

ПОЛЯРИЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

И. И. Заславский

Ивановский химико-технологический институт

Изучением объемных изменений в растворах, которые мы в настоящее время обычно объясняем поляризующим влиянием молекул и ионов растворенного тела, занимались многие. В отдельных случаях здесь удавалось установить более или менее точные количественные закономерности, охватывающие те или иные частные случаи растворов.

Так, Оствальд¹ указал на тесную связь между объемными изменениями и оптическими свойствами растворов. Вальсон² дал метод приближенного определения удельного веса растворов солей, исходя из немногих эмпирически найденных модулей. Томсен³ подчеркнул тесный количественный параллелизм между сжатием и расширением растворов при некоторых реакциях и соответствующим тепловым эффектом. Заславский⁴ связал объемные изменения при растворении кислот со степенью диссоциации последних в растворах; он же показал, что вообще все протекающие в растворах электролитов процессы комплексобразования обуславливают соответствующие вполне закономерные изменения в объемах. Массон и Геффен⁵ обратили внимание на строгую зависимость так называемого кажущегося молекулярного объема некоторых растворенных солей от объемных концентраций растворов и т. д.

С теоретической точки зрения рассматриваемый нами вопрос был впервые широко освещен Нернстом и Друде⁶ в созданной ими теории электрострикции. Однако примененные названными авторами методы количественного расчета сжимающего воздействия отдельных ионов должны быть признаны в настоящее время неудовлетворительными и не отвечающими современным взглядам на сущность растворов. В связи с этим необходимо, конечно, внести соответствующие существенные поправки и в те конечные выводы, к которым пришел Нернст.

Наиболее глубокую и интересную критику теории электрострикции мы находим у Таммана.⁷ Уравнение состояния раствора определенной концентрации при данной температуре то же, что и для чистого растворителя, находящегося при той же температуре, но под определенным повышенным давлением. Вычисляемое здесь так называемое приращение внутреннего давления ΔK вызвано, по Тамману, вовсе не воздействием электрических зарядов ионов, а исключительно специфическими силами химического сродства. Тамман неоднократно подчеркивает, что предложенная им константа ΔK может быть рассматриваема как механическая мера химического сродства различных молекул.

Мы, в свою очередь, предлагаем для изучения объемных соотношений в растворах новый метод. Наш метод теоретически достаточно обоснован и во многих случаях легко применим на практике. В последующем изложении мы даем под величиной сжатия ΔV в миллилитрах то сжатие (+) или то расширение (—), которое наблюдается на опыте при растворении кристаллов соли в 1000 г жидкой воды. В целях достижения наибольшей сравнимости результатов мы везде работали с растворами одной и той же ионной концентрации. Количество растворенного вещества подобрано таким образом, что во всех случаях в растворе на 1000 г воды приходится $2N$ ионов (N — число Авогадро = $6.06 \cdot 10^{23}$), образовавшихся из целого диссоциированной соли. В 1000 г воды содержится $1000 : 18.016 = 55.5$ г-мол. воды или $55.5 N$ простейших молекул воды. $2N$ ионов растворенного вещества могут быть получены, очевидно, при растворении одного г-мол. соли типа RX , двух третей г-мол. вещества типа RX_2 , половины г-мол. электролита типа RX_3 и т. д. Таким образом во всех наших растворах на каждые 55.5 молекул воды находится 2 иона растворенного

вещества, или, другими словами, один ион везде взаимодействует с 27.75 молекулами воды.

Неоспоримые данные рентгенографического анализа приводят нас к убеждению, что большинство исследованных жидкостей имеет вполне определенно выраженную решеткообразную структуру, столь характерную для твердых кристаллов, а поэтому применяемое нами прямое сравнение объемов тел в твердом кристаллическом и в жидком состояниях не встречает принципиальных возражений с теоретической стороны. К тому же непосредственное сопоставление свидетельствует о том, что объемы V_T химических веществ, наблюдаемые на опыте при низких температурах для твердого кристаллического состояния, обычно очень близки к вычисленным для той же температуры путем экстраполяции объемам $V_{ж}$ тех же тел в переохлажденном расплавленном состоянии. Для иллюстрации этого положения мы в табл. 1 сравниваем величины V_T и $V_{ж}$ для ряда веществ, пользуясь оригинальными данными Сугдена, Егера, Ван'Лаара и Гульдберга.⁸

