ВЛИЯНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ ИОНОВ И МОЛЕКУЛ НА ДИССОЦИАЦИЮ КИСЛОТ В РАСТВОРАХ

А. И. Ивайлов и В. И. Ивайлова

Как было показано одним из нас в предыдущей работе [1], диссоциация кислот на ионы представляет сложный сопряженный процесс. Обычная константа диссоциации кислоты в растворе является сложной функцией констант этих сопряженных процессов: константы образования продукта присоединения $K^*_{\text{неет}}$, константы диссоциации образованного продукта присоединения на ионы $K_{\text{дисс}}$, константы ассоциации ионов в ионные двойники $K_{\text{асс}}$:

$$K_{\text{об}}^{-1} = (K^*_{\text{неет}} + 1)\,K_{\text{дисс}}^{-1} + K_{\text{асс}}. \qquad (1)$$

Из рассмотрения зависимости каждой из этих констант от свойств растворенного вещества и растворителя было выведено общее уравнение зависимости константы диссоциации кислоты от свойств растворителя, а также уравнение, характеризующее величину изменения силы кислоты при переходе от одного растворителя к другому.

В растворителях, в которых не возникает ассоциация ионов, это уравнение имеет вид:

$$\Delta PK' = PK'_M - PK'_{\text{H}_2\text{O}} = \lg Kr + \lg \frac{a^*_{\text{H}_2\text{O}}}{a^*_M} + \sum \frac{e^2}{4{,}6\,kTr}\left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{\text{H}_2\text{O}}}\right) +$$

$$+ \frac{\Delta\Sigma A_{\text{сол}}}{2{,}3\,kT} + \lg \frac{(K^*_{\text{неет}} + 1)_M}{(K^*_{\text{неет}} + 1)_{\text{H}_2\text{O}}} - \lg \frac{\Delta K_{a(M)}}{\Delta K_{a(\text{H}_2\text{O})}}, \qquad (2)$$

где PK'_M и $PK'_{\text{H}_2\text{O}}$ — отрицательные логарифмы обычных констант диссоциации кислоты в неводном растворителе M и в воде, K_r — константа обмена протона между растворителем и водой, a^*_M и $a^*_{\text{H}_2\text{O}}$ — число молей растворителей в 1000 г, D_M и $D_{\text{H}_2\text{O}}$ — диэлектрические постоянные неводного растворителя и воды, $\Delta\Sigma A_{\text{сол}}$ — изменение энергии сольватации ионов дипольными молекулами растворителя, ΔK_a — изменение собственной кислотности кислоты K_a под влиянием растворителя.

Так как величины PK относятся к термодинамическим константам, их изменение может быть выражено через единые нулевые коэффициенты активности γ_0.

Эти коэффициенты γ_0 являются коэффициентами активности вещества в бесконечно разбавленных растворах в любых растворителях, отнесенных к бесконечно разбавленному водному раствору как к стандарту. Их физический смысл в том, что они характеризуют изменение энергии ионов или молекул при переходе от растворителя M к воде, т. е. характеризуют энергию пересольватации (замену сольватной оболочки на гидратную) протонов, анионов и молекул кислоты.

Одним из нас было показано в [2, 3], что

$$2\lg \gamma_{0\text{ион}} = \lg \gamma_{0M\,\text{H}^+_{\text{сол}}} \gamma_{0A^-_{\text{сол}}} =$$

$$= \lg Kr + \lg \frac{a^*_{\text{H}_2\text{O}}}{a^*_M} + \sum \frac{e^2}{4{,}6\,kTr}\left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{\text{H}_2\text{O}}}\right) + \frac{\Delta\Sigma\Lambda_{\text{сол}}}{2{,}3\,kT}, \qquad (3)$$

$$\lg \gamma_{0\,\text{мол}} = \lg \frac{\Delta K_{a(M)}}{\Delta K_{a(\text{H}_2\text{O})}} - \lg \frac{(K^*_{\text{неет}} + 1)_M}{(K^*_{\text{неет}} + 1)_{\text{H}_2\text{O}}}. \qquad (4)$$

Подставляя выражения (3) и (4) в уравнение (2), получим

$$\Delta pK' = \lg \gamma_{0M\,H^+_{сол}} + \lg \gamma_{0A^-_{сол}} - \lg \gamma_{0мол} = 2 \lg \gamma_{0ион} - \lg \gamma_{0мол}, \qquad (5)$$

в котором $\gamma_{0M\,H^+_{сол}}$, $\gamma_{0A^-_{сол}}$, $\gamma_{0ион}$ и $\gamma_{0мол}$ — соответственно коэффициенты активности иона лиония ($M\,H^+_{сол}$), аниона кислоты ($A^-_{сол}$), средний коэффициент активности ионов кислоты и недиссоциированных молекул.

Основываясь на том, что оценка величины γ_0 ионов и молекул кислоты возможна на основании независимых данных, в настоящей работе мы поставили задачу установить количественно, насколько изменение силы кислот и дифференцирование их силы под влиянием растворителя зависит от его влияния на свойства ионов и молекул. Кроме того, так как возможно количественное расчленение величины $\lg \gamma_0$ ионов на величину $\lg \gamma_0^{осн} = \frac{1}{2} \lg Kr + \frac{1}{2} \lg \frac{a^*_{H_2O}}{a^*_{H_2O}}$, зависящую от различия в основностях растворителя и воды, и на величину $\lg \gamma_0^{эл} = \frac{1}{2} \sum \frac{e^2}{4{,}6\,kTr} \left(\frac{1}{D_M} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right) + \frac{1}{2} \frac{\Delta \Sigma A_{сол}}{2{,}3\,kT}$, зависящую от различия в их электростатических свойствах, мы попытались также выяснить количественно, в какой степени изменение силы кислоты зависит от основности, диэлектрической постоянной и других свойств растворителя.

