole-



Obr. 2. Závislosť  $\Delta_t G^\circ$  od koncentrácie acetonitrilu pre  $\blacksquare$   $\square$  –  $K^+$ ,  $\bullet$   $\circ$  –  $Ba^{2+}$ ,  $\blacktriangle$   $\triangle$  –  $[Co(bipy)_3]^{2+}$  a  $\blacklozenge$   $\lozenge$  –  $[Co(bipy)_3]^{3+}$  pri 298,2 K, plné symboly odpovedajú hodnotám korigovaným na aktivitné koeficienty

kuly acetonitrilu ( $\mu=3,9$  D), v porovnaní s molekulou vody ( $\mu=1,7$  D), interakcie ión–dipól nebudú hrať dominantnú úlohu. Pri prechode z výrazne zoštruktúrovaného prostredia vody, do menej štruktúrovaného acetonitrilu, môže hrať úlohu zmena kavitačného príspevku vzhľadom na veľkosť prenášaného iónu. Kladné hodnoty  $\Delta_t G^\circ$  poukazujú na preferenčnú solvataciu iónov  $K^+$  a  $Ba^{2+}$  vodou.

Na rozdiel od jednoduchých iónov sú oba komplexné ióny pri prechode z vody do acetonitrilu stabilizované, pričom významnejšie je stabilizovaný komplexný ión s nábojom 2+. Nakoľko sa veľkosťou tieto ióny líšia nepatrne, príspevok od kavitačného člena ku celkovej  $\Delta_t G^\circ$  bude porovnateľný. Hydrofóbny charakter ligandov však umožňuje interakcie komplexného iónu s nevodným rozpúšťadlom, ktoré má na rozdiel od vody amfifilný charakter, t.j. obsahuje v molekule hydrofilnú ako aj hydrofóbnu skupinu  $-CH_3$ . Pozorovaný rozdiel v  $\Delta_t G^\circ$  pre komplexné ióny  $Co^{III}$  a  $Co^{II}$  bude pravdepodobne súvisieť so skutočnosťou, že hydrofóbne interakcie, ktorými sú komplexné ióny stabilizované, sa môžu významnejšie prejavovať pre hydrofóbny ión s nižším nábojovým číslom.

Zo závislostí prenosových funkcií od koncentrácie acetonitrilu vidno, že pre soli, kde sa rozpustnosť menila veľmi málo so zmenou koncentrácie acetonitrilu, možno korekciu na aktivitné koeficienty zanedbať. V prípade kobaltitých komplexov, sa rozpustnosť menila o dva rády a hodnoty prenosových funkcií korigované na aktivitný koeficient sa líšili od nekorigovaných hodnôt maximálne o 6 kJ mol<sup>-1</sup>, no celkový trend závislostí ostal zachovaný.

## LITERATÚRA

- Debye P. J. W., Hückel E.: *Physikal. Z.* 24, 185, 305 (1923).
- Brönsted J. N., La Meer V. K.: *J. Am. Chem. Soc.* 45, 555 (1924).
- La Meer V. K., King C. V. Mason C. F.: *J. Am. Chem. Soc.* 49, 363 (1927).
- Born M.: *Z. Phys.* 1, 45 (1920).
- Bokris J. O'M., Reddy A. K. N.: *Modern Electrochemistry*, kap. 2. Plenum Press, New York 1973.
- Alexander R., Parker A. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 89, 5549 (1967).
- Cox B. G., Natarajan R., Waghorne W. E.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 75, 86 (1979).
- Moreau C., Douheret G.: *J. Chem. Thermodyn.* 8, 403 (1976).
- Stelenberger K.-H.: *Master Thesis*. J. Kepler University, Linz 1994.
- Nakanishi K.: *Chem. Soc. Rev.* 1993, 177.
- Marcus Y.: *Biophys. Chem.* 51, 111 (1994).
- Cramer J. C.: *Essential of Calculation Chemistry*, kap. 11, 12. J. Wiley, 2002.
- Burstall F. H., Nyholm R. S.: *J. Chem. Soc.* 1952, 3570.
- Popovych O., Gibofsky A., Berne D. H.: *Anal. Chem.* 44, 811 (1972).
- Benko J., Vollárová O., Gritzner G.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 1471 (2001).
- Cox B. G., Natarajan R., Waghorne W. E.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* 75, 86 (1979).

J. Benko<sup>a</sup>, O. Vollárová<sup>a</sup>, M. Aranyosiová<sup>a</sup>, and A. Bald<sup>b</sup> (<sup>a</sup> Department of Physical and Theoretical Chemistry, Faculty of Science, Komenský University, Bratislava, Slovak Republic, <sup>b</sup> Department of Didactics of Chemistry, Faculty of Chemistry and Physics, University of Łódź, Łódź, Poland): **The Salting-in Effect, Calculation of Activity Coefficients and Determination of Gibbs Transfer Functions of  $K^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $[Co(bpy)_3]^{2+}$  a  $[Co(bpy)_3]^{3+}$  in Water–Acetonitrile Mixtures**

Solubilities of K, Ba and tris(2,2'-bipyridine)cobalt (3+) picrates in water and aqueous sodium nitrate were measured and their activity coefficients were determined from the solubility dependences on ionic strength. By comparing experimental and theoretical results it was found that the extended Debye-Hückel relation is appropriate for calculation of activity coefficients of the salts in the ionic strength range  $I=0-0,5$  mol dm<sup>-3</sup>. Gibbs transfer functions of the ions were calculated from the salt solubilities in water-acetonitrile mixtures using an extra-thermodynamic presumption. In the case of  $[Co(bpy)_3]^{2+}$  and  $[Co(bpy)_3]^{3+}$ , the hydrophobic nature of ligands has a decisive influence on change in solvation. The experiments are included in advanced practical training in physical chemistry.