СОЛЬВАТАЦИЯ ИОНОВ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

II. ВЫЧИСЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ СОЛЬВАТАЦИИ С УЧЕТОМ ОТДЕЛЬНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ ЕЕ ЭФФЕКТОВ

К. П. Мищенко и А. М. Сухотин

Первое теоретическое вычисление энергии гидратации, как известно, было проведено Борном [1] на основе представлений о воде, как о непрерывной среде, характеризуемой диэлектрической постоянной D.

Позднее Уэбб [2] пытался внести некоторое уточнение в этот расчет, учитывая изменения D и сжатие воды вблизи иона. Его метод в дальнейшем неоднократно подвергался справедливой критике.

Ван-Аркель [3] высказал некоторые соображения о путях расчета энергии гидратации при помощи представлений о модели молекулы воды. Но дальше нескольких ориентировочных примеров вычисления он не пошел. Однако избранный им путь, как будет видно ниже, кажется нам более целесообразным, чем пути ряда последующих авторов.

В известной работе Бернала и Фоулера [4] энергия гидратации после перечисления ряда составляющих ее эффектов и пренебрежения значительным числом из них вычисляется фактически как алгебраическая сумма трех членов. Из них первый характеризует взаимную энергию иона и молекул воды с некоторыми поправками; второй пытается учесть изменение энергии в связи с взаимодействием иона, гидратированного одним слоем растворителя, с близлежащими молекулами воды; наконец, третий учитывает взаимное отталкивание молекул воды в гидратной оболочке, причем авторы почему-то считают возможным принять его равным электростатической энергии одной молекулы воды в воде.

При вычислении первого члена, без веских к тому оснований, для всех одновалентных ионов принято координационное число $n = 4$ (кроме того, опущен, как уже указывалось, ряд составляющих эффектов). Второй член вычисляется по уравнению Борна, причем в него входит эффективный радиус R_2, значение которого никак не обосновано. О третьем члене мы уже говорили. Все вычисление страдает, с нашей точки зрения, смешением модельных представлений с использованием теории непрерывной среды, эмпирических фактов и не строго обоснованных допущений, вроде принятия для всех одновалентных ионов $n = 4$. Радиус молекулы воды во всех расчетах принят равным 1,38 Å, т. е. вода рассматривается как «вмерзшая»; в то же время в своих окончательных выводах авторы признают «рыхлую» гидратацию большинства ионов, называя их даже «негидратированными».

Из более поздних расчетов заслуживает упоминания расчет Эли и Ивенса [5], проведенный с молекулой воды как с триполем, взаимодействие которого с ионом учитывается только по закону Кулона. Сохраняя для всех одновалентных ионов введенное Берналом и Фоулером $n = 4$ и $r_w = 1{,}38$ Å, эти авторы разбирают цикл, состоящий из пяти звеньев. В этом цикле формально учитывается большинство эффектов, которыми сопровождается процесс гидратации. Однако совершенно без внимания оставлены деформационные явления, имеющие место при взаимодействиях частиц, и дисперсионные эффекты. Исключено также отталкивание молекул в сольватной оболочке, учтенное Берналом и Фоулером. Кроме того, принятие универсального координационного числа $n = 4$ приводит к тому, что весь цикл построен на представлении о тетраэдре молекул воды, извлекаемом из жидкой фазы, тетраэдрически гидратирующем ион в газовой фазе и возвращающемся вместе с ним в образовавшуюся в растворителе тетраэдрическую полость. Таким образом, при введении переменных значений n весь цикл теряет смысл.

В работе Фервея [6] имеется серьезный критический анализ вычислений Бернала и Фоулера и Эли и Ивенса. Фервей главной своей задачей ставит решение вопроса о различиях в энергиях сольватации анионов и катионов, имеющих приближенно одинаковый радиус. Поэтому полного расчета ΔF^i_h для щелочных и галоидных ионов он не дает, ограничиваясь приближенной оценкой энергий сольватации для воображаемых ионов с радиусом, равным радиусу молекулы воды (у него 1,36 Å), и с радиусом порядка 2 Å. Из энергетических соображений он делает вывод о наибольшей вероятности координационных чисел сольватации 6 и 8, рассматривая n как величину, колеблющуюся в этих пределах во времени. В результате он, мало обосновано, для всех щелочных и галоидных ионов принимает $n = 6$, приписывая только Li^+-иону $n = 4$. Ниже мы покажем, что представление о колебаниях n не может

быть обосновано энергетически. Ряд членов (взаимная поляризация иона и молекулы воды, дисперсионные взаимодействия и др.) Фервеем вообще не учитываются с аргументацией, аналогичной предшественникам: весьма произвольно принимается, что эти члены «стремятся скомпенсировать друг друга». При вычислениях Фервей оперирует с моделью молекулы, предложенной Берналом и Фоулером, произвольно принимая для нее видоизмененные значения эффективных зарядов в квадруполе.

Впервые учитывая эндоэффект отталкивания между ионом и молекулой воды в результате взаимопроникновения их электронных оболочек, Фервей пользуется известным уравнением Борна $\frac{B}{r^m}$, принимая $m = 13$, в соответствии с тем, как это делается в случае некоторых ионных кристаллов. Ниже мы покажем необоснованность принятия этого значения. Работа содержит и некоторые другие, могущие быть подвергнутыми критике допущения.

Результаты расчетов Бернала и Эли Фервей считает неверными, равным образом критикуя и приводимые ими ряды «опытных» значений теплот и энергий гидратации отдельных ионов, основанные на принятии равенства теплот гидратации для K^+ и F^-. Мы, в свою очередь, не можем согласиться и с методом разделения опытных теплот сольватации между отдельными ионами, примененным Фервеем (6). Его прием основан на поисках значений, укладывающихся на прямых, проходящих через начало координат в графике $\Delta H_h^i = f\ (1/r)$ при $r = \infty$ и $\Delta H_h^i = 0$. Во-первых, нет никаких оснований для априорного принятия прямолинейности этой зависимости; во-вторых, она (как и у Латимера [7]) подразумевает равенство добавок к «кристаллическим» радиусам ионов в растворах для всех катионов и для всех анионов. Неправильность такого допущения мы покажем в статье, посвященной радиусам ионов в растворах.

Общее направление работы Фервея, развивающего высказанные ван-Аркелем мысли, мы считаем целесообразным. Однако трудно дать количественную оценку полученных им результатов расчета, так как (как указывалось выше) конечные результаты расчета для отдельных ионов им не приводятся*. Он удовлетворяется ответом на основной вопрос, поставленный в его работе, считая доказанным, что при одинаковом r_i анионы должны иметь бóльшую энергию сольватации, чем катионы.