Коэффициенты активности ионов γ_0, так же как и подвижности ионов при бесконечном разведении, являются аддитивными величинами, так как при таком разведении свойства ионов не зависят от их партнеров.

Аддитивность коэффициентов активности γ_0 вытекает также из того обстоятельства, что они могут быть получены из величин э. д. с. цепей без переноса [3, 4], а эти последние, как известно, являются аддитивной суммой нормальных потенциалов электродов. Исходя из сказанного, коэффициенты активности γ_0 ионов слабой кислоты могут быть подсчитаны так же, как подсчитывается сумма подвижности ионов слабой кислоты (электропроводность при бесконечном разведении λ_0). Для такого подсчета следует знать γ_0 сильной кислоты (полностью диссоциированной, например, HCl), ее соли MeCl и соли слабой кислоты с одноименным катионом MeX. Величины γ_0 или $\lg \gamma_0$ слабой кислоты подсчитываются по уравнению:

$$2 \lg \gamma_{0HX} = 2 \lg \gamma_{0HCl} + 2 \lg \gamma_{0MeX} - 2 \lg \gamma_{0MeCl} =$$

$$= \lg \gamma_{0M\,H^+_{сол}} + \lg \gamma_{0Cl^-_{сол}} + \lg \gamma_{0Me^+_{сол}} + \lg \gamma_{0X^-_{сол}} - \lg \gamma_{0Me^+_{сол}} - \lg \gamma_{0Cl^-_{сол}} =$$

$$= \lg \gamma_{0M\,H^+_{сол}} + \lg \gamma_{0X^-_{сол}} = 2 \lg \gamma_{0ионHX}. \qquad (6)$$

Величины $\lg \gamma_{0HCl}$ были подсчитаны нами и экспериментально определены во многих растворителях [3—5], в спиртах, смесях диоксана с водой, в смесях этанола и метанола с водой и в других. Что же касается $\lg \gamma_0$ солей, то имеются лишь разрозненные данные о γ_0 галоидных солей щелочных металлов в смесях метанола с водой и в метаноле. Необходимые для подсчетов данные о коэффициентах активности γ_0 солей соляной и слабых кислот с одноименным катионом в неводных растворах в литературе отсутствуют.

Мы показали [6], что коэффициенты активности γ_0 солей могут быть определены, исходя из соотношения активности a^* солей в воде и в

неводном растворителе, т. е.

$$\gamma_0 = \frac{a^*_{H_2O}}{a^*_M} = \frac{m_{H_2O}\gamma^*_{H_2O}}{m_M\gamma^*_M}, \qquad (7)$$

где γ^* — обычные концентрационные коэффициенты активности *.

Для труднорастворимых солей, у которых мала концентрация и коэффициенты активности γ^* близки к единице, выражение (7) запишется следующим образом: $\gamma_0 = \frac{m_{H_2O}}{m_M}$, так как в этом случае $\frac{\gamma^*_{H_2O}}{\gamma^*_M} \to 1$, где m_{H_2O} и m_M — растворимости труднорастворимых солей. Коэффициенты активности γ_0 молекул могут быть рассчитаны по уравнению (4), для этого необходимы данные о константах нестойкости $K^*_{нест}$ кислот в данном растворителе. В настоящее время такие константы измерены нами для взаимодействия некоторых карбоновых кислот и фенолов с метанолом, ацетоном, ацетонитрилом и нитробензолом в бензоле [7, 8].

Данные о константах нестойкости в воде и в чистых неводных растворителях отсутствуют. Поэтому мы были лишены возможности воспользоваться уравнением (4) для подсчета γ_0 молекул. Коэффициенты активности ($K_{акт}$) недиссоциированных молекул можно также подсчитать, исходя из отношения активности в насыщенных растворах кислот, по уравнению

$$\gamma_{0\,мол} = \frac{a^*_{H_2O}}{a^*_M}.$$

Этот путь был использован Кольтгофом, Лингейном и Ларсеном, но он пригоден только для кислот, ограниченно растворимых в сравниваемых растворителях. Кроме того, применение этого метода осложняется отсутствием данных о концентрационных коэффициентах активности γ^* недиссоцированных молекул. Пренебречь γ^* можно только для недиссоциированных веществ, сравнительно мало растворимых в исследуемых растворителях.

Для нахождения концентрационных активностей γ^* ионов слабых кислот мы могли воспользоваться только некоторыми данными Кольтгофа, Лингейна и Ларсена [9] о растворимости серебряных солей некоторых производных бензойной кислоты в воде, метаноле, этаноле, а также данными о растворимости AgCl в метаноле и этаноле.

Для решения поставленного вопроса необходимо сравнить величины ΔpK и $2\lg\gamma_0$ ионов для кислот различной природы. Поэтому в качестве объектов исследования мы выбрали: 1) алифатические карбоновые кислоты — уксусную и монохлоруксусную; 2) ароматические карбоновые кислоты — бензойную и салициловую; 3) фенолы — 2,4- и 2,6-динитрофенол.

