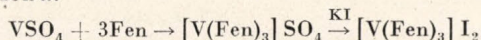


Kísérleti rész

A vanádium(II)-szulfát-oldatot vanadil-szulfát kénsavas oldatának elektrolízisével állítottuk elő, az ismert módszer szerint¹⁰. A vanádium(II)-szulfát és 1,10-fenantrolin a következő séma szerint lép reakcióba.



A reakcióban részt vevő anyagokat század mólos koncentrációban a következő oldószerekben elegyítettük anaerob körülmények között.

A vanádium(II)-szulfátot oxigénmentesített vízben oldottuk, amelyet kénsavval savanyítottunk, a vanádium(II)-ion vízben való oxidációjának visszaszorítására. Az oldat kénsavkoncentrációja 1 n volt.

Az 1,10-fenantrolint és a kálium-jodidot oxigénmentesített víz-etanol 1:1 elegyben oldottuk. Az oldatokat anaerob körülmények között elegyítettük.

Mivel a komplex vízben és etanolban egyaránt jól oldódik, a szilárd komplex leválásának elősegítésére oxigénmentesített tetrahydrofuránt adtunk hozzá. A keletkezett kristályokat anaerob körülmények között szűrtük.

A kristályokat oxigénmentes 0 C° hőmérsékletű vízzel tisztítottuk meg a reakcióban felesleg-

Analízis	Képlet: $[\text{V}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_3] \text{I}_2$	
	Számított	Talált
N	9,95	9,53
C	51,19	50,82
H	2,84	2,95
V	6,04	6,18

¹⁰ G. Brauer: Handbuch der preparativen anorganischen Chemie. 1954. 958. o.

ben adott KI-tól és a reakcióban keletkező kálium-szulfáttól. A reakcióból visszamaradó fenantrolint tetrahydrofuránnal mostuk ki. A komplexet foszfor-pentoxid felett nitrogéngázáramban szárítottuk. Mágneses momentum 25 C°-on μ_{eff} : 3,78 B. M., számított 3,88 B. M.

A komplex oldódik vízben, metanolban, etanolban, nem oldódik éterben, tetrahydrofuránban.

Összefoglalás

Előállítottuk és megvizsgáltuk a [tris-1,10-fenantrolin-vanádium(II)]-jodid alacsony vegyértékállapotú komplexet. Megállapítottuk, hogy a komplexben kötött vanádium(II)ion a vizet nem bontja, tehát a komplexképződés a vanádium(II) vegyértékállapotot stabilizálja. A komplex abszorpciós színtképében igen intenzív töltésátviteli sávok jelennek meg, a látható hullámhossz tartományban ($\lg \epsilon = 3,5$ a $\nu^* = 3 - 1,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ tartományban).

Über die Bildung und Lichtabsorption des [Tris-1,10-phenanthrolin-vanadium(II)]-jodids. P. Szarvas, J. Lantos und Gy. Deák

Es wurden die Umstände der Bildung und die Eigenschaften des [Tris-1,10-phenanthrolin-vanadium(II)]-jodids untersucht. Durch die Komplexbildung wird die niedrige Oxydationsstufe des V(II)-Ions stabilisiert. Die Fähigkeit des V(II)-Ions um Wasser zu zersetzen, meldet sich beim Komplex nicht mehr. Im Absorptionsspektrum der Koordinationsverbindung erscheinen intensive „charge-transfer“-Banden im sichtbaren Gebiet ($\lg \epsilon = 3,5$, $\nu^* = 3 - 1,5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$).

Debrecen, Kossuth Lajos Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai-Kémiai Tanszéke.
Érkezett: 1970. III. 18.

A metanol-víz-kálium-klorid rendszer öndiffúzió-koefficiensei

ERDEY-GRÚZ TIBOR, FODORNÉ CSÁNYI PIROSKA, LÉVAY BÉLA és SZILÁGYINÉ GYŐRI ERZSÉBET

Az ionvándorlás mechanizmusának és az oldatok szerkezetének vizsgálatára irányuló korábbi vezetőképesség- és átviteliszám-méréseink¹⁻⁸ ki-

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

² Erdey-Grúz T. és Majthényi L.: Magy. Kém. Folyóirat, 64. 212. 1958.