Последней по времени является работа Мельвин-Хьюза [9], посвященная безуспешной попытке теоретически обосновать значения ионных радиусов в формуле Борна для энергии ионной сольватации. Попутно автор приводит несколько энергетических расчетов, которые по обилию упрощений и допущений представляют собой шаг назад по сравнению со всеми упомянутыми выше работами.

В сжатой форме мы изложили методы, применявшиеся при вычислении энергии сольватации из модельных представлений нашими предшественниками.

Нам кажется, что назрела необходимость критически отобрать все ценное из этих работ, подкрепляя некоторые положения новыми аргументами и данными; расширить, где это возможно, количественную характеристику отдельных энергетических звеньев сольватационного процесса, учтя и те звенья, которые до сих пор оставлялись без внимания (например, дисперсионные эффекты). Новые опытные данные для химических энергий сольватации, приведенные нами в предыдущей работе [10], позволят нам сопоставить результат такого расчета с наиболее надежным опытным материалом. Конечной нашей задачей в этой работе является ответ на вопрос: возможно ли дальнейшее развитие проблемы энергетики сольватации на существующих основах, или эти основы себя исчерпали и необходимо введение принципиально новых представлений и предпосылок.

При более глубоком анализе описанных в литературе методов возникают два важных принципиальных вопроса, которые необходимо обсудить раньше, чем переходить к нашему способу вычисления.

Прежде всего возникает вопрос о том, является ли допустимым вычисление энергии сольватации с трактовкой молекулы воды как диполя, как это делал, например, Ван-Аркель, или необходимо, по примеру Бернала и Фоулера, Эли и Ивенса и Фервея, пользоваться «трипольной» моделью?

Трипольная модель несомненно в принципе точнее передает реальное строение молекулы воды, как можно судить по экспериментальным подтверждениям развитых Берналом и Фоулером представлений о строении

* В своем обзоре В. А. Плесков [8] по недоразумению принял приводимые Фервеем опытные данные за результаты вычислений.

жидкой воды. Однако можно привести аргументы как в пользу применения этой модели, так и в пользу внешне более упрощенной дипольной трактовки. Дипольный момент молекулы воды нам хорошо известен в результате многочисленных измерений и может служить надежной основой для расчетов. Правда, как мы видели выше, при использовании дипольной модели мы вынуждены считаться с асимметрией диполя воды. Однако удовлетворительное совпадение найденной нами термохимическим путем асимметрии $\beta = 0{,}25$ Å и вычисленной из модели (0,22 Å) позволяет рассматривать эту величину как вполне пригодную для вычислений [10].

С другой стороны, входящие в вычисления с трипольной моделью внутримолекулярные расстояния и углы известны с достаточной точностью. Однако наши сведения о величине зарядов и о их местоположении в молекуле в данном случае не отличаются большой достоверностью, как это видно из отмеченного выше произвола при выборе их значений.

Последнее обстоятельство заставляет нас считать, что при существующем положении вещей вычисления с диполем вносят меньше произвола и являются более обоснованными. Поэтому в наших расчетах мы пользуемся дипольной моделью.

Применённый нами цикл. Для вычисления химической энергии сольватации были использованы найденные нами ранее [10] переменные координационные числа n, и молекулам воды приписан в сольватной оболочке эффективный радиус $r_w = 1{,}93$ Å, рассчитанный из плотности жидкой воды и обоснованный эмпирически. Принятие $r_w = 1{,}38$ Å в случае малых ионов, введенное в упрощенном расчете [10], оказалось здесь совершенно непригодным. Следует подчеркнуть, что вообще попытки применения $r_w = 1{,}38$ Å в наших расчетах, наиболее полно охватывающих все эффекты взаимодействий в сольватационном процессе, приводят к абсурдным результатам: отклонения расчетных величин от опытных данных достигают от 90 до 130%. Как показал К. П. Мищенко [10], значение $r_w = 1{,}38$ Å приводит также и к мало вероятным значениям координационных чисел сольватации.

Нами был использован при вычислениях следующий цикл:

1. Число молекул воды n, отвечающее координационному числу данного иона, поодиночке испаряется из растворителя, причем затрачивается эндотеплота испарения l.

2. В газовой фазе вокруг иона образуется сольватная оболочка с координационным числом n. При этом имеет место суммарный экзоэффект, являющийся в общем случае алгебраической суммой пяти экзо- и эндослагаемых $(A + E_{\text{пол}} + E_{\text{дисп}} + C + E_{\text{отт}})$. Здесь A — экзоэффект взаимодействия иона с n жесткими диполями воды; $E_{\text{пол}}$ — экзоэффект, обусловленный ориентационной и деформационной поляризацией диполей в поле иона; $E_{\text{дисп}}$ — экзоэффект, связанный с действием дисперсионных сил между ионом и молекулами воды; C — эндоэффект, обусловленный взаимным отталкиванием диполей воды в сольватной сфере; $E_{\text{отт}}$ — эндоэффект, обусловленный отталкиванием иона и диполей сольватного слоя при взаимопроникновении их электронных оболочек.

3. Образовавшийся сольватный комплекс вводится в растворитель, причем имеет место поляризация растворителя полем иона вокруг этого комплекса. Это сопровождается экзоэффектом B. Кроме того, имеет место взаимодействие между молекулами H_2O сольватного комплекса и окружающей водой, характеризующееся экзоэффектом g.

4. Сольватированный ион десольватируется и уводится в бесконечность в газовую фазу. При этом при расчете на моль поглощается энергия ΔF_h^i, равная и обратная по знаку искомой химической энергии сольватации.

Таким образом, $\Delta F_h^i = l + A + E_{\text{пол}} + E_{\text{дисп}} + C + E_{\text{отт}} + B + g$.

В этой сумме $E_{\text{дисп}}$ учитывается нами впервые, а в вычисление некоторых других членов нами вносятся усовершенствования. Кроме того, сле-

дует указать, что даже без $E_{\text{дисп}}$ остальные семь членов ни одним из авторов не учитывались все вместе: каждый, учитывая некоторые из них, пренебрегал остальными.

Разберем подробно пути вычисления каждого из восьми членов этой суммы.

Эффект l может быть получен путем вычитания из молярной теплоты испарения воды работы расширения RT с последующим умножением полученной «внутренней» теплоты испарения на координационное число n:

$$l = (\lambda - RT)\, n. \tag{1}$$

Эффект A вычисляется по известному уравнению электростатики и отвечает энергетическому эффекту, который в приближенном расчете К. П. Мищенко [10] рассматривается как полная химическая энергия сольватации:

$$A = -\frac{Nnze\mu}{(r_i + r_w \pm \beta)^2}\cdot \tag{2}$$

При расчете по формуле ион — диполь до сих пор все авторы пользовались статической моделью, в которой оси всех диполей сольватной оболочки иона направлены строго по линии, соединяющей центры иона и диполя. На самом деле температурное движение должно приводить к отклонениям каждого из диполей от этого среднего положения. Это должно повлечь за собой уменьшение электростатической энергии взаимодействия ион — диполь и соответственно уменьшать экзотермический член A. Влияние термического движения может быть оценено путем, подобным выводу уравнения Ланжевена — Дебая для ориентационной поляризуемости газовых молекул [11].