В качестве растворителей мы выбрали метанол — типичный нивелирующий растворитель, ацетон — типичный дифференцирующий растворитель и смесь диоксана с водой с диэлектрической постоянной, равной ацетону (диэлектрическая постоянная 19,1). Этот последний растворитель обладает химическими свойствами, близкими к воде, а диэлектрическую постоянную имеет равную ацетону. Сравнение силы кислот в этом растворителе, в воде и в ацетоне имело своей целью выяснить, насколько влияет на силу кислот диэлектрическая постоянная растворителя и его способность к сольватации.

Для того чтобы провести такое сопоставление, было необходимо:

1. Пополнить имеющиеся в литературе данные о pK а) уксусной и монохлоруксусной кислот в ацетоне и б) 2,4- и 2,6-динитрофенола в смеси диоксана с водой (диэлектрическая постоянная 19,1).

* Индексы * при активностях и коэффициентах активности указывают, что они отнесены к бесконечно разбавленному раствору в данном растворителе как к стандарту.

2. Определить растворимость серебряных солей всех шести кислот в смеси диоксана с водой, в ацетоне и в метаноле (кроме бензойной и салициловой кислоты). Определить растворимость динитрофенолятов в воде, а также AgCl в ацетоне и в смеси диоксана с водой.

3. Методом интерполяции определить *PK* уксусной, монохлоруксусной, бензойной и салициловой кислот в избранной нами смеси диоксана с водой диэлектрическая постоянная 19,1, по ряду литературных данных [10] и γ_{0HCl} по данным Гарнеда [11].

4. Рассчитать из имеющихся в литературе данных о растворимости органических кислот в воде и в неводных растворителях коэффициент активности γ_0 недиссоциированных молекул исследуемых кислот.

ПОДГОТОВКА ВЕЩЕСТВ

Применяемые нами растворители и кислоты предварительно очищались известными методами: диоксан [12] очищался путем нагревания с соляной кислотой в токе азота с дальнейшей обработкой его щелочью и затем металлическим натрием. Для работы применялась фракция, кипящую между 101,2—101,3°С. Температура замерзания этой фракции была 11,75°. Плотность $d_4^{20} = 1{,}0337$ г/см³.

Ацетон обрабатывался перманганатом для окисления органических примесей, затем для отделения кислот и осушки добавлялся хлористый кальций и затем щелочь. При перегонке собирали фракцию, кипящую при 56,5°С и с $d_4^{20} = 0{,}792$ г/см³.

Метанол очищался от альдегидов, а затем сушился окисью кальция и магнийорганическими соединениями и перегонялся, $d_4^{20} = 0{,}7866$ г/см³.

Вода применялась дважды перегнанная. Применяемые нами кислоты очищались обычными способами. Их чистота контролировалась по температурам плавления, которые с совпадали с литературными данными.

ОПРОДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ДИССОЦИАЦИИ

Для определения констант диссоциации 2,4- и 2,6 ди-нитрофенола в смеси диоксана с водой мы воспользовались индикаторным методом, так как оба фенола обладают индикаторными свойствами. Мы определили их относительные константы по отношению к салициловой кислоте по методу Ла-Мера и Дауиса [13]. Константы салициловой кислоты и остальных кислот определялись нами интерполяцией литературных данных об их значениях в ряду других смесей диоксана с водой. Эти данные были также получены оптическим методом. Относительные константы динитрофенолов определялись по графику зависимости $\lg\frac{[J^-]}{[HJ]}$ индикаторной кислоты от $\lg\frac{[A^-]}{[HA]}$ кислоты, взятой за стандарт (салициловой). При этом отношение $\frac{[A^-]}{[HA]}$ задавалось условиями экспери-

Таблица 1

***PK* кислот в различных растворителях при 25°С**

Кислоты	Вода	Смесь диоксана с водой	Метанол	Ацетон
Уксусная	4,76	8,20	9,70	12,55*
Монохлоруксусная	2,86	6,18	7,80	9,80*
Бензойная	4,20	7,84	9,40	11,95
Салициловая	2,97	6,04	7,93	9,53
2,4-Динитрофенол	4,02	6,40*	7,85	8,76
2,6-Динитрофенол	3,80	6,02*	7,70	8,76

* Отмечены собственные данные.

мента, а отношение $\frac{[J^-]}{[HJ]}$ определялось при помощи монохроматора УМ-2 из оптической плотности. При исследовании 2,4- и 2,6-динитрофенола концентрация салициловой кислоты и ее натриевой соли были равны $10^{-2}N$, а концентрация индикаторов была равна $10^{-5}N$.

Так как при расчетах мы пользовались термодинамическими константами салициловой кислоты и исследование проводилось в разведенных растворах, полученные нами константы также являются термодинамическими. Логарифмы этих относительных констант соответственно равны для 2,6-динитрофенола 0,02, для 2,4-динитрофенола 0,36.

Данные для *PK* этих кислот вместе с данными для других кислот, полученными интерполяцией, приведены в табл. 1, столбец 3.