ТАБЛИЦА 1
Объемы в твердом (V_T) и расплавленном ($V_{ж}$) состояниях

Наименование вещества	V_T	$V_{ж}$	Наименование вещества	V_T	$V_{ж}$
Cl	16.3	16.4	PbCl ₂	46.2	46.2
Br	19.2	19.2	HgCl ₂	48.4	48.2
J	24.5	24.3	HgBr ₂	58.4	57.0
HCl	23.7	24.1	HgI ₂	69.8	70.8
GeCl ₄	84.3	84.9	SiBr ₄	98.8	97.8
SnCl ₄	89.7	89.5	SnI ₄	181.9	181.5
TiCl ₄	86.1	85.8	KF	22.5	21.8
HNO ₃	83.1	82.7	RbF	26.3	26.8
CuCl	23.8	23.4	CsF	32.0	31.6
SnCl ₂	47	47.2			

Таким образом ошибки, вызываемые якобы недопустимым сопоставлением свойств веществ, взятых в несравнимых состояниях (твердое и жидкое), отнюдь не могут быть значительными и во всяком случае не могут существенно исказить характер наших конечных выводов.

Определяемая нами на основе прямых опытных наблюдений величина ΔV находится, само собой разумеется, в прямой связи с изменением существующего в жидкости внутреннего давления. Резкое сжатие, сопутствующее во многих случаях акту растворения, не может не повысить величину внутреннего давления и наоборот. Не удивительно поэтому, что мы встречаемся с отчетливой аналогией нашего ΔV и таммановского внутреннего давления ΔK . Как известно, Тамман определяет свое ΔK двумя методами — изучая тепловое расширение раствора и непосредственно наблюдая сжатие при повышении давления — и в обоих случаях получает согласные результаты, что естественно является дальнейшим подтверждением правильности как теории, так и каждого из методов отдельности.

В табл. 2 и на рис. 1 мы приводим найденные нами значения ΔV в миллилитрах для растворов 2N ионов растворителя в 100 г воды и на ряду с этим значения ΔK в атмосферах, рассчитанные Тамманом на основе опытов Рентгена и Шнейдера.⁹ Последние авторы наблюдали сжимаемость растворов, содержащих 0.7 г-мол. соли в одном литре раствора. Несмотря на значительную разницу в концентрациях сравниваемых растворов, наши растворы почти в три раза концентрированнее, чем у Рентгена и Шнейдера, — последовательность изменения ΔK и ΔV несомненно одинакового порядка.

Таким образом для характеристики изменения внутреннего давления в растворах наше ΔV пригодно, повидимому, в такой же мере, как и ΔK у Таммана. Однако наши конечные выводы будут в большей степени иными, чем это было у Таммана. Указанное расхождение в выводах объясняется не только тем, что определение ΔV связано с меньшими опытными погрешностями по сравнению с методами определения ΔK , но еще и тем обстоятельством, что мы имеем в своем распоряжении значительно более широкий опытный материал.

Во всех последующих таблицах величина ΔV рассчитана нами по формуле:

$$\Delta V = V_{\text{в}} + V_{\text{т}} - V_{\text{р}}$$

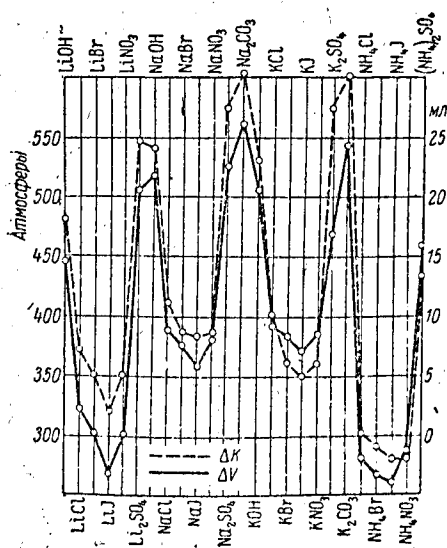


Рис. 1. Изменение внутреннего давления ΔK и объемные изменения ΔV .