В результате среднее значение составляющей электрического момента в направлении поля (эффективный дипольный момент) $\bar{\mu}$ определяется так:

$$\bar{\mu} = \int_0^{\pi} {}^1/_2\mu \sin\varphi \cos\varphi e^{\frac{F\mu\cos\varphi}{kT}} d\varphi, \tag{3}$$

где φ — угол между осью диполя и направлением поля; F — напряженность поля.

Решение этого интеграла приводит к выражению:

$$\bar{\mu} = \mu\left(\frac{e^a + e^{-a}}{e^a + e^{-a}} - \frac{1}{a}\right), \tag{4}$$

где $a = \dfrac{F\mu}{kT}$.

Напряженность поля

$$F = \frac{ze}{(r_i + r_w \pm \beta)^2}$$

и, следовательно,

$$a = \frac{ze\mu}{(r_i + r_w \pm \beta)^2 kT}\cdot$$

Вычисляя для каждого иона a и, далее, среднюю составляющую $\bar{\mu}$ и подставляя ее в уравнение (2) для A, мы можем вычислить исправленные на влияние термического движения диполей в сольватной сфере иона энергии электростатического взаимодействия ион — диполь. Результаты вычислений с учетом тепловых колебаний отличаются от данных, полученных по уравнению (2), в среднем на 4—7%.

---

*Здесь β=0,25Å, асимметрия диполя воды [10]. Эта величина добавляется к r_i в случае катионов и вычитается из r_i в случае анионов.

При обсуждении влияния теплового движения на строение сольватного комплекса возник еще один вопрос: какова вероятность того, что некоторые из диполей будут способны покинуть сольватную сферу, оставив в ней незанятые места. Это должно было бы привести к уменьшению среднего координационного числа сольватации n для данного иона. Нами были проведены вычисления, основанные на применении теоремы Больцмана. Результаты расчетов показали, что молекулы воды при 25°, обладающие кинетической энергией, достаточной для ухода их из сольватной сферы, соответственно составляют следующие доли от общего числа молекул в сольватных сферах:

Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	F^-	Cl^-	Br^-	J^-
$3\cdot10^{-14}$	$2\cdot10^{-9}$	$1\cdot10^{-5}$	$1\cdot10^{-4}$	$7\cdot10^{-4}$	$9\cdot10^{-12}$	$6\cdot10^{-6}$	$2\cdot10^{-5}$	$4\cdot10^{-4}$

Таким образом, даже в случае Cs^+ и J^- вносимая учетом этого фактора поправка не превышала бы 0,04—0,07% от величины энергии взаимодействия. Естественно, что вводить ее не имеет смысла.

Этот вывод одновременно говорит против высказанной Фервеем мысли о переменном характере координационных чисел сольватации, будто бы колеблющихся во времени.

Эффект $E_{пол}$, учитывающий ориентацию и деформацию диполей в поле иона, вычислялся следующим образом. Полное изменение энергии при деформационном взаимодействии иона и диполя на основании положений элементарной электростатики будет

$$U = -\frac{\alpha_w F_i^2}{2} - \frac{\alpha_i F_w^2}{2}, \qquad (5)$$

где α_w и α_i — соответственно поляризуемости молекулы воды и иона; F_w и F_i — напряженности поля иона и диполя воды.

Значение α_w для воды в первом приближении может быть оценено по уравнению Клаузиуса—Мосотти. В 1949 г. появилась работа Ботчера [12], посвященная некоторым усовершенствованиям вычисления поляризуемости из диэлектрических проницаемостей в жидкой фазе. Однако расчет α_w по его формуле практически дает идентичный результат ($6{,}99\cdot10^{-24}$ см^3 вместо $6{,}90\cdot10^{-24}$ см^3 по уравнению Клаузиуса—Мосотти).

Как известно, $F_i = \frac{e}{r^2}$, где e — заряд иона, а $F_w = \frac{\mu\sqrt{2}}{r^3}$.

Подставив эти значения в уравнение (5), получаем

$$U = -\frac{\alpha_w e^2}{2(r_i + r_w)^4} - \frac{\alpha_i \mu^2}{(r_i + r_w)^6}. \qquad (6)$$

Второй член весьма мал по сравнению с первым (например, для Br^- и воды он равен всего 0,031 ккал), поэтому им можно пренебречь. В результате формула для U принимает вид:

$$U = -\frac{\alpha_w e^2}{2(r_i + r_w)^4}.$$

При расчете на 1 г-ион, при учете асимметрии диполя воды и при координационном числе n, выражение превращается в

$$E_{пол} = -Nn\frac{\alpha_w e^2}{2(r_i + r_w \pm \beta)^4}. \qquad (7)$$

Эффект $E_{дисп}$ — экзоэффект, связанный с действием дисперсионных сил между ионом и молекулами воды, может быть для пары ион — диполь вычислен при помощи предложенного Лондоном [13] уравнения:

$$E_{\text{дисп}} = -\frac{3}{4}\frac{h}{r^6}\alpha_1\alpha_2\frac{\nu_1^0\nu_2^0}{\nu_1^0+\nu_2^0}, \qquad (8)$$

где в нашем случае α_1 и α_2 — соответственно поляризуемости данного иона и молекулы воды *, ν_1^0 и ν_2^0 — собственные их частоты, $r=(r_i+r_w)$. Так как надежные данные по собственным частотам ионов в литературе отсутствуют, то, как указывают Лондон [13] и Майер [14], произведения $h\nu^0$ могут быть заменены потенциалами ионизации I_i и I_w. Расчеты показывают, что замена потенциала ионизации воды, равного 289 ккал, на $h\nu^0 = 18$ eV или 414 ккал в случае, например, взаимодействия иона J^- с H_2O приводит к значению $E_{\text{дисп}} = -2{,}2$ ккал/г-ион, вместо $-2{,}07$ ккал/г-ион, вычисленного по уравнению (9). Очевидно, что различия лежат далеко за пределами точности опытных данных и наших интересов.

Эффект $E_{\text{дисп}}$ при расчете на 1 г-ион, сольватированный молекулами воды, получается при подстановке соответствующих значений в формулу:

$$E_{\text{дис}} = -\frac{3}{4}\frac{n\alpha_i\alpha_w}{(r_i+r_w)^6_i}\cdot\frac{I_iI_w}{I_i+I_w}. \qquad (9)$$

Эндоэффект C, обусловленный взаимным отталкиванием диполей воды в сольватной сфере, был оценен нами следующим образом.