Константы диссоциации 2,4- и 2,6-динитрофенола, салициловой и бензойной кислот в ацетоне были определены одним из нас совместно с И. Ф. Забара [14] методом э. д. с. в цепях с переносом против раствора HCl в ацетоне при помощи хингидронного электрода, поэтому определения констант диссоциации уксусной и монохлоруксусной кислот мы произвели также методом э. д. с. цепей с переносом. Мы определяли э. д. с. концентрационной цепи с хингидронным электродом, состоящим из двух буферных растворов с одинаковой ионной силой. *PK* одной из кислот, в нашем случае бензойной кислоты, был известен. Составлялась цепь:

$$Pt\,|\,(\text{хингидрон})\,\Big|\begin{matrix}HA_0\ (m=0{,}05)\\ R_2NH_2A_0\ (m=0{,}05)\end{matrix}\Big\|\begin{matrix}HA_x\ \ (m=0{,}05)\\ R_2NH_2A_x\ (m=0{,}05)\end{matrix}\Big|\,(\text{хингидрон})\,Pt$$

В связи с очень плохой растворимостью щелочных солей этих кислот мы воспользовались органическим основанием — диэтиламином, соли которого растворимы в ацетоне лучше. Измерения производились в специальном сосуде, подобном сосуду Элиота и Кильпатрика [15]. Ввиду большого внутреннего сопротивления цепи измерения производились при помощи лампового потенциометра [16], э. д. с. определялись при разных соотношениях кислоты и соли (1:1, 1:2, 1:4). Величины $\lg K_{\text{отн}}$ соответственно были равны $\frac{-0{,}127}{0{,}059} = -2{,}15$ для монохлоруксусной кислоты и $\frac{0{,}036}{0{,}059} = +0{,}6$ для уксусной кислоты. Значения *PK* этих кислот, рассчитанных из *PK* для бензойной кислоты 11,95 (по данным работы [14]) вместе с данными для других кислот, приведены в табл. 1, столбец 5.

Данные для *PK* в метаноле и в воде имелись в литературе полностью [17] (они приведены в табл. 1).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ СОЛЕЙ

Для определения растворимости указанных выше солей мы воспользовались методом радиоактивных индикаторов. Его преимущества перед другими методами состояли в том, что определение растворимости во всех перечисленных выше растворителях может быть произведено одним и тем же методом и с одним и тем же осадком [18], полученным сливанием водных, меченных радиоактивным серебром растворов ANO_3 с растворами натриевых солей соответствующих кислот. Полученные осадки солей высушивались, эквивалентность между ионом Ag^+ и анионом кислоты проверялась путем определения серебра по методу Фольгарда в определенной навеске соли. Радиоактивное серебро добавляли к стабильному из такого расчета, чтобы взятый для измерения образец насыщенного раствора в количестве 0,1 — 1,0 мл давал бы $10^3 - 10^4$ имп./мин. При определении растворимости часть осадка взвешивалась и растворя-

лась нацело в аммиаке для приготовления стандарта, вторая часть осадка применялась для насыщения избранных нами растворителей. Насыщенные растворы готовились путем взбалтывания осадка с растворителем в пробирке с притертой пробкой в воздушном термостате при температуре 25° С ± 0,1° до насыщения. Как правило, для насыщения было достаточно 24 час. После центрифугирования насыщенный раствор наносился

Таблица 2

Растворимость солей серебра при 25°С

Соли серебра	Растворимость в граммах на 100 г растворителя			
	Вода	Метанол	Ацетон	Смесь диоксана с водой
Хлорид	$1{,}8\cdot10^{-4}$ [20]	$6{,}9\cdot10^{-6}$ [20]	$1{,}07\cdot10^{-6}$	$2{,}7\cdot10^{-5}$
Ацетат	1,12 [20]	$4{,}91\cdot10^{-2}$	$2{,}1\cdot10^{-3}$	0,189
Хлорацетат	1,3 [20]	$4{,}44\cdot10^{-2}$	$4{,}48\cdot10^{-3}$	0,149
Бензоат	0,266 [9]	$2{,}02\cdot10^{-2}$ [9]	$9{,}15\cdot10^{-3}$	0,101
Салицилат	0,108 [9]	$1{,}66\cdot10^{2}$ [9]	$8{,}63\cdot10^{-3}$	1,0723
2,4-Динитрофенолят	1,185	0,661	0,657	3,67
2,6-Динитрофенолит	0,917	0,225	0,523	2,52

Цифрами в скобках обозначены литературные данные.

Таблица 3

Вещества	$\lg \gamma_0$ Метанол	$\lg \gamma_0$ Ацетон	$\lg \gamma_0$ Смесь диоксана с водой
Хлористый водород	1,91	3,04	1,32
Хлорид серебра	1,41	2,23	0,82
Ацетат »	1,36	2,73	0,75
Хлорацетат серебра	1,46	2,46	0,94
Бензоат »	1,11	1,46	0,42
Салицилат »	0,81	1,10	0,17
2,4-Динитрофенолят серебра	0,25	0,26	—0,50
2,6-Динитрофенолят »	0,61	0,24	—0,44
Ионы уксусной кислоты	1,86	3,54	1,25
Ионы хлоруксусной кислоты	1,96	3,27	1,44
Ионы бензойной »	1,61	2,27	0,92
Ионы салициловой »	1,31	1,91	0,67
Ионы 2,4-динитрофенола	0,75	1,07	0,00
Ионы 2,6-динитрофенола	1,11	1,05	0,06

равномерно на круглый фильтр. Фильтровальная бумага высушивалась и заклеивалась в целлофановый конверт. Так же поступали и со стандартным раствором. Обычно из одного насыщенного раствора готовили 5—7 образцов. Образцы давали 3000—5000 имп./мин. при фоне 160—180 имп./мин. Мы работали с алюминиевым счетчиком при напряжении 850 V. В подсчеты вводилась поправка на мертвое время. Оно равнялось $1{,}07\cdot10^{-5}$ сек.

Расчет растворимости производился из концентрации стандарта (S_c) и среднего числа импульсов, получаемых от образца (N), изготовленного из одинакового объема насыщенного раствора (N_x) и стандарта (N_c); $S_x = S_c \frac{N_c}{N_x}$. Полученные данные, пересчитанные на 100 г растворителя, приведены в табл. 2.