³ Erdey-Grúz T., Kugler E. és Hidvégi J.: Magy. Kém. Folyóirat, 65. 114. 1959.

⁴ Erdey-Grúz T., Kugler E. és Hidvégi J.: Magyar Kém. Folyóirat, 65. 152. 1959.

⁵ Erdey-Grúz T. és Majthényi L.: Magy. Kém. Folyóirat, 65. 167. 1959.

⁶ Erdey-Grúz T. és Majthényi L.: Magy. Kém. Folyóirat, 65. 212. 1959.

⁷ Erdey-Grúz T., Majthényi L. és Nagyné Czákó I.: Magy. Kém. Folyóirat, 73. 163. 1967.

⁸ Erdey-Grúz T. és Kugler E.: Magy. Kém. Folyóirat, 74. 135. 1968.

egészítésére tervbe vettük oldószerkegy egyik komponensének, illetve az oldott ionok öndiffúzió-koefficiensének a meghatározását az összetétel, illetve a hőmérséklet függvényében.

Az alkohol-víz, illetve az alkohol-víz-elektrolit rendszerek tulajdonságaival kiterjedt irodalom foglalkozik, és szerkezetüket számos modellel kísérelték meg leírni⁹. E rendszerek öndiffúzió-koefficiensére vonatkozóan azonban csak kevés adat áll rendelkezésre¹⁰⁻¹⁵.

⁹ Összefoglalóan l. pl. F. Franks and D. J. G. Ives: Quarterly Reviews, 20. 1. 1966.

¹⁰ J. R. Partington, R. F. Hudson and K. W. Bagnall: Nature, 169. 583. 1952.

¹¹ J. R. Partington, R. F. Hudson and K. W. Bagnall: J. Chim. Phys., 55. 77. 1958.

Az alábbiakban a metanol-víz elegyben oldott kálium-kloridból, illetve sósavból álló rendszerben végzett kísérleteink eredményéről számolunk be.

Megmértük a metanol öndiffúzió-koefficiensét metanol-víz elegyekben a teljes koncentráció-tartományban 10, 25 és 35 C°-on, továbbá a metanol-víz elegyekben oldott KCl kálium- és klorid-ionja öndiffúzió-koefficiensét 25 C°-on. A mérési adatokból kiszámítottuk a metanol öndiffúziójának aktiválási energiáját is.

A kísérleti módszer

Az öndiffúzió-koefficiensét a nyitott végű kapillárisos módszer¹⁶⁻¹⁸ keverés nélküli változatával^{19, 20} mértük. E módszer szerint ismert hosszúságú, egyenes keresztmetszetű, alsó végén zárt kapillárist megtöltünk az ismert összetételű oldattal, amely a meghatározandó komponenst pl. radioaktív izotóppal jelzett alakban tartalmazza. A kapillárist ezután (néhány század cm³-nyi) belső térfogatához képest nagy (néhány 100 cm³) térfogatú, a kapillárisban levővel megegyező összetételű, de jelzett részecskéket nem tartalmazó oldatba merítjük (1. ábra). Megmérve a kapillárisban levő jelzett anyag koncentrációját a diffúzió kezdete előtt, majd megfelelő ideig tartó diffúzió után, a kapilláris hosszának ismeretében kiszámítható az öndiffúzió-koefficiens.

Kis belső átmérőjű kapillárisok esetén a jelzett anyag diffúzióját a kapilláris belsejében Fick II. törvényének lineáris alakja írja le:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1)$$

Ha a határfeltételek:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c(0, t)}{\partial x} &= 0 \\ c(l, t) &= 0 \quad (t > 0) \end{aligned} \quad (2)$$

és a kezdeti feltételek:

$$c(x, 0) = c_0 \quad (0 < x < l) \quad (3)$$

akkor a megoldás átlaga a következő^{21, 22}:

$$\begin{aligned} \bar{c}(t) &= \frac{1}{l} \int_0^l c(x, t) dx \\ \bar{c}(t) &= \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{c_0}{(2n+1)^2} \exp \left[-\pi^2 (2n+1)^2 \frac{D^* t}{4l^2} \right] \end{aligned} \quad (4)$$

¹² R. E. Rathbun and A. L. Babb: J. Phys. Chem., 65. 1072. 1961.