Из электростатики известно [15], что суммарное изменение энергии при взаимодействии двух диполей приводит к результативной работе:

$$C = k\frac{\mu^2}{a^3}[2\cos\varphi_1\cos\varphi_2 - \sin\varphi_1\sin\varphi_2\cos(\psi_1-\psi_2)],$$

где k — коэффициент, учитывающий число взаимодействующих диполей (в нашем случае эквивалентное координационному числу сольватации n); μ — дипольный момент; a — расстояние между центрами диполей; φ_1 и φ_2 — углы наклона осей диполей к линии, соединяющей их центры; ψ_1 и ψ_2 — азимуты этих же осей по отношению к той же линии.

Если оси диполей лежат в одной плоскости, то $(\psi_1-\psi_2)$ равняется нулю. В случае принимаемой нами модели симметричного расположения диполей в первой сольватной оболочке, $\varphi_1 = 180°-\varphi_2$. Тогда предыдущее уравнение принимает вид:

$$C = k\frac{\mu^2}{a^3}(\cos^2\varphi + 1). \qquad (10)$$

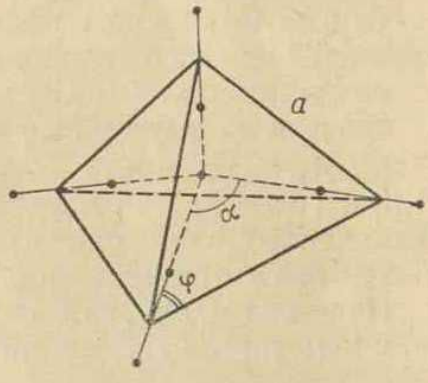

Рис. 1. Расположение молекул воды в первом сольватном слое иона, имеющего координационное число $n = 4$.

Величина μ нам известна. Величины k, a и φ находились нами из геометрических построений. Поясним это на примере.

Для иона, имеющего координационное число $n = 4$, естественно предположить тетраэдрическое расположение диполей воды в первом сольватном слое, причем оси диполей будут тогда направлены по осям тетраэдра. Центр иона совпадет с центром тетраэдра.

На рис. 1 изображено такое построение. Здесь α — угол между осями тетраэдра. Как известно, он равен 109°28′. Зная этот угол, можно найти искомый угол φ, который в данном случае будет равен

$$\varphi = 90 - \frac{\alpha}{2} = 35°16'. \qquad (11)$$

* Разумеется, речь идет об электронных поляризуемостях.

Так как расстояние от вершины тетраэдра до центра в нашем случае равняется $(r_i + r_\omega \pm \beta)$, то легко найти расстояние a между центрами диполей:

$$a = 2\cos\varphi\,(r_i + r_w \pm \beta). \tag{12}$$

Значение коэффициента k может быть просто подсчитано, как число попарных взаимодействий при данном числе диполей n. При $n = 4$ коэффициент $k = 6$.

Подставив все найденные значения в уравнение (10), получаем искомый эффект C. Для любого иона с $n = 4$ значение C дается выражением:

$$C_{n=4} = 2{,}29\,\frac{N\mu^2}{(r_i + r_w \pm \beta)^3}\,. \tag{13}$$

Сделав аналогичные геометрические построения, которые мы здесь для краткости приводить не будем, для ионов с $n = 6$ (октаэдр) и $n = 8$ (куб), получаем соответствующие уравнению (13) частные формулы:

$$C_{n=6} = 7{,}13\,\frac{N\mu^2}{(r_i + r_w \pm \beta)^3}\,; \tag{14}$$

$$C_{n=8} = 14{,}74\,\frac{N\mu^2}{(r_i + r_w \pm \beta)^3}\,, \tag{15}$$

где N — число Авогадро. Формулы (13), (14) и (15) равно пригодны как для катионов, так и для анионов, если в знаменателях в соответствии с тем, что подробно разбиралось в статье К. П. Мищенко [10], для катионов подставляется $(r_i + r_\omega + \beta)$, а для анионов $(r_i + r_w - \beta)$.

Так как при учете эффекта C, связанного с взаимным отталкиванием диполей воды в сольватной оболочке, необходимо считаться с влиянием термических колебаний молекул, то вместо истинного дипольного момента μ в формулу (13) необходимо, как это было и при вычислении члена A, подставлять $\bar{\mu}$ — эффективный дипольный момент.

Эндоэффект $E_{отт}$, обусловленный отталкиванием иона и диполей сольватного слоя при взаимопроникновении их электронных оболочек, может быть приближенно оценен следующим образом.

Поскольку энергия отталкивания резко уменьшается с расстоянием ее, с некоторым упрощением, можно, следуя Борну, положить равной

$$E_{отт} = \frac{K}{R^m}\,, \tag{16}$$

где m должно достигать значительной величины. Как известно, даже в случае пары разнозаряженных одновалентных ионов m колеблется между 9 и 13, достигая в случае молекулярного взаимодействия значений порядка 100 [15].

Для оценки энергии отталкивания между ионом и диполями можно воспользоваться предложенным еще Борном и Ланде [16] для ионных кристаллов ходом рассуждений. В сочетании с выведенными выше уравнениями для энергии притяжения иона и диполей [уравнения (2), (7), (9)] мы приходим к формуле:

$$E_{отт} = \frac{2A + 4E_{пол} + 6E_{дисп}}{m}\,, \tag{17}$$

где m — показатель степени при R в уравнении (16) для сил отталкивания. В нашем случае

$$R = (r_i + r_w \pm \beta).$$

Все величины в числителе уравнения (17) рассчитаны нами для рассматриваемых ионов и помещены в табл. 2. Необходимо оценить значение m. Для этого в литературе пока предложен единственный путь, основанный на использовании экспериментальных данных по сжимаемости. Однако этот метод до настоящего времени нашел себе удачное применение только при оценке сил отталкивания в ионных кристаллах [17]. Мы сделали попытку распространить его и на растворы электролитов. Для этого мы использовали следующий путь.

Нами, в связи с изучением структуры концентрированных растворов, было введено понятие о «границе полной сольватации» [18]. Под этим подразумевается та концентрация, при которой число молей воды, приходящееся на 1 г-моль электролита, точно отвечает сумме координационных чисел сольватации аниона и катиона. При этой концентрации раствор электролита может схематически трактоваться как система, состоящая из однослойных сольватных комплексов. В такой системе в первом приближении электростатическая энергия взаимодействия частиц определяется суммой:

$$(A^+ + A^- + E^+_{\text{пол}} + E^-_{\text{пол}} + \Phi),$$

где A^+, A^- — вышеописанные члены A, соответственно для катиона и аниона; $E^+_{\text{пол}} + E^-_{\text{пол}}$ — также отвечают разобранным выше членам $E_{\text{пол}}$ для катиона и аниона; Φ — энергия электростатического взаимодействия между ионами в растворе, равная $\Phi = \frac{be^2}{r'}$. Здесь b — константа, а r' — среднее расстояние между соседними ионами в растворе.