Из полученных данных о растворимости высчитывали $\lg \gamma_0$ солей. Из данных о $\lg \gamma_0$ серебряных солей слабой кислоты AgCl и HCl высчитывались необходимые нам данные о коэффициентах активности ионов слабых кислот в перечисленных выше растворителях. Величины логарифмов коэффициентов активности γ_0 солей, HCl и слабых кислот приведены в табл. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В соответствии с поставленной задачей мы сопоставили величины изменения силы кислот (ΔPK) при переходе от неводного растворителя к воде с коэффициентами активности $\lg \gamma_0$ ионов этих же кислот, а также с величинами $\lg \gamma_0^{осн}$ и $\lg \gamma_0^{эл}$ и по разности оценили величины $\lg \gamma$ недиссоциированных молекул кислот. Для количественной характеристики дифференцирующего действия растворителей на силу кислот мы сопоставили величину изменения относительной силы кислот, выраженной в величинах $PK_{отн} = -\lg K_{отн} = -\lg \frac{K_x}{K_Б}$ (стандарт, как всегда, бензойная кислота) с изменением величины $\lg \gamma_0$ ионов и молекул этих же кислот.

Величина $\Delta PK_{отн}$ определялась по разности соответствующих величин ΔPK. Действительно,

$$\Delta PK_Б - \Delta PK_x = (PK_{Б(м)} - PK_{Б(H_2O)}) -$$
$$- (PK_{x(м)} - PK_{x(H_2O)}) = PK_{отн(м)} - PK_{отн(H_2O)} = \Delta PK_{отн}.$$

В табл. 4. приведены данные для смесей диоксана с водой (воды 31,5%, диоксана 68,5%) с диэлектрической постоянной 19,1. Из таблицы

Таблица 4

Вода—смесь диоксана с водой

Кислоты	ΔPK	$2\lg \gamma_{0ион}$	$\Delta PK - 2\lg \gamma_{0ион} = -\lg \gamma_{0мол}$	$2\lg \gamma_0^{осн}$	$2\lg \gamma_0^{эл}$	$\Delta PK_{отн}$	$\Delta \lg \gamma_{0ион}$	$\Delta \lg \gamma_{0мол}$
Уксусная	3,44	2,50	0,94	0,50	2,0	0,20	—0,66	0,86
Монохлоруксусная	3,32	2,88	0,44	0,50	2,38	0,32	—1,04	1,36
Бензойная	3,64	1,84	1,80	0,50	1,34	0,00	0,00	0,00
Салициловая	3,07	1,34	1,73	0,50	0,84	0,57	0,50	0,07
2,4-Динитрофенол	2,38	0,00	2,38	0,50	0,5	1,26	1,84	—0,58
2,6-Динитрофенол	2,02	0,12	1,90	0,50	0,38	1,62	1,72	—0,10

следует, что величины ΔPK близки для всех карбоновых кислот и составляют примерно 3—3,5 логарифмические единицы, для фенолов они равны только 2 единицам. Величины $2\lg \gamma_0$ ионов алифатических карбоновых кислот несколько меньше величин ΔPK и составляют 2,5—3,0 единицы. Для ароматических карбоновых кислот они равны 1,3—1,8 единицам, для фенолов еще меньше $\sim 0{,}2$ единицы.

В столбце 4 приведены разности величин $\Delta PK - 2\lg \gamma_{0ион} = -\lg_{0мол}$. Из этих данных вытекает, что величины $\lg \gamma_{0мол}$ и, следовательно, кислотность молекул уксусной и монохлоруксусной кислот изменяются мало. Изменение силы этих кислот определяется, главным образом, изменением энергии ионов. $\lg \gamma_{0мол}$ ароматических карбоновых кислот и динитрофенолов составляют примерно две единицы, и, следовательно, изменение их силы в значительной степени зависит от изменения свойств недиссоциированных

молекул. Положительное значение $\lg \gamma_0$ ионов говорит о том, что энергия ионов в смеси возрастает по сравнению с водой, т. е. прочность связи ионов со смешанным растворителем падает. Величина $\lg \gamma_0$ молекул отрицательна, и, следовательно, прочность связи молекул ароматических карбоновых кислот с неводными растворителями больше, чем с водой. Приведенные данные показывают, что изменение силы кислот определяются как изменением энергии ионов, так и изменением энергии молекул.

Для смеси диоксана с водой величину $\lg \gamma_0^{осн}$ можно рассчитать, принимая неизменной гидратацию протонов ($K_r = 1$) и рассматривая только изменение молярной доли воды. Подсчитанная таким образом величина $2 \lg \gamma_0^{осн} = 0{,}5$. Принимая эту величину, мы рассчитали величины $\lg \gamma_0^{эл}$, приведенные в столбце 6 табл. 4. Данные показывают, что в смеси диоксана с водой величины $\lg \gamma_0^{эл}$ больше величины $2 \lg \gamma_0^{осн}$. Сопоставление величин ΔPK с величинами $\Delta 2 \lg \gamma_0$ ионов показывает, что изменение $2 \lg \gamma_0$ ионов больше, чем изменение $\Delta PK_{отн}$, т. е. что дифференцирующее действие растворителей по отношению к ионам исследуемых кислот больше, чем к самим кислотам в целом. Так, величина $\Delta PK_{отн}$ алифатических карбоновых кислот 0,2—0,3, а $\Delta \lg \gamma_{0ион}$ от 0,9 до 1,0 единицы. Это большое дифференцирующее действие растворителей по отношению к ионам частично компенсируется дифференцирующим действием растворителей по отношению к недиссоциированным молекулам, составляющим 0,8 — 1,4 единицы. Малое дифференцирующее действие смеси диоксана с водой является, следовательно, результатом взаимной компенсации влияний растворителя на энергию ионов и молекул.