Здесь V_v обозначает объем в миллилитрах 1000 г воды при температуре t° (табл. 3). M и V_t обозначают соответственно вес в г-мол. и объем в миллилитрах такого количества соли, которое после растворения дает в результате диссоциации $2N$ ионов (N — число Авогадро). V_p отвечает объему в миллилитрах раствора указанной концентрации при температуре t° . Под величиной сжатия ΔV

ТАБЛИЦА 3

Объемы 1000 г воды в миллилитрах при температурах опытных наблюдений t°

t°	V_v	t°	V_v
15	1000.87	19	1001.57
17	1001.20	20	1001.77
18	1001.38		

мы даем в миллилитрах конечное сжатие (+) или расширение (—), которое наблюдается при процессе растворения. Данные для V_t заимствованы из наших прежних работ; данные для V_p взяты либо из наиболее надежных литературных источников, либо получены в результате собственных экспериментальных измерений.

Изучение растворов хлоридов (табл. 4 и рис. 2) уже указывает нам с полной очевидностью, что электрическое поле многовалентных ионов способ-

ТАБЛИЦА 2

Изменение объема растворов ΔV и приращение внутреннего давления ΔK

Наименование вещества	ΔK	ΔV	Наименование вещества	ΔK	ΔV
LiOH	480	14.6	KOH	530	20.6
LiCl	370	2.2	KCl	400	9.2
LiBr	350	0.1	KBr	360	8.2
LiJ	320	— 3.1	KJ	350	7.1
LiNO ₃	350	0.0	KNO ₃	360	8.5
Li ₂ SO ₄	547	20.5	K ₂ SO ₄	575	16.9
NaOH	540	21.7	K ₂ CO ₃	607	24.3
NaCl	410	8.9	NH ₄ Cl	300	— 2.2
NaBr	385	7.5	NH ₄ Br	290	— 3.3
NaJ	380	5.3	NH ₄ J	280	— 3.8
NaNO ₃	385	8.1	NH ₄ NO ₃	280	— 1.4
Na ₂ SO ₄	575	22.4	(NH ₄) ₂ SO ₄	433	16.0
Na ₂ CO ₃	607	26.2			

ТАБЛИЦА 4

Хлориды

Хлориды	M	V_t	V_p	t°	ΔV
HCl	1	24.3	1020.4	20	5.7
α -NH ₄ Cl	1	35.0	1038.9	20	— 2.2
β -NH ₄ Cl	1	42.2	1038.9	20	5.0
LiCl	1	20.5	1020.1	20	2.2
NaCl	1	27.0	1019.9	20	8.9
KCl	1	37.6	1030.2	20	9.2
α -RbCl	1	42.4	1031.9	20	12.3
β -RbCl	1	36.0	1031.9	20	5.9
α -CsCl	1	51.8	1042.6	20	11.0
β -CsCl	1	42.2	1042.6	20	1.4
BeCl ₂	2/3	28.0	1020.3	18	9.1
MgCl ₂	2/3	26.5	1015.3	20	13.0
CaCl ₂	2/3	34.4	1016.8	20	19.4
SrCl ₂	2/3	34.2	1016.2	20	19.8
BaCl ₂	2/3	35.5	1021.5	20	15.8
CuCl ₂	2/3	26.5	1011.1	20	17.2
ZnCl ₂	2/3	31.1	1016.5	20	16.4
CdCl ₂	2/3	30.2	1020.0	20	12.0
MnCl ₂	2/3	27.8	1017.5	18	11.7
FeCl ₂	2/3	26.7	1018.0	18	15.1
CoCl ₂	2/3	25.7	1012.5	20	15.0
NiCl ₂	2/3	24.5	1008.5	20	17.8
AlCl ₃	1/2	26.7	1011.2	18	19.3
α -CrCl ₃	1/2	27.2	1008.7	18	19.9
β -CrCl ₃	1/2	27.2	1015.1	18	18.4
FeCl ₃	1/2	27.9	1017.5	20	12.2