Представим себе процесс сжатия подобной системы. Введем следующие допущения: 1) среднее расстояние r' (назовем его ребром кубической элементарной ячейки) сжимается равномерно по всей длине; 2) электростатическую энергию системы составляет только сумма перечисленных выше членов.

Если второе из этих положений не вызывает особых сомнений, то первое нуждается в пояснении. Разумеется, в растворе электролита нельзя допустить равномерной сжимаемости системы как за счет свободного растворителя, так и за счет сближения сольватных комплексов и сжатия этих последних. Однако такое предположение будет тем ближе к истине, чем концентрированнее раствор: при полном отсутствии свободной воды и наличии между ионами только одного слоя водных диполей оно почти не вызывает сомнений. Так как сжимаемость растворов на границе полной сольватации [18] практически мало отличается от сжимаемости вблизи насыщения, то мы сочли допустимым использовать положение первое в нашем расчете.

Основываясь на этих допущениях, мы вывели выражение, связывающее значение показателя m со сжимаемостью раствора χ, использовав для этого путь, предложенный Борном [17]. Окончательный результат таков:

$$m^i_i = \frac{9Nr'^3 + \chi\,(4A^{\pm} + 16E^{\pm}_{\text{пол}} + \Phi)}{\chi\,(2A^{\pm} + 4E^{\pm}_{\text{пол}} + \Phi)}. \qquad (18)$$

Значения коэффициентов изотермической сжимаемости при 20° для растворов щелочно-галоидных солей при концентрациях, отвечающих границам полной сольватации, взяты нами из работы Фрайера [19]. Приводим эти величины в табл. 1.

Решение уравнения (18) с подстановкой этих значений χ и вычисленных нами по вышеприведенным формулам остальных величин дает m порядка около 47. Эта величина логично укладывается в указанные выше рамки и совпадает с порядками, вычислявшимся нами иными эмпирическими

Таблица 1

Коэффициенты изотермической сжимаемости при 20° и при концентрациях, отвечающих границам полной сольватации (по данным Фрайера [19])

Электролит	KCl	KBr	KJ	NaCl	NaBr	NaJ
$\chi \cdot 10^6$	34	35	36	31	33	35

путями. Поэтому при вычислении $E_{\text{отт}}$ нами в уравнении (17) использовалось значение $m = 47$.

Выше указывалось, что $E_{\text{отт}}$ в существующих в литературе расчетах энергии сольватации учитывалось только Ферверем. Однако он принимал $m = 13$, механически перенося представления, относящиеся к ионным кристаллам на раствор электролита. Очевидна недопустимость такой трактовки: в ионном кристалле мы имеем взаимодействие мощных межионных полей; в растворе же речь идет о взаимодействии иона и жесткого диполя воды. Естественно, что здесь проявляются силы совершенно иного порядка, по-другому зависящие от расстояния.

Эффект B — эффект поляризации растворителя полем иона вокруг вводимого в раствор сольватного комплекса. Он учитывался нами, как и всеми другими авторами, при помощи уравнения Борна [1], в которое подставлялся радиус $r = (r_i + 2r_w)$, т. е. радиус сольватного комплекса:

$$B = -\frac{Nz^2e^2}{2(r_i + 2r_w)}\left(1 - \frac{1}{D}\right). \tag{19}$$

Ниже будет показано, что для всех рассматриваемых нами щелочных и галоидных ионов, за исключением иона Li^+, эффект B в пределах точности расчета включает в себя все энергетическое проявление взаимодействия иона и воды, лежащей за пределами первого сольватного слоя: молекулы воды во втором и последующих слоях не координируются полем иона и входят в обычную поляризованную структуру воды.

Экзоэффект g сопровождает взаимодействие между молекулами воды первого слоя сольватного комплекса и окружающей водой. Этот сложный эффект требует специального обсуждения.

В принципе необходимо учесть три слагаемых, составляющие g: электростатическое взаимодействие диполь — диполь, взаимная поляризация этих диполей, дисперсионное взаимодействие между ними.

Вычисление электростатических взаимодействий мы выше основывали на введении определенных модельных представлений. В данном случае это невозможно, ибо, как только что было указано, говорить о специфической структуре второго и высших сольватных слоев при бесконечном разведении не имеет смысла. Однако среднюю составляющую дипольного момента молекул второго слоя в направлении поля (эффективный момент $\bar{\mu}_{II}$) можно вычислить. В первом приближении допустимо принять направления эффективных моментов молекул первого и второго слоя ($\bar{\mu}_I$ и $\bar{\mu}_{II}$) параллельными друг другу. Тогда можно вычислить электростатическую энергию взаимодействия молекул первого слоя с молекулами второго, как функцию расстояния последних от центра иона.

Выше было приведено уравнение (10) для взаимной потенциальной энергии двух диполей. В рассматриваемом случае $\psi_1 - \psi_2 = 0$ и $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi$. В результате уравнение (10) превращается в

$$C \equiv U^{\text{I}\leftrightarrow\text{II}} = -k\frac{\bar{\mu}_1\bar{\mu}_2 N}{a^3}(3\cos^2\varphi - 1). \tag{20}$$

Анализ этого выражения приводит к следующим выводам: Если $\cos^2\varphi > \frac{1}{3}$, то $C < 0$, т. е. имеет место экзоэффект. Если $\cos^2\varphi < \frac{1}{3}$, то $C > 0$, т. е. имеет место эндоэффект. Наконец, если $\cos^2\varphi = \frac{1}{3}$, то эффект $C = 0$.

Угол φ связан с расстоянием R от центра иона до центра диполя второго сольватного слоя зависимостью, вытекающей из геометрических соображений:

$$\cos\varphi = \frac{R - (r_i + r_w)}{2r_w}. \qquad (21)$$

Подстановка в уравнение (20) возможных значений $\cos\varphi$ приводит к выводу, что экзо- и эндоэффекты имеют один и тот же порядок величин. Так как нет никаких реальных оснований для предпочтения определенных значений углов φ вне первого сольватного слоя, то можно допустить компенсацию экзо- и эндоэффектов и таким образом пренебречь электростатической частью эффекта g.

Без ущерба для точности вычислений можно пренебречь и эффектом взаимной поляризации молекул первого и второго слоев. От природы достаточно жесткая молекула воды, будучи уже поляризованной в мощном поле иона, будет находиться в состоянии, близком к электрическому насыщению, и дальнейшая ее поляризация в слабом поле диполя не может иметь значения.