В табл. 5 приведены данные для метанола. Несмотря на то что величина диэлектрической постоянной метилового спирта (31,5) больше, чем

Таблица 5

Вода — метанол

Кислоты	ΔPK	$2\lg\gamma_{0ион}$	$\Delta PK - \lg \gamma_{0ион} = -\lg \gamma_{0мол}$	$2\lg\gamma_0^{осн}$	$2\lg\gamma_0^{эл}$	$\Delta PK_{отн}$	$\Delta 2\lg\gamma_{0ион}$	$\Delta \lg \gamma_{0мол}$
Уксусная	4,94	3,72	1,22	2,38	1,34	0,26	—0,50	0,76
Монохлоруксусная	4,94	3,92	1,02	2,38	1,54	0,26	—0,70	0,96
Бензойная	5,20	3,22	1,98	2,38	0,84	0,00	0,00	0,00
Салициловая	4,96	2,62	2,34	2,38	0,24	0,24	0,60	—0,36
2,4-Динитрофенол	3,83	1,50	2,33	2,38	—0,88	1,37	1,72	—0,35
2,6-Динитрофенол	3,9	2,22	1,68	2,36	—0,16	1,30	1,00	0,30

смеси диоксана с водой (19,1), сила кислот в метиловом спирте ослабляется больше, чем в смеси диоксана с водой. Это объясняется в первую очередь тем, что величина $\lg \gamma_0$ ионов значительно (примерно на две логарифмические единицы) больше, чем в смеси диоксана с водой, а также тем, что и величина $\lg \gamma_0$ молекул имеет большое отрицательное значение (1 — 2 логарифмических единицы).

Большее влияние метанола на энергию ионов объясняется, главным образом, меньшей основностью метанола, т. е. меньшей энергией присоединения протона к молекуле метанола. Соответственно с этим величина $2 \lg \gamma_0^{осн}$, определяющаяся работой реакции пересольватации протона $CH_3OH_2^+ + H_2O \rightleftarrows CH_3OH + H_3O^+$, значительно больше и равна не 0,5, как для смеси диоксана с водой, а 2,38. В соответствие с более высокой

величиной диэлектрической постоянной метанола, величины $2 \lg \gamma_0^{эл}$ заметно меньше, чем в смесях диоксана с водой и меняется от —0,9 до + 1,54. Обращает на себя внимание резкое различие $2 \lg \gamma_0^{эл}$ для алифатических карбоновых кислот и для динитрофенолов, а также резкое различие их для бензойной и салициловой кислот. Возможно, однако, что различие может быть следствием возможных ошибок в определении растворимости серебряных солей бензойной и салициловой кислот.

Различие во влиянии растворителя на активность недиссоциированных молекул различной природы значительно меньше и колеблется в пределах одной логарифмической единицы. Сравнительно небольшое дифференцирующее действие метанола, так же как и смеси диоксана с водой, обязано прежде всего различию во влиянии растворителя на энергию ионов диссоциирующей кислоты. Так же как и для смеси диоксана с водой, влияние метанола на ионы и молекулы карбоновых кислот взаимно компенсирует друг друга.

В табл. 6 приведены данные для ацетона. По сравнению с предыдущими тремя растворителями ацетон еще в большей степени ослабляет силу

Таблица 6

Вода — ацетон

Кислоты	ΔPK	$2 \lg \gamma_{0,ион}$	$\Delta PK - \lg \frac{\gamma_{0,ион}}{\gamma_{0,мол}}$	$2 \lg \gamma_0^{осн}$	$2 \lg \Delta_0^{эл}$	$\Delta PK_{отн}$	$\Delta 2 \lg \gamma_{0,ион}$	$\Delta \lg \gamma_{0,мол}$
Уксусная	7,79	7,08	0,71	1,68	5,40	—0,04	—2,54	2,50
Монохлоруксусная	6,94	6,54	0,40	1,68	4,86	0,81	—2,00	2,91
Бензойная	7,75	4,54	3,21	1,68	2,86	0,00	0,00	0,00
Салициловая	6,56	3,82	2,72	1,68	2,14	1,19	0,72	0,47
2,4-Динитрофенол	4,74	2,14	2,60	1,68	0,46	3,01	2,40	0,61
2,4-Динитрофенол	4,96	2,10	2,86	1,68	0,42	2,79	2,44	0,35

кислот. Так, для уксусной кислоты в смеси диоксана с водой ΔPK составляет 3,44 логарифмической единицы, в метаноле 4,94, в ацетоне почти 8 логарифмических единиц. Такой же порядок величин ΔPK наблюдается и для других кислот. Сопоставление величин ΔPK с $2 \lg \gamma_0$ ионов показывает, что изменение силы уксусной и монохлоруксусной кислот обязано почти полностью изменению величин $2 \lg \gamma_0$ ионов, для уксусной кислоты 7 логарифмических единиц из 8. Сопоставление ΔPK и $2 \lg \gamma_0$ ионов для бензойной и салициловой кислот показывает, что для этих кислот $2 \lg \gamma_0$ ионов играет главную роль. Сравнение этих величин для динитрофенолов показывает, что влияние растворителя на энергию ионов представляет меньшую часть влияния растворителя на силу этих кислот.