¹³ C. M. Gary-Bobo and H. W. Weber: J. Phys. Chem., 73. 1155. 1969.

¹⁴ M. V. Kulkarni and P. A. Lyons: J. Phys. Chem., 69. 2336. 1965.

¹⁵ A. E. Marcinowsky, H. O. Phillips and K. A. Kraus: J. Phys. Chem., 69. 3968. 1965.

¹⁶ J. Anderson and K. Saddington: J. Chem. Soc., 1949. 381.

¹⁷ J. Wang: J. Amer. Chem. Soc., 73. 510. 1951.

¹⁸ H. J. V. Tyrrel: Diffusion and Heat Flow in Liquids. Butterworth Inc., Washington, 1961.

¹⁹ Tamás J., Lengyel S. és Giber J.: Magy. Kém. Folyóirat, 69. 123. 1963.

²⁰ Gergely J., Tamás J., Vértés A. és Lengyel S.: Magy. Kém. Folyóirat, 70. 55. 1964.

Ha D^*t/l^2 értéke elég nagy ($>0,2$), akkor a (4) egyenlet jobb oldalán levő összegnek már az első tagja is kellően pontos közelítést ad. Ilyen körülmények között az öndiffúzió-koefficiens:

$$D^* = \frac{4l^2}{\pi^2 t} \ln \left(\frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{c_0}{\bar{c}} \right) \quad (5)$$

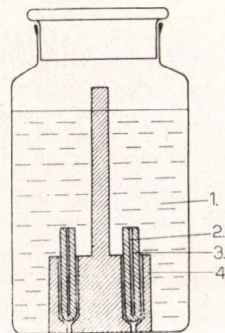
Az (1)–(5) egyenletekben $c = c(x, t)$ a jelzett anyag koncentrációja a kapilláris x pontján t időpontban, c_0 a jelzett anyag kezdeti koncentrációja a kapillárisban, $\bar{c} = \bar{c}(t)$ a jelzett anyag átlagos koncentrációja a kapillárisban t időpontban, l a kapilláris hossza, t a diffúzió időtartama, és D^* a jelzett molekula vagy ion öndiffúzió-koefficiense.

A módszer fő nehézsége a $c(l, t) = 0$ határfeltételnek, azaz annak a biztosítása, hogy a kapilláris nyílásánál a jelzett anyag koncentrációja a mérés folyamán tartósan nulla maradjon. Ezt egyes szerzők az oldat keverésével igyekeztek megvalósítani. Ily módon azonban az oldat viszkozitásától függően gondosan kell megválasztani az optimális keverési sebességet, ami sok bizonytalansággal jár.

Tamás, Lengyel és Giber¹⁹ ezért keverés nélkül végezték kísérleteiket, és így reprodukálhatóbb eredményeket kaptak. Kimutatható²⁰, hogy ilyen körülmények között a határfeltétel nem pontos teljesítése csak kis hibát okoz.

Méréseinkben ezt az utóbbi keverés nélküli módszert alkalmaztuk.

A kapillárisokat igen óvatosan kell lemeríteni az inaktív oldatba, mivel a nyílásuk körül fellépő konvekció a keveréses módszerhez hasonló hibát okoz. Ezt a hibát úgy tudtuk legjobban csökkenteni, és akkor voltak a legjobban reprodukálhatók az eredmények, ha a kapillárisok tetején, amelyek a radioaktív izotóppal jelzett komponenst tartalmazó oldattal voltak megtöltve, a jelzett oldatból cseppet hagytunk, és a kapilláristartót így merítettük be az inaktív oldatba tartalmazó edénybe. Így a konvekció elsősorban a cseppet keverte el az oldatban, és a kapillárisban levő oldatra nem volt hatással. Színes oldattal töltött kapillárisok végzett vizsgálataink azt mutatták, hogy a lemerítéskor a csepp keveredik, és így teljesül a $c(l, t) = 0$ feltétel. Kb. 0,8 mm belső átmérőjű és 40 mm hosszú kapillárisokat használtunk, amelyeket hosszúságra és térfogatra kalibráltunk. Egy kísérlet során egyszerre 6 kapillárist helyeztünk be a diffúziós edénybe, amely 250 cm³ térfogatú jól záródó porüveg volt. A kapillárisok függőlegesen helyezkedtek el az alumíniumból*, illetve a KCl-tartalmú oldatok esetén üvegből készült kapilláristartóban (1. ábra). A diffúziós edényeket $\pm 0,01$ C° pontosságú termosztátba helyeztük.