Таким образом, вычисление эффекта g сводится только к нахождению энергии дисперсионного взаимодействия молекул воды первого и второго слоев

$$(E_{\text{дисп}}^{H_2O-H_2O}).$$

Эффект дисперсионного взаимодействия двух молекул воды может быть вычислен по обычному уравнению [уравнение (8)]. Он оказывается равным — 0,2 ккал/моль. Необходимо решить вопрос, сколько молекул второго слоя находится в дисперсионном взаимодействии с каждой молекулой первого координированного слоя? Геометрические соображения приводят к выводу, что максимальное число соприкосновений каждой молекулы первого слоя с молекулами второго слоя, при строгой координации последнего, равно 3 для ионов с $n = 4$ и 8, и 4 для ионов с $n = 6$. Так как второй слой не координирован для всех рассматриваемых ионов, кроме Li^+, то число соприкосновений должно быть меньше. Мы принимаем его в среднем равным 2. Таким образом, g для всех ионов щелочных металлов и галоидов можно принять равным:

$$g \approx E_{\text{дисп}}^{H_2O-H_2O} = -0{,}2 \cdot 2n, \qquad (22)$$

где n — координационное число сольватации данного иона.

Разумеется, здесь можно было бы до известной степени отразить индивидуальность ионов, учитывая пространственные соображения и приписывая ионам с $n = 4$ по два соприкосновения, ионам с $n = 6$ по три и ионам с $n = 8$ по два. Однако легко видеть, что при расчете g по уравнению (22) различия полного эффекта не будут превышать 1 ккал, т. е. лежат в пределах точности нашего расчета.

Ион лития и структура второго слоя сольватного комплекса. В предыдущем разделе мы указывали, что за исключением иона лития всем остальным ионам щелочных металлов и галоидов нельзя приписать наличие координированного второго сольватного слоя. Необходимо аргументировать это положение. Для этого необходимо, построив возможные геометрические структуры второго сольватного слоя, рассчитать их энергию для различных ионов и выяснить, отвечают ли они минимумам потенциальной энергии.

Такое моделирование и вычисление было проведено нами для всех щелочных и галоидных ионов. При этом оказалось, что только в случае иона Li^+ энергетически выгодно образование координированного второго сольватного слоя*. Для всех остальных ионов это невозможно. Потому-то выше мы имели основания для отражения всех «дальнодействий» ограничиться эффектами B и g.

Иная картина получается в случае иона Li^+: здесь для расчета химической энергии сольватации необходимо ввести еще четыре члена, связанных с образованием второго сольватного слоя. Кроме того, некоторое изменение вносится в вычисление члена g.

На рис. 2 изображена схема строения первого и второго сольватных слоев иона Li^+. Ион лития окружен четырьмя молекулами воды первого слоя и четырьмя молекулами второго слоя. Такая конфигурация оказывается единственной пространственно и энергетически возможной. Расстояние от центра иона до центров молекул первого слоя равно $(r^i + r_w) = 2{,}62$ Å; расстояние от центра иона до центров молекул второго слоя из геометрических соображений равно $R = 0{,}333\,(r_i + r_w) + \sqrt{14{,}9 - 0{,}889(r_i + r_w)^2} = 3{,}84$ Å.

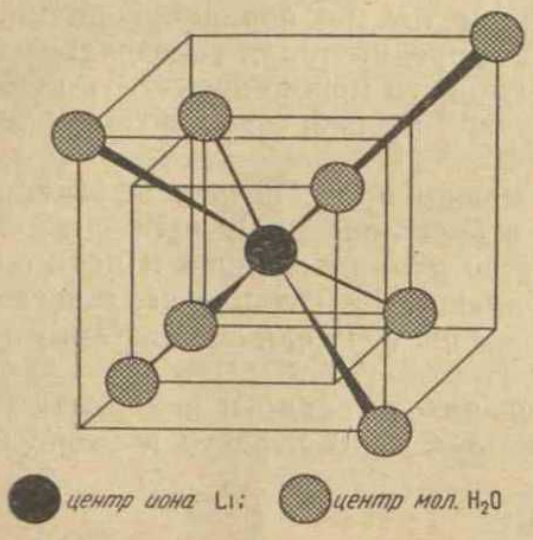

Рис. 2. Схема строения первого и второго сольватных слоев иона Li^+; черный кружок—центр иона Li, заштрихованный кружок — центр молекулы H_2O

В связи с таким строением сольватного комплекса Li^+ в цикл, описанный выше, включаются добавочные члены: A^{II} — эффект, аналогичный A, но относящийся к электростатическому взаимодействию иона Li^+ и молекул второго слоя; $E^{II}_{пол}$ — эффект, аналогичный $E_{пол}$, но также относящийся к взаимодействию ион — второй слой. Далее, так как приходится испарять добавочно 4 молекулы воды, к члену l добавляется аналогичный член l^{II}. Наконец, приходится учесть эндоэффект электростатического взаимодействия между первым и вторым водными слоями $U^{I \leftrightarrow II}$.

Эффект A^{II} вычислялся, как и A, по уравнению (2) с подстановкой $\bar{R} = 3{,}84$ Å, соответствующего значения эффективного момента $\bar{\mu}$ и, в данном случае одинакового, координационного числа второго слоя n^{II}. Аналогичным образом по уравнению (7) вычислялась $E^{II}_{пол}$. Член l^{II} в данном случае равен l. Эффект $U^{I \leftrightarrow II}$ вычислялся по уравнениям (20) и (21) с подстановкой $a = 2r_w$, $R = 3{,}84$ Å и соответствующих значений $\bar{\mu}_1$ и $\bar{\mu}_2$. Оказалось, что $U^{I \leftrightarrow II}$ для иона лития равно $+6$ ккал/г-ион, т. е. между первым и вторым слоем имеет место отталкивание.

Выше было указано, что, кроме того, некоторое изменение должно быть внесено для иона Li^+ в вычисление члена g. При отсутствии второго слоя эффект g, как мы видели, отражает только дисперсионное взаимодействие между молекулами первого сольватного слоя и соседними молекулами воды. В случае Li^+ приходится учитывать еще и такое же взаимодействие молекул второго сольватного слоя с окружающей водой. В результате для иона Li^+ $g = -0{,}2\,(k + 2n^{II})$, где k — число попар-

* Этот факт находится в соответствии с резко выделяющейся своей сравнительно небольшой величиной подвижностью иона Li^+, равной 33, в то время как для остальных щелочных и галоидных ионов подвижности колеблются между 43 и 67.