ствуется более значительному росту ΔV по сравнению с электрическим полем ионов одновалентных. Хотя в наших растворах солей двухвалентных металлов только одна треть от общего количества ионов несет на себе двойной положительный заряд, а в растворах хлоридов трехвалентных металлов тройным зарядом обладает только одна четверть всех ионов, — все же влияние этих многовалентных ионов сказывается в данном случае столь резко, что, несмотря на широкую зависимость величины сжатия растворов от индивидуальных особенностей отдельных ионов, мы замечаем во всех случаях более высокие значения ΔV в растворах хлоридов многовалентных металлов по сравнению с растворами хлоридов одновалентных металлов. Таким образом утверждение Таммана, что величина внутреннего давления растворов не находится в прямой связи с зарядностью ионов растворенного вещества, должно быть оставлено как противоречащее опытным данным.

ТАБЛИЦА 5
Бромиды

Бромиды	M	V_T	V_P	ρ	ΔV
HBr	1	27.9	1026.5	20	3.2
α -NH ₄ Br	1	40.3	1045.0	18	-3.3
β -NH ₄ Br	1	49.3	1045.0	18	6.2
LiBr	1	25.1	1026.8	20	0.1
NaBr	1	32.1	1026.4	20	7.5
KBr	1	43.3	1036.9	20	8.2
α -RbBr	1	49.4	1042.0	20	9.2
β -RbBr	1	42.7	1042.0	20	2.5
α -CsBr	1	58.6	1049.2	20	11.2
β -CsBr	1	47.9	1049.2	20	0.5
MgBr ₂	2/3	31.9	1024.2	20	9.5
CaBr ₂	2/3	39.7	1025.8	20	15.7
SrBr ₂	2/3	39.1	1027.9	20	13.0
BaBr ₂	2/3	41.5	1032.5	20	10.8
ZnBr ₂	2/3	35.7	1023.1	20	14.4
CdBr ₂	2/3	34.4	1030.1	20	6.1
MnBr ₂	2/3	32.7	1026.6	18	7.5
FeBr ₂	2/3	31.0	1021.3	18	11.1
CoBr ₂	2/3	29.5	1020.5	18	10.4
NiBr ₂	2/3	28.5	1016.7	18	13.2
AlBr ₃	1/2	39.4	1036.2	20	4.6
CrBr ₃	1/2	34.3	1022.2	18	13.5
InBr ₃	1/2	37.4	1032.1	18	6.7

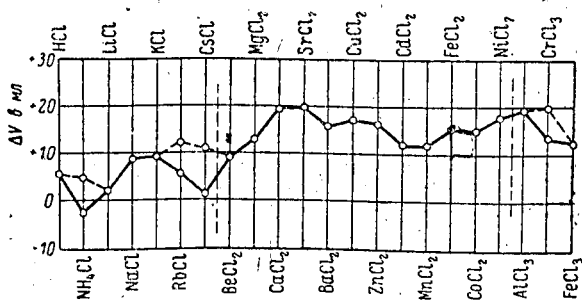


Рис. 2. ΔV у хлоридов.

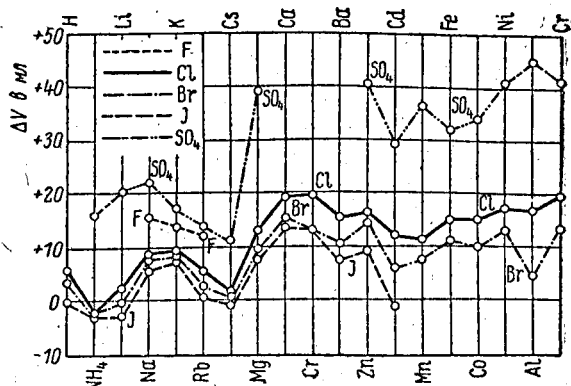


Рис. 3. ΔV у сульфатов, фторидов, хлоридов, бромидов и иодидов.