1. ábra

A diffúziós edény vázlatosan. 1 Inaktív oldat, 2 aktív oldat, 3 kapilláris, 4 kapilláristartó

* Az elektrolitot nem tartalmazó metanol-víz elegyekben nem tapasztaltuk az alumínium kapilláristartó korrózióját, illetve zavaró hatását. Plexi kapilláristartó alkalmazása a szerves oldószerekben való duzzadás miatt nem vált be.

²¹ J. Crank: The Mathematics of Diffusion. Oxford, 1957.

²² W. Jost: Diffusion in Solids, Liquids, Gases. New York, 1960.

Az öndiffúzió-koefficiensek meghatározásához ^{14}C -izotóppal ($T_{1/2} = 5568$ év, $E_{\beta\text{max.}} = 0,158$ MeV) jelzett metanolt, ^{36}Cl -izotóppal ($T_{1/2} = 2,6 \cdot 10^5$ év, $E_{\beta\text{max.}} = 0,714$ MeV), illetve ^{42}K -izotóppal ($T_{1/2} = 12,46$ óra, $E_{\gamma} = 1,53$ és $0,309$ MeV) jelzett kálium-kloridot használtunk.

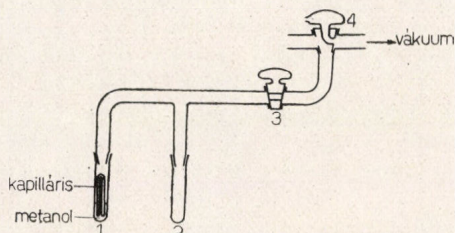
A diffúziós időt a metanol és a kloridion esetén úgy választottuk meg, hogy D^*t/l^2 értéke elég nagy legyen az (5) egyenlet alkalmazásához az öndiffúzió-koefficiens kiszámítására.

A ^{42}K rövid felezési ideje miatt a diffúziós időt rövidebbre kellett szabni, és ha szükséges volt, az öndiffúzió-koefficiens a (4) egyenlet alapján számítottuk ki, az összeg első két tagjának figyelembevételével.

A kapillárisokban levő jelzett anyag koncentrációját, illetve az ezzel arányos radioaktivitását a γ -sugárzó ^{42}K -izotóp esetén a jelzett oldatot tartalmazó kapillárisok γ -aktivitása révén mértük. A légy β -sugárzó ^{14}C - és ^{36}Cl -izotóp koncentrációjának meghatározásához az oldatokat eltávolítottuk a kapillárisokból, majd folyadékszintillációs módszerrel mértük az aktivitást a ^{14}C -izotópra korábbi közleményeinkben^{23,24} részletesen ismertetett módszerrel. A ^{36}Cl -izotópot a ^{14}C -izotóphoz hasonlóan mértük, miután különböző koncentrációjú KCl-ot tartalmazó minták abszolút aktivitásának meghatározásával²⁵ megállapítottuk, hogy a KCl jelenléte kísérleti körülményeink között nem zavarja a mérést.

A K^{36}Cl -tartalmú oldatot a kapillárisokból ultracentrifugával közvetlenül az aktivitás mérésére szolgáló üvegtartályba centrifugáltuk bele, és ott a folyadékszintillátorban feloldottuk.