Таблица 2

Отдельные составляющие химической энергии сольватации ионов щелочных металлов и галогенов в ккал/г-ион, вычисленные авторами. Сопоставление полученных их суммированием химических энергий сольватации с опытными данными и с результатами модельных расчетов других авторов

Ион	A_I	$E_{пол\ I}$	l_I	$E_{дисп}$	C	B	g	$E_{отт}$	ΔF_h, вычисл. авторами	ΔF_h опытн. (через ΔS_h опытн.)	ΔH_h опытн.	$^{10}\Delta^{11}$	$^{10}\Delta^{18}$	ΔF_h вычисл. (Б. Ф.)	ΔF_h вычисл. (Э. И.)	ΔF_h по прибл вычисл. Мищенко [10]	Добавочн. члены для Li^+			
																	A_{II}	$E_{пол.\ II}$	l_{II}	$U_{I\longleftrightarrow II}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	8	19	20	21
Li^+	—59	—69	40	—0,5	3	—30	—4*	8	—119	—113	—121	6	—2	—131	—133	—96	—32	—21	40	6
Na^+	—74	—72	60	—1	4	—35	—2	9	—111	— 92	—98	19	12	—116	—115	—95				
K^+	—77	—61	80	—3	4	—33	—3	9	— 84	— 77	—80	7	4	—92	—90	—82				
Rb^+	—71	—51	80	—4	4	—32	—3	7	— 70	— 71	—74	—1	—4	—87	—81	—75				
Cs^+	—64	—42	80	—4	3	—31	—3	6	— 55	— 61	—63	—6	—8	—79	—73	—69				
F^-	—80	—83	60	—1	5	—33	—2	10	—124	—105	—113	19	11	—94	—91	—126				
Cl^-	—76	—60	80	—1	4	—30	—3	8	— 78	— 75	—79	3	—1	—67	—59	—81				
Br^-	—72	—53	80	—3	4	—29	—3	8	— 68	— 70	—72	—2	—4	—63	—52	—77				
J^-	—63	—42	80	—2	3	—28	—3	6	— 49	— 62	—63	—13	—14	—49	—45	—68				

* Для иона Li^+ этот член учитывает не только дисперсионное взаимодействие первого сольватного слоя, но и взаимодействие второго с третьим слоем.

ных взаимодействий между молекулами первого и второго слоя, а n^{II} — координационное число сольватации второго слоя.

В табл. 2 сведены результаты вычислений отдельных эффектов для ионов щелочных металлов и галоидов. Все члены, относящиеся только к иону Li^+, вынесены отдельно.

Смысл столбцов 1—10 ясен из заголовков и предыдущего изложения. В столбце 10 приведены окончательно вычисленные значения химических энергий сольватации.

В столбцах 11 и 12 приводятся химические энергии и теплоты сольватации, полученные из термохимических данных [10]. Значения ΔF_h^i получены вычитанием из ΔH_h^i энтропий сольватации, умноженных на температуру. Энтропии сольватации ΔS_h^i заново рассчитаны нами, как разности абсолютных энтропий ионов в водном растворе и энтропий газовых ионов, вычисленных по формуле Закура. Энтропии растворенных ионов взяты из сводки Э. Брицке, А. Капустинского и др. [20]; эти данные, отнесенные к энтропии иона водорода, принятой за нуль, пересчитаны в абсолютные, принимая по Истмену [21] абсолютную энтропию иона Cl^- равной $+18{,}3$ э. е. (что для S_{H^+} дает значение $-4{,}8$ э. е.).

С формальной точки зрения, разумеется, вычисленные нами и другими авторами химические энергии сольватации необходимо сравнивать с «опытными» ΔF_h^i. Однако «опытные» значения ΔF_h^i, ΔH_h^i и ΔS_h^i неизвестны нам с достаточной точностью. Некоторая термодинамическая неопределенность $\Delta H_h^{\pm}$ уже указывалась В. А. Плесковым [8] и К. П. Мищенко [10]. Она усугубляется в процессе разделения этой величины между ионами. Относительные энтропии ионов в растворе для щелочных и галоидных ионов установлены достаточно хорошо, но при переходе к абсолютным значениям абсолютная энтропия иона Cl^- также вносит неопределенность и снижает достоверность данных. В ΔF_h^i как бы суммируются как недостатки ΔH_h^i, так и ΔS_h^i. В результате, если теплоты гидратации отдельных ионов могут быть неточными в пределах до 4%, то погрешность ΔF_h^i может быть и заметно больше.

Поэтому в процессе обсуждения у нас неоднократно возникал вопрос о том, не целесообразнее ли, принимая во внимание все сказанное и сравнительно небольшие различия между ΔH_h^i и ΔF_h^i, сравнивать вычисленные значения не с $\Delta F_{h\,\text{оп}}^i$, а с $\Delta H_{h\,\text{оп}}^i$. В столбцах 13—14 приведены отклонения вычисленных данных как от $\Delta F_{h\,\text{оп}}^i$, так и от $\Delta H_{h\,\text{оп}}^i$ (опытные минус вычисленные) в абсолютных величинах. Мы видим, что средние отклонения как при сравнении с $\Delta F_{h\,\text{оп}}^i$, так и с ΔH_h^i одинаковы, порядка 9—10%. Таким образом, различия между опытными энергиями и теплотами сольватации действительно лежат в пределах ошибки опыта и расчета.

В табл. 2 результаты наших вычислений сопоставлены также и с результатами расчетов Бернала и Фоулера (Б. Ф.) и Эли и Ивенса (Э. И.). Как указывалось выше, сопоставление с расчетами Фервея невозможно. В столбце 17, кроме того, приведены энергии сольватации, вычисленные приближенным методом К. П. Мищенко [10].

Мы видим, что средние отклонения от опытных данных у Бернала и Фоулера достигают 17%, а у Эли и Ивенса — 18—19%. Таким образом, наши отклонения почти вдвое меньше, что можно считать подтверждением преимущества использованных нами модельных представлений и учета ряда ранее не учитывавшихся эффектов. Кроме того, отклонения у Бернала и Фаулера и у Эли и Ивенса для катионов все положительные, для анионов — отрицательные, что говорит о наличии систематической ошибки. Именно это обстоятельство было подвергнуто критике Фервеем [6]. Наши данные примерно равномерно отклоняются как в положительную,

так и в отрицательную сторону. Для пяти из девяти ионов наши отклонения лежат в пределах погрешности опытных данных. Бóльшие отклонения мы видим у Na^+ и Cs^+ и у F^- и J^-. Попробуем разобраться в возможных причинах этих отклонений.

Для Cs^+ и J^- вычисленные эффекты оказываются соответственно на 12 и 20% менее экзотермическими, чем опытные. Мы склонны приписать это недостаточному учету дисперсионного взаимодействия, которое для этих многоэлектронных ионов, повидимому, не передается полностью уравнением (9). В частности, сомнительно, чтобы $E_{\text{дисп}}$ для J^- всего в два раза превышала это значение для F^- и даже была меньше, чем для Br^-. К сожалению, более точный учет $E_{\text{дисп}}$ для этих ионов пока невозможен.