Интересную картину дает нам сравнение величин ΔV в ряду фториды — хлориды — бромиды — иодиды — сульфаты (рис. 3). Кривые галогенидов на всем протяжении закономерно расположены одна над другой; здесь наименьший по объему фторид-ион вызывает максимальное сжатие, слабее сжимает хлорид-ион, еще слабее сжимает следующий по объему бромид-ион, и наконец, самый большой иодид-ион обуславливает минимальную величину для ΔV . Кривая сульфатов, где сказывается влияние двухвалентного сульфат-иона, расположена резко выше других кривых. Обращают на себя внимание постоянно повторяющиеся минимумы в значениях Δv у солей аммония, цезия и кадмия.

Отнюдь не менее интересна диаграмма на рис. 4, где сравниваются значения ΔV для нитратов, галогенидов и сульфатов.

некоторых щелочных и щелочноземельных металлов. Здесь мы видим, что сложный нитрат-ион оказывает на ΔV влияние совершенно того же порядка, как и простые одновалентные галогенид-ионы; таким образом сжимающее воздействие частиц определяется в основном не количеством атомов, их составляющих, а зарядностью иона. Двувалентный сульфат-ион во всех случаях резко повышает ΔV . Точно так же двувалентные катионы щелочноземельных металлов сжимают при прочих равных условиях раствор сильнее, чем одновалентные ионы щелочных металлов. Но, в противоположность анионам, мы замечаем у катионов новую особенность: большой рубидий-ион по своему сжимающему воздействию расположен между меньшими по размеру катионами натрия и лития; точно

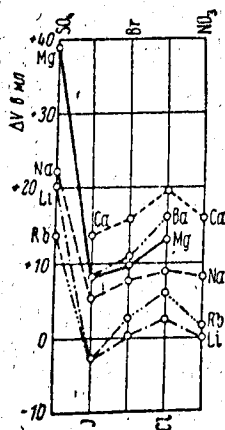


Рис. 4. ΔV у нитратов, хлоридов, бромидов и сульфатов некоторых щелочных и щелочноземельных металлов.

ТАБЛИЦА 6

Иодиды

Иодиды	M	V_T	V_P	t°	ΔV
HJ	1	36.2	1038.3	20	— 0.3
α -NH ₄ J	1	50.7	1055.9	18	— 3.8
β -NH ₄ J	1	57.7	1055.9	18	3.2
LiJ	1	32.9	1037.8	20	— 3.1
NaJ	1	40.9	1037.4	20	5.3
KJ	1	53.8	1048.0	20	7.1
α -RbJ	1	58.4	1053.1	20	7.1
β -RbJ	1	51.8	1053.1	20	0.5
α -CsJ	1	69.0	1060.5	20	10.3
β -CsJ	1	57.6	1060.5	20	— 1.1
MgJ ₂	2/3	41.9	1036.1	20	7.6
CaJ ₂	2/3	49.5	1037.5	20	13.8
SrJ ₂	2/3	50.1	1038.9	20	13.0
BaJ ₂	2/3	50.7	1044.6	20	7.9
ZnJ ₂	2/3	44.9	1037.5	20	9.2
CdJ ₂	2/3	48.1	1046.0	20	— 1.1

ТАБЛИЦА 7

Фториды

Фториды	M	V_T	V_P	t°	ΔV
NaF	1	15.1	1000.8	18	15.7
KF	1	23.4	1010.9	18	13.9
RbF	1	27.0	1016.4	18	12.0

ТАБЛИЦА 8

Нитраты

Нитраты	M	V_T	V_P	t°	ΔV
HNO ₃	1	38.5	1081.2	20	4.1
NH ₄ NO ₃	1	46.5	1049.7	20	— 1.4
LiNO ₃	1	29.1	1080.9	20	0.0
NaNO ₃	1	37.7	1081.4	20	8.1
KNO ₃	1	48.2	1041.5	20	8.5
Rb(NO ₃) ₂	1	46.5	1046.8	20	1.5
AgNO ₃	1	39.0	1031.7	20	9.1
Ca(NO ₃) ₂	2/3	44.4	1031.0	18	15.8
Sr(NO ₃) ₂	2/3	48.1	1033.3	20	16.6
Pb(NO ₃) ₂	2/3	48.1	1035.2	20	14.7

так же наибольший по объему ион бария сжимает сильнее, чем ион магния, но слабее, чем ион кальция.