A ^{14}C -izotóppal jelzett metanol esetén ezt a módszert az anyag párolgása miatt nem alkalmazhattuk, ezért a metanolos oldatokat a 2. ábrán vázolt készülékben kidesztilláltuk a kapillárisokból. A kapillárisokat nyílással lefelé



2. ábra
A desztillálókészülék vázlatosan

az 1 edénybe helyeztük, amelybe előzetesen $0,5 \text{ cm}^3$ inaktív metanolt mértünk be. (Erre a „hordozóra” azért volt szükség, hogy kiküszöböljük a kis mennyiségű aktív anyagnak a desztillálás során a desztillálóedény falán bekövetkező adszorpcióját.) Ezután az 1 edénybe tartalmát a készülék 3 és 4 csapjának elzárása után cseppfolyós nitrogénnel megfagyasztottuk, majd a 3 és 4 csapot kinyitottuk, és a készüléket vákuummal leszívattuk. Ezután a csapokat ismét elzártuk és a megfagyasztott rész melegítése, valamint a 2 szedő egyidejű mélyhűtése révén a kapilláris tartalmát a hordozóval együtt a 2 edénybe átdestilláltuk. Az így nyert mintát közvetlen oldottuk a folyadékszintillátorban.

A kezdeti koncentrációt (c_0) minden esetben a fentiekhez hasonlóan mértük, külön kapillárisokat töltve meg a kiindulási aktív oldattal.

Kísérleteinkhez analitikai tisztaságú anyagokat használtunk. A metanol víztartalmát Fischer-reagenssel határoztuk meg. Az elegyeket súly szerinti mérés alapján készítettük.

Minden egyes összetételű oldatot kétszer 6 kapillárisal

²³ Lévay B. és Fodor Csányi P.: Magy. Kém. Folyóirat, 71. 356. 1965.

²⁴ P. Fodor-Csányi and B. Lévay: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 47. 343. 1965.

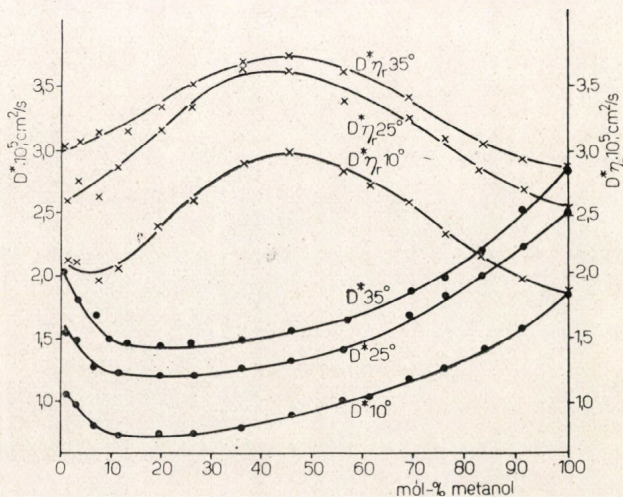
²⁵ Fodor Csányi P. és Szilágyiné Győri E.: Magy. Kém. Folyóirat, 74. 235. 1968.

mértünk. Az öndiffúzió-koefficiens fentiek szerinti meghatározásának a hibája $\pm 0,05 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

A kísérleti eredmények

A metanol öndiffúzió-koefficiense (D^*) tiszta metanolból kiindulva víz hozzáadására mindhárom hőmérsékleten eleinte csökken, majd meglehetősen lapos minimumon áthaladva a nagy víztartalmú elegyekben ismét növekszik (3. ábra). A minimum helye 15–20 mól-% metanoltartalomnál van, és nem változik észrevehetően a hőmérséklettel.

Az öndiffúzió-koefficiensnek az oldat összetételével való változása megítélésében figyelembe kell venni, hogy a metanol-víz rendszer viszkozitása²⁶ jelentékenyen változik az összetétel-



3. ábra

A metanol öndiffúzió-koefficiense (D^*) és $D^*\eta_r$ szorzata metanol-víz elegyekben 10, 25 és 35 C°-on

lel. Ilyen körülmények között a $D\eta$ -szorzat alkalmasabb (mint D) az összehasonlításra. Ennek ui. a legegyszerűbb viszonyok között a Stokes-törvény szerint állandónak kellene lennie. A vizsgált rendszerben azonban az öndiffúzió-koefficiens és a tiszta metanolra vonatkoztatott relatív viszkozitás szorzata ($D^*\eta_r$) is függ a folyadék összetételétől, de másként, mint D^* (3. ábra). Víz hatására $D^*\eta_r$ értéke mindhárom hőmérsékleten növekszik, majd kb. 45 mól-% metanoltartalomnál maximumon áthaladva ismét csökken. 10 C°-on kb. 8 mól-% metanoltartalomnál minimuma is van e szorzatnak, ami azonban a magasabb hőmérsékleteken eltűnik.