Для Na^+ и F^-, напротив, вычисленные эффекты соответственно на 15% более экзотермичны, чем опытные. Как известно, эти два иона во многих свойствах обнаруживают своеобразное поведение (например, отрицательные значения кажущихся ионных объемов Na^+ и F^- [22]). Кроме того, интересно отметить следующее: при изучении действия ионов щелочных металлов на воду в оптических свойствах (инфракрасные спектры, рентгеновские спектры) по силе действия эти ионы располагаются в ряд $Li^+ > Na^+ > K^+$. В отношении же действия на теплоемкость, энтропию, объемные характеристики воды, высаливание и т. п. имеет место перестановка: $Li^+ > K^+ > Na^+$.

Все эти кажущиеся аномалии до сих пор не находили себе даже качественного объяснения. В наших представлениях эти два иона (Na^+ и F^-) выделяются тем, что только для них в рассматриваемом ряду имеют место координационные числа сольватации $n = 6$. Кроме того, мы совершенно не можем учесть специфичности взаимодействия иона F^- с водой, выражающейся, например, в явлениях заметного гидролиза фторидов.

Перестановку Na^+ и K^+ в рядах можно пытаться истолковать следующим образом: при изучении оптических свойств водных растворов мы имеем отражение элементарных взаимодействий иона и молекулы воды. Естественно, что воздействие иона Na^+ при этом больше, чем K^+. В теплоемкости, энтропии, объемных изменениях воды и эффектах высаливания играет роль структура и энергетика всего сольватного комплекса. Повышение при переходе от Na^+ к K^+ координационного числа с 6 на 8 может компенсировать ослабление элементарного взаимодействия ион — диполь. Поэтому действие K^+ оказывается сильнее действия Na^+. Выражение этой компенсации можно видеть, например, в столбце 2 табл. 2 для эффекта A. Здесь имеет место та же перестановка K^+ и Na^+.

Сравнивая вычисленные эффекты A с $\Delta F^i_{h\,\text{оп}}$, можно, наконец, объяснить удовлетворительное совпадение проведенных в статье К. П. Мищенко [10] приближенных расчетов с опытом. Для всех ионов, кроме Li^+, Na^+ и F^-, остальные эффекты в значительной степени компенсируют друг друга.

Подводя итоги, ответим на поставленный нами в начале этой работы вопрос о дальнейших перспективах развития методов теоретического вычисления энергетических эффектов сольватации. Мы видели, что на основе критически отобранных модельных представлений и при помощи частично усовершенствованных нами приемов вычисления энергий взаимодействия удовлетворительное совпадение с опытом получается только при использовании в расчетах «эффективного» радиуса молекулы воды, равного 1,93Å. Применявшийся нашими предшественниками радиус «ледяной» молекулы воды 1,38 Å приводит к абсурдным результатам. В работе К. П. Мищенко [10] указывалось, что радиус $r_w = 1{,}93$ Å, вычислявшийся из плотности жидкой воды, не мог быть нами обоснован теоретически и был принят формально как радиус некоей эффективной сферы, подкрепленный эмпирическими доводами.

В настоящее время мы не видим путей для видоизменения изложенных в этой работе приемов расчета в смысле возможности использования радиуса r_w иного, чем 1,93 Å.

Поэтому нам кажется, что на пути дальнейшего развития этой проблемы стоит необходимость либо теоретического обоснования радиуса молекулы воды в сольватной сфере, равного 1,93 Å, либо коренного видоизменения модельных картин сольватационного процесса.

Выводы

1. Критически рассмотрены имеющиеся в литературе расчеты химических энергий сольватации из модельных представлений.
2. Проведен расчет химических энергий сольватации ионов щелочных металлов и галогенов в водных растворах при бесконечном разведении с использованием всех современных возможностей учета отдельных составляющих эффектов и с учетом некоторых ранее не рассматривавшихся деталей.
3. При расчетах приняты определенные, различные для разных ионов, координационные числа сольватации, учтена асимметрия диполя воды $\beta = 0{,}25$ Å и эмпирически обоснованный «эффективный» радиус молекулы воды $r_w = 1{,}93$ Å.
4. Получены отклонения от опытных данных в среднем 9—10%, что вдвое меньше, чем отклонения в расчетах наших предшественников.
5. Выяснена альтернатива: либо эмпирический эффективный радиус молекулы воды $r_w = 1{,}93$ Å должен быть обоснован теоретически, либо должны быть изменены существующие модельные представления о сольватации ионов.

Ленинградский технологический институт
им. Ленсовета

Поступила
6.XII.1951

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Born, Zs. f. Phys., 1, 45, 1920.
2. T. H. Webb, Journ. Amer. Chem. Soc., 48, 2589, 1926.
3. Ван-Аркель, Химическая связь, ОНТИ, 1934.
4. J. Bernal a. P. Fowler, Journ. Chem. Phys., 1, 8, 1933.
5. D. Eley a. M. Evans, Trans. Farad. Soc., 34, 1093, 1938.
6. E. J. Verwey, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 61, 127, 1942.
7. W. Latimer, K. Pitzer a. C. Slansky, Journ. Chem. Phys., 7, 108, 1939.
8. В. А. Плесков, Усп. химии, 16, 254, 1947.
9. E. Moelwyn-Hughes, Proc. Cambr. Phil. Soc., 45, 477, 1949.
10. К. П. Мищенко, Журн. физ. химии., 26, № 12, 1736, 1952.
11. П. Дебай, Полярные молекулы, ГНТИ, 1931, стр. 38 и след.
12. C. J. Böttcher, Bull. Soc. chim. de France, 16, 404, 1949.
13. London, Trans. Farad. Soc., 33, 16, 1937.
14. J. E. Meyer, Journ. Chem. Phys., 1, 270, 1933.
15. Г. Стюарт, Структура молекул, ОНТИ, 1937.
16. M. Born, u. A. Lande, Verh. Dtsch. phys. Ges., 20, 210, 1918.
17. Э. Ферми, Молекулы и кристаллы, ГИИЛ, 1947.
18. К. П. Мищенко и А. М. Сухотин, Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 26, 203, 1951; Ю. Я. Каганович и К. П. Мищенко, Журн. общ. химии 21, 28, 1951.
19. E. B. Freyer, Journ. Amer. Chem. Soc., 53, 1315, 1931.
20. Э. В. Брицке и А. Ф. Капустинский, Термические константы неорганических веществ, Изд-во АН СССР, 1949.
21. Eastman, Journ. Amer. Chem. Soc., 50, 292, 1928; в последнее время значение абсолютной энтропии иона хлора по Истмену подтверждено в работе H. D. Crockford a. J. L. Hall, Journ. of Phys. a. Coll. Chem., 54, 731, 1950.
22. K. Fajans a. O. Johnson, Journ. Amer. Chem. Soc., 64, 668, 1942.