Все величины $\lg \gamma_0$ молекул имеют отрицательное значение и сильно изменяются от — 0,4 до — 3,21 логарифмической единицы. Значение $\lg \gamma_0$ молекул различно для трех групп кислот: алифатических карбоновых, ароматических карбоновых и фенолов. Расчленение $2 \lg \gamma_0$ на $2 \lg \gamma_0^{осн}$ и $2 \lg \gamma_0^{эл}$ для ацетона показывает, что $\lg \gamma_0^{осн}$ у ацетона меньше, чем у метанола и, наоборот, $\lg \gamma_0^{эл}$ у ацетона, как правило, больше, чем в метаноле и смеси диоксана с водой. Так, если $2 \lg \gamma_0^{эл}$ в метаноле для уксусной кислоты 1,34, то в ацетоне 5,40 логарифмической единицы. Следует

обратить внимание на резкое различие величин $2\lg\gamma_0^{эл}$ для различных групп кислот. Оно составляет $\sim 4{,}9 - 5{,}4$ логарифмической единицы для алифатических карбоновых кислот, $2{,}0 - 3{,}0$ для ароматических и около нуля для динитрофенолов.

Ацетон является типичным дифференцирующим растворителем. Действительно, величина $\Delta PK_{отн}$ у динитрофенолов имеет значение больше 3 логарифмических единиц, т. е. относительная сила карбоновых кислот и динитрофенолов изменяется в ацетоне в тысячу раз. Изменение величины $2\lg\gamma_0$ ионов еще больше. $2\lg\gamma_0$ ионов изменяется от $-2{,}58$ у уксусной кислоты до $+2{,}44$ у 2,6-динитрофенола. Относительная энергия ионов карбоновых кислот и фенолов изменяется в сто тысяч раз. Однако это резкое различие в изменении энергии ионов несколько компенсируется изменением энергии недиссоциированных молекул этих же кислот в ацетоне (различие в величинах $\lg\gamma_0$ молекул составляет две логарифмические единицы). Отсутствие заметного дифференцирующего действия ацетона по отношению к уксусной и монохлоруксусной кислоте по сравнению с бензойной является результатом компенсации двух эффектов. Так, для уксусной кислоты $\Delta 2\lg\gamma_0$ ионов $-2{,}54$ и $\Delta 2\lg\gamma_0$ молекул $-2{,}50$. Таким образом влияние растворителя на ионы и молекулы кислот одной природной группы взаимно компенсируется. В отличие от этого в случае кислот различных природных групп, когда ацетон проявляет дифференцирующее действие (фенолы), $\lg\gamma_0$ ионов и $\lg\gamma_0$ молекул не компенсируют друг друга. Таким образом одним из признаков дифференцирующего действия растворителя является отсутствие компенсации во влиянии растворителя на энергию ($\lg\gamma_0$) ионов и молекул. Такое большое различие во влиянии растворителей на энергию ионов и молекул, по сравнению с их влиянием на силу кислот в целом, зависящую от влияния растворителя на энергию ионов и молекул, а также то обстоятельство, что величины ΔPK различных кислот (особенно с одним носителем протона) близки между собой и ближе к величинам $2\lg\gamma_0$ ионов сильных кислот, чем к величинам $2\lg\gamma_0$ ионов соответствующих слабых кислот, может явиться следствием различия в взаимодействии растворителей с неполярными радикалами различных кислот, входящих как в состав молекул, так и ионов.

Об этом взаимодействии свидетельствует также увеличение растворимости ароматических карбоновых кислот в исследованных растворителях по сравнению с водой и одновременно значительно меньшее снижение растворимости солей производных бензойной кислоты, по сравнению с солями производных уксусной кислоты в неводных растворителях сравнительно с водой. Об этом свидетельствует также увеличение растворимости солей стеариновой и других высших жирных кислот в неводных растворителях по сравнению с водой.

Взаимная компенсация различий в величинах $\lg\gamma_0$ ионов и молекул при подсчетах влияния растворителей на силу кислот и на относительную их силу (для кислот с одинаковыми носителями протонов) говорит о том, что энергия взаимодействия растворителей с радикалом $A_{неп}$, входящим в состав аниона, и молекулы одной и той же кислоты близки между собой. Величины $\lg\gamma_0$ ионов (анионов) и молекул органических кислот включают одну и ту же величину $\frac{\Delta A_{неп}}{2{,}3kT}$, где $\Delta A_{неп}$ — изменение энергии взаимодействия радикала со средой при переходе от растворителя к растворителю. Так как $\Delta PK = 2\lg\gamma_{0_{ион}} - 2\lg\gamma_{0_{мол}}$, этот член исключается из выражения для подсчета влияния растворителя на силу кислот.

Из сказанного вытекает также, что в выражении (3) для $\lg\gamma_0$ ионов органических кислот должно включать, кроме величины $\frac{\Delta A_{сол}}{2{,}3kT}$, характеризующей взаимодействие дипольных молекул растворителя с зарядом

иона, еще и величину $\frac{\Delta A_{\text{неи}}}{2{,}3kT}$. Соответственно выражение (4) для $\lg\gamma_0$ молекул должно быть пополнено величиной $\frac{\Delta A_{\text{неи}}}{2{,}3kT}$. Выражение для ΔPK при этом не изменится. Таким образом изменение энергии взаимодействия неполярных радикалов органических кислот с растворителями мало влияет на изменение силы кислот и изменение их относительной силы (дифференцирующее действие) при переходе от растворителя к растворителю.

Действительно, причиной дифференцирующего действия является различие во взаимодействии не с радикалами ионов и молекул, а с самими кислотными группами кислот и с ионами [8, 19].