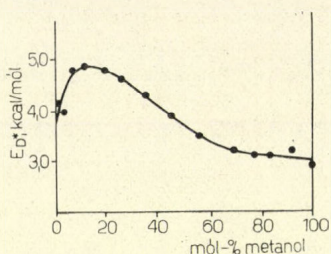
Az öndiffúzió-koefficiens hőmérséklettel való változását vizsgálva megállapítható, hogy $\lg D^*$ jó közelítéssel lineárisan változik $\frac{1}{T}$ -vel. Az egye-

* Ezt a hibahatárt a ^{42}K alkalmazása esetén sem léptük túl, bár egyébként azonos körülmények között a diffúziós idő rövidege megnöveli a mérés hibáját (a relatív hiba első közelítésben fordítottan arányos a diffúziós idővel, illetve a D^*t/l^2 értékével).

²⁶ J. Timmermans: The Physico-chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions, Vol. 4. Interscience Publishers, Inc., New York, 1960. 163. o.

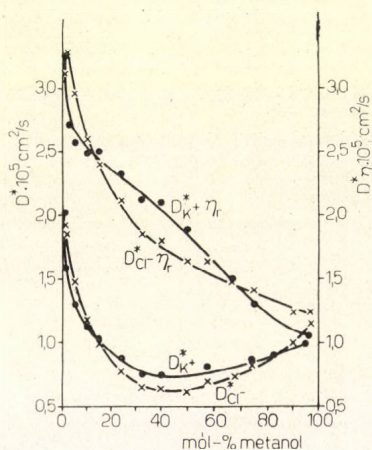
nes hajlásszögéből kiszámítottuk az öndiffúzió 10–35 C°-ra vonatkozó közepes aktiválási energiáját (E_D^*). Növekvő víztartalommal az öndiffúzió aktiválási energiája kezdetben nő, majd kb. 15 mól-% metanoltartalomnál határozott maximum megy át (4. ábra).

Megmértük 25 C°-on a metanol öndiffúzió-koefficiensét olyan metanol-víz elegyekben is, amelyek 0,215 mól-% KCl-ot*, illetve 0,215 mól-% sósavat is tartalmaznak. Ilyen körülmények kö-



4. ábra

A metanol öndiffúziójának átlagos aktiválási energiája (E_D^*) metanol-víz elegyekben



5. ábra

A kálium- és kloridion öndiffúzió-koefficiense (D_{K^+} , illetve D_{Cl^-}) és $D^*\eta_r$ -szorzata metanol-víz elegyekben 25 C°-on 0,215 mól-% KCl-koncentráció esetén

zött nem tapasztaltunk a kísérleti hibákat meghaladó eltérést a megfelelő — elektrolitot nem tartalmazó — elegyekben mért értékektől.

A metanol-víz elegyekben oldott kálium-klorid ionjainak öndiffúzió-koefficiensére vonatkozó mérések eredményeit az 5. ábra foglalja össze. Metanoltól kiindulva víz hozzáadására mindkét ion öndiffúzió-koefficiense csökken és 35–40 mól-% metanol koncentrációtartományban lapos minimumon megy át, amelyet viszonylag meredek növekedés követ a tiszta vizig. A 15–80 mól-% metanoltartalmú tartományban a káliumion öndiffúzió-koefficiense valamivel nagyobb a kloridionénál, az ennél kevesebb és több metanolt tartalmazó oldatokban fordított a helyzet.

* Ekkora a telített KCl-oldat koncentrációja tiszta metanolban.

Tekintve, hogy az öndiffúzió-koefficiens minimuma a viszkozitás maximumához közeli koncentrációtartományban van, a kálium-klorid ionjaira vonatkozó $D^*\eta_r$ -szorzatnak az összetétel függvényében nincs szélső értéke. Mindkét ion $D^*\eta_r$ -szorzata monoton növekszik a víz koncentrációjának növekedésével, és egymáshoz viszonyított értékük is D^* -hez hasonlóan változik a koncentráció függvényében (5. ábra).

Az eredmények diszkussziója

A kálium-klorid ionjainak öndiffúzió-koefficiense az összetétel függvényében bizonyos mértékig hasonlóan minimumon megy át, mint a megfelelő oldatok ekvivalens vezetőképessége¹, de a $D^*\eta_r$ -szorzat menete számottevően különbözik a megfelelő $\Delta\eta$ -szorzat menetétől. Ez arra mutat, hogy a kálium-klorid ionjainak bolyongását és az elektromos erőtér hatására bekövetkező vándorlását különbözőképpen befolyásolja a közeg összetételének a változása.

Az ionok $D^*\eta_r$ -görbéiből — egyéb tapasztalatokkal összhangban — kitűnik, hogy mozgékony-ságuk változása nem értelmezhető a Stokes—Einstein-féle hidrodinamikai modell alapján. Ha feltételezzük, hogy a víztartalom növekedtével nagyobb mértékben nő a diffundáló ionok hidrodinamikai sugara, mint amekkora csökkenés az alkohol általi szolvatációnak megfelelne, akkor növekvő víztartalommal a $D^*\eta_r$ -szorzat csökkenését várunk. A tapasztalat viszont ezzel ellentétes. Ez valószínűleg azzal is összefügg, hogy az ionok közvetlen környezetében jelentősebben változik meg az oldat szerkezete, mint az makroszkopikusan észlelhető, s így ott a mikroviszkozitás jelentősen eltér a makroszkopikus értéktől.

Említésre méltó, hogy a metanol öndiffúziójának az aktiválási energiája hasonlóan változik az oldószer összetételével, mint az elektrolitikus vezetetésé¹. Az aktiválási energia—összetétel görbék menete és maximumának helye úgyszólván megegyezik, ami arra mutat, hogy e vonatkozásban ugyanazok a tényezők irányadók.

Az öndiffúzió aktiválási energiája maximumának a koncentrációtartománya összhangban van Szamojlov²⁷ elméletével, amely szerint a jégszerű szerkezetű vízben levő szerkezeti üregek nemelektrolit-molekulák, pl. alkoholmolekulák általi betöltése erősíti a víz szerkezetét. Valamennyi szerkezeti üreg nemelektrolit-molekula általi betöltéséhez 17 mól-% nemelektrolit szükséges, ez felel meg a szerkezet maximális megerősítésének. Mint legkisebb molekulájú alkoholra, a metanolra vonatkozóan kísérletileg 19 mól-%-nál találta a viszonylag legstabilisabb szerkezetet.

Irodalmi adatok szerint a metanol-víz rendszerben a metanol parciális móltérfogata minimumának helye is itt van^{28, 29}. Méréseink szerint kb. ugyanilyen metanolkoncentrációjú oldatokban van

²⁷ М. Н. Буслева и О. Я. Самойлов: Ж. структур. хим. 4. 502. 1963.

a metanol öndiffúzió-koefficiensének a minimuma és az öndiffúzió aktiválási energiájának a maximuma. Valószínűleg tehát ezek az adatok is a víz szerkezetének stabilizálódására utalnak. Növekvő metanoltartalommal úgy látszik a metanol szerkezetbontó hatása dominál, és ennek következményeként növekszik az öndiffúzió-koefficiens és csökken az aktiválási energia.

A metanol öndiffúzió-koefficiensére vonatkozó $D^*\eta_r$ -szorzat kb. 8 mól-% metanoltartalomnál 10 C°-on mutatkozó minimuma a molekulák mozgását akadályozó kölcsönhatásra mutat. A $D^*\eta_r$ kb. 50 mól-%-nál kialakuló maximuma a szerkezet fellazulására utal.

Köszönettel tartozunk Jankó Béláné és Léb László technikusoknak a kísérleti munkában nyújtott segítségükért.