Систематический обзор фактического материала мы заканчиваем, наконец, на растворимых натриевых солях различных кислот (табл. 10 и рис. 5). Несмотря на наличие большого числа, самых разнообразных по своему составу и строению анионов, мы и здесь отмечаем резкое отличие в воздействии на изменение ΔV однозарядных и многозарядных ионов. Внутри каждой из этих групп анионов можно, в свою очередь, отметить широкие колебания в значениях

величины ΔV в зависимости от индивидуальных химических особенностей отдельных типов ионов. В частности, в группе однозарядных анионов обращает на себя внимание по своему сильно сжимающему воздействию гидроксил-ион.

На основе приведенного фактического материала можно сделать следующие обобщения.

Величина сжатия растворов ΔV находится в непосредственной зависимости не только от концентрации ионов растворенного вещества,¹⁰ но и от их заряда. Многовалентные ионы сжимают раствор значительно сильнее, чем одновалентные. Это ясно вытекает из изучения буквально всех вышеприведенных рядов. С точки зрения теории данное явление может быть объяснено таким образом, что в силу наличия электрического заряда у растворенных частиц, а также вследствие наличия значительного дипольного момента у молекул воды, межчастичные силы играют весьма большую роль в водных растворах электролитов. При этом нельзя, разумеется, упускать из виду, что структура воды вблизи иона неминуемо должна существенно измениться. Без точного понимания структуры воды, а в этом отношении у нас имеются большие пробелы, нельзя, конечно, надеяться построить вполне удовлетворительную теорию растворов.

На поляризующем воздействии ионов сказывается еще влияние химической индивидуальности отдельных ионов. Силы между ионами и соседними молекулами воды резко специфичны и определяются отнюдь не только диэлектрической постоянной, величиной заряда и соответственными расстояниями.

Ряд фактов, в том числе и учет объемных изменений, заставляет предполагать, что отдельные ионы могут вступать в прочную связь с близлежащими молекулами воды, и характер воздействия таких гидратированных ионов на остальную массу растворителя не может быть учтен в настоящее время с достаточной мерой ясности. Отметим, как данное опыта, слабое сжимающее

ТАБЛИЦА 9

Сульфаты

Сульфаты	M	V_T	V_P	t°	ΔV
$(NH_4)_2SO_4$. . .	2/3	49.8	1034.6	20	16.0
Li_2SO_4	2/3	83.8	1014.6	20	20.5
Na_2SO_4	2/3	85.2	1014.9	20	22.1
Rb_2SO_4	2/3	49.8	1037.2	20	13.9
Cs_2SO_4	2/3	56.8	1047.8	20	11.3
$CuSO_4$	1	45.0	1007.0	20	39.8
$MgSO_4$	1	45.2	1007.8	20	39.2
$ZnSO_4$	1	45.5	1006.4	20	40.9
$CdSO_4$	1	44.4	1016.6	18	29.2
$MnSO_4$	1	47.5	1012.8	20	36.5
$FeSO_4$	1	45.3	1014.5	18	32.2
$CoSO_4$	1	39.9	1005.7	20	34.2
$NiSO_4$	1	43.7	1004.1	18	41.0
$Al_2(SO_4)_3$	2/5	50.4	1006.3	15	45.0
$Cr_2(SO_4)_3$	2/5	58.0	1014.3	20	45.5
$Cr_2(SO_4)_3$	2/5	52.0	1011.6	15	41.3