Интересно сравнить рассчитанные по разности величины $\lg\gamma_0$ молекул, приведенные в табл. 6, с величинами, полученными из растворимости по

Таблица 7

Сопоставление величин $\lg\gamma_0$ молекул, рассчитанных по разности $\Delta PK - 2\lg\gamma_{0\,\text{ион}}$ и из растворимости

Кислоты	Метанол		Ацетон	
	По разности	Из растворимости	По разности	Из растворимости
Бензойная	—1,98	—2,35	—3,21	—2,19
Салициловая	—2,34	—2,50	—2,72	—2,45
2,4-Динитрофенол	—2,36	—2,99	—2,60	—3,70
2,6-Динитрофенол	—1,68	—2,85	—2,86	—4,89

уравнению $\lg\gamma_{0\,\text{мол}} = \frac{m_{\text{н,о}}}{m_{\text{н}}}$. Для подсчетов нами были использованы данные о растворимости из справочника [20]. При этом для салициловой и бензойной кислот были использованы данные для 23° С, а не для 25° С. Ряд данных при 25° С был получен интерполяцией данных при других температурах. Подсчеты для смеси диоксана с водой не могли быть произведены в связи с отсутствием данных о растворимости, а для уксусной и монохлоруксусной кислот в связи с их неограниченной растворимостью в воде и ряде неводных растворителей.

Как показывает сопоставление (табл. 7), эти величины имеют один и тот же знак. Сравнительно плохое совпадение этих величин является результатом суммирования всех экспериментальных ошибок в величинах $\lg\gamma_0$ молекул, рассчитанных по разности, а главным образом, пренебрежением концентрационных коэффициентов активности γ^* насыщенных растворов кислот в неводных растворителях, в которых они хорошо растворимы; так, растворимость бензойной кислоты 775 г на 1000 г метанола и 573 г на 1000 г ацетона, того же порядка растворимости салициловой кислоты и нитрофенолов.

Как показали наши исследования спектров комбинационного рассеяния света [21] карбоновых кислот и фенолов в ацетоне и в метаноле, при таких концентрациях возникает значительная ассоциация молекул в димеры, что приводит к значительному снижению активности мономерных молекул по сравнению с общей концентрацией. Возможно также, что такие значительные расхождения, особенно у ацетона, объясняются пренебрежением ассоциации ионов при расчетах.

Для того чтобы установить, какой член в уравнении для $\lg\gamma_0$ ионов играет наибольшую роль во влиянии ацетона на изменение силы кислот, а также на его дифференцирующее действие, мы произвели сравнение силы кислот и величин $2\lg\gamma_0$ ионов для ацетона и смеси диоксана с

водой с одинаковой диэлектрической постоянной, равной 19,1. Эти данные приведены в табл. 8. Из этой таблицы следует, что в случае алифатических карбоновых кислот величина ΔPK практически определяется почти полностью $2\lg\gamma_0$ ионов, отнесенных к смеси диоксана с водой в качестве стандарта. Разность между ΔPK и $2\lg\gamma_0$ ионов составляет для уксусной кислоты — 0,23 логарифмической единицы, для монохлоруксусной — 0,04 логарифмической единицы.

Таблица 8

Ацетон — смесь диоксана с водой

Кислоты	ΔPK	$2\lg\gamma_{0\,\text{ион}}$	$\Delta PK - 2\lg\gamma_{0\,\text{ион}} = -\lg\gamma_{0\,\text{мол}}$	$2\lg\gamma_0^{\text{осп}}$	$= \frac{\Delta\Sigma A_{\text{сол}}}{2{,}3\,kT}$
Уксусная	4,35	4,58	—0,23	1,18	3,60
Монохлоруксусная	3,62	3,66	—0,04	1,18	2,48
Бензойная	4,11	2,70	1,41	1,18	1,52
Салициловая	3,49	2,48	1,01	1,18	1,30
2,4-Динитрофенол	2,36	2,14	0,22	1,18	0,96
2,6-Динитрофенол	2,74	1,98	0,76	1,18	0,80

Для бензойной и салициловой кислот влияние $2\lg\gamma_0$ ионов уж далеко не полностью определяет изменение силы кислот.

Величина $\Delta PK - 2\lg\gamma_{0\,\text{ион}} = 2\lg\gamma_{0\,\text{мол}}$ составляет 1,41 логарифмической единицы для бензойной кислоты, 1,01 для салициловой. Это же имеет место и для динитрофенолов.

Так как в данном случае (табл. 8) мы сравниваем растворители с одинаковыми диэлектрическими постоянными, в уравнении (5) для $\lg\gamma_0$ ионов, отнесенных к смеси диоксана с водой как стандарту, член, зависящий от величины диэлектрической постоянной, равен нулю, а $\lg\gamma_0^{\text{осп}}$ для этого перехода является постоянной величиной, равной 1,18 ($\lg\gamma_{0\,\text{ацетон}}^{\text{осп}} - \lg\gamma_{0\,\text{смесь}}^{\text{осп}}$), различие в величинах $2\lg\gamma_{0\,\text{ион}}$ полностью определится различием энергии сольватации ионов молекулами растворителя. Эти величины, выраженные в логарифмических единицах, приведены в последнем столбце табл. 8. $\lg\gamma_0^{\text{эл}} = \frac{\Delta\Sigma A_{\text{сол}}}{2{,}3kT}$ изменяется от 3,60 для уксусной кислоты до 0,8 для 2,6-динитрофенола, показывая, что