Összefoglalás

A metanol öndiffúzió-koefficiense a metanol-víz, a metanol-víz-kálium-klorid és a metanol-víz-sósav rendszerben az összetétel függvényében 15–20 mól-% metanoltartalomnál minimumon halad át. A $D^*\eta_r$ -szorzat mintegy 45 mól-%-nál maximumon megy át és alacsonyabb hőmérsékleten 8 mól-%-nál kis minimumot is mutat.

Az öndiffúzió aktiválási energiájának kb. 15 mól-%-os elegyben van maximuma.

A metanol-víz elegyekben oldott kálium-klorid kétféle ionjának az öndiffúzió-koefficiense alig különbözik egymástól. Az ionok öndiffúzió-koefficiense vízből, illetve metanolból kiindulva

²⁸ И. В. Матяш и В. И. Яшкичев: Ж. структ. хим., 5. 13. 1964.

²⁹ H. A. Neidig, R. T. Yingling, K. L. Lockwood and T. G. Teates: J. Chem. Educ., 42. 309. 1965.

a másik komponens hatására csökken és 35–40 mól-% között lapos minimumon megy át. A K^+ - és a Cl^- -ionra vonatkozó $D^*\eta_r$ -szorzatnak nincs szélső értéke, a víztartalom növelésével monoton nő.

Self-diffusion coefficients of the system methanol-water-potassium chloride. T. Erdey-Grúz, P. Fodor-Csányi, B. Lévay and E. Szilágyi-Györi

The self-diffusion coefficient of methanol exhibits in the systems methanol-water, methanol-water-potassium chloride and methanol-water-hydrochloric acid a minimum dependence on the composition at a methanol content of 15–20 mole-%. The product $D^*\eta_r$ passes at about 45 mole-% through a maximum, and at lower temperatures also through a small minimum at 8 mole-%.

The activation energy of self-diffusion has a maximum in mixtures containing about 15 mole-% of methanol.

In methanol-water mixtures the self-diffusion coefficients of the ions of two kinds of dissolved potassium chloride differ only slightly from each other. Starting with pure water or methanol, the self-diffusion coefficients of the ions decrease on the addition of the other component, and pass between 35 and 40 mole-% through a flat minimum. The product $D^*\eta_r$ for the K^+ and Cl^- ions has no extreme value; it shows a monotonic increase with increasing water content.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Fizikai Kémiai és Radiológiai Tanszéke.
Érkezett: 1970. III. 25.

A dioxán öndiffúzió-koefficiensének meghatározása a dioxán-víz és a dioxán-metanol rendszerben

ERDEY-GRÚZ TIBOR és LÉVAY BÉLA

Metanol-víz rendszerben végzett kísérleteink alapján megállapítottuk¹, hogy az öndiffúzió-koefficiensnek mint az összetétel függvényének minimuma van, amely a viszonylag legerősebb folyadékszerkezetnek felel meg. Annak a kiderítésére, hogy mennyiben változnak meg a viszonyok, ha a folyadékelegy egyik komponense nem tartalmaz hidroxilcsoportot, dioxán-víz és dioxán-metanol elegyekben tanulmányoztuk a dioxán öndiffúzió-koefficiensét 25 és 35 C°-on.

¹ Erdey-Grúz T., Fodorné Csányi P., Lévay B. és Szilágyi-Györi É.: Magyar. Kém. Folyóirat, 77. 145. 1971.

A vizsgált rendszerek közül csak a dioxán-víz elegyekre találtunk az irodalomban öndiffúzió-adatokat^{2–4}. Az eddigi mérések eredményei azonban meglehetősen eltérnek egymástól, ezért indokoltnak véltük dioxán-víz elegyekben újra megmérni az öndiffúzió-koefficienst, azonos módszerrel, mint a dioxán-metanol elegyekben.

² A. Fratiello and D. C. Douglass: J. Mol. Spectroscopy, 11. 465. 1963.

³ B. Brun: Étude des interactions particulières par mesure des coefficients de self-diffusion (Thèse), 1967.

⁴ C. J. Clemett: J. Chem. Soc., (A), 1969. 458.