ТАБЛИЦА 10

Соли натрия

Соли натрия	M	V_T	V_P	t°	ΔV
NaF	1	15.1	1000.8	18	15.7
$NaCl$	1	27.0	1019.9	20	8.9
$NaBr$	1	32.1	1026.4	20	7.5
NaJ	1	40.9	1037.4	20	5.3
NaN_3	1	35.3	1029.3	20	7.8
$NaNO_2$	1	31.9	1025.1	15	7.7
$NaNO_3$	1	37.7	1031.4	20	8.1
$NaClO_3$	1	43.0	1038.5	18	5.9
$NaBrO_3$	1	46.0	1037.0	18	10.4
$NaClO_4$	1	49.0	1047.0	18	8.4
$NaOH$	1	18.8	998.9	20	21.7
$NaHSO_4$	1	43.8	1034.0	20	11.6
$NaHCO_3$	1	38.1	1025.7	18	13.8
$HCOONa$	1	35.3	1028.0	20	9.2
CH_3COONa	1	53.6	1043.4	20	12.0
Na_2S	2/3	28.1	997.2	18	32.3
Na_2SO_3	2/3	32.0	1010.6	19	21.4
Na_2SO_4	2/3	35.5	1014.9	20	22.4
$Na_2S_2O_3$	2/3	63.5	1024.8	20	38.7
Na_2SeO_4	2/3	40.7	1019.2	15	21.5
Na_2CrO_4	2/3	39.9	1017.6	18	23.7
Na_2MoO_4	2/3	41.8	1023.7	15	18.5
Na_2WO_4	2/3	47.0	1027.1	20	19.9
Na_2CO_3	2/3	27.9	1008.5	20	26.2
Na_2SiO_3	2/3	31.1	998.6	18	33.9
Na_3PO_4	1/2	32.4	1001.8	15	31.5
Na_3AsO_4	1/2	36.7	997.9	17	38.8

действие одновалентных положительных ионов аммония, лития, цезия и отрицательных ионов иода; из двувалентных ионов по относительно слабому сжимающему воздействию обращают на себя внимание ионы кадмия. Наоборот, в присутствии одновалентного отрицательного гидроксил-иона наблюдается резко выраженное возрастание величины ΔV .

В одной из своих ближайших работ мы предполагаем остановиться на отдельных частных отклонениях от общих закономерностей в опытно наблюдаемых объемных изменениях растворов, которые мы пытаемся поставить в связь с явлениями полиморфизма и с подвижностью ионов в растворах электролитов.

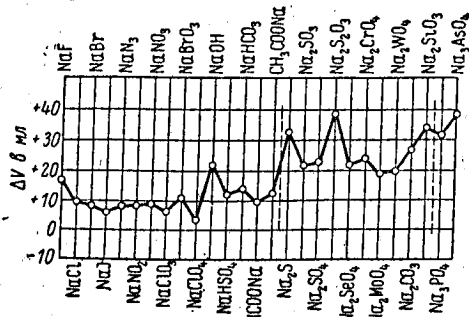


Рис. 5. ΔV у солей натрия.

Выводы

1. В настоящей работе поляризующие свойства ионов в растворе изучаются с помощью наблюдения над изменением величины сжатия ΔV . Под этой величиной обозначено то сжатие или, наоборот, то расширение, которое опытно замечается при явлении растворения кристаллической соли в воде.

2. Для всех сравниваемых растворов соблюдена одинаковая ионная концентрация: один ион растворенного вещества на 27.75 простейших молекул воды (H_2O).

3. Рассмотрено изменение ΔV в рядах фторидов, хлоридов, бромидов, иодидов, нитратов и сульфатов. Кроме того отдельно рассматриваются натриевые соли различных кислот.

4. Отмечается аналогия между ΔV и приращением внутреннего давления раствора ΔK .

5. Опытным подтверждается зависимость ΔV от валентности ионов и от индивидуальных особенностей последних.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Ostwald. Pogg. Ann., Erg.-Bd., 8, 154 (1876). — 2. F. Valson. C. R., 73, 441 (1874). — 3. J. Thomsen. Pogg. Ann., 138, 65 (1869). — 4. И. И. Заславский. Ж. О. Х., 6, 1470 (1936); Ж. Ф. Х., 5, 1440 (1934); I. I. Saslawsky. Z. für Physik, 100, 345 (1936); Z. phys. Ch. [A], 169, 305 (1934). — 5. W. Geffken. Z. phys. Ch. [A], 155, 1 (1931). — 6. P. Drude und W. Nernst. Z. phys. Ch., 15, 79 (1894). — 7. G. Tammann. Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen. Hamburg, 1907. — 8. W. Biltz. Raumchemie der festen Stoffe. Leipzig, 1934. — 9. Röntgen und Schneider. Wied. Ann., 29, 105 (1886). — 10. И. И. Заславский. Ж. О. Х., 3, 897 (1933).

Поступило в Редакцию
16 ноября 1938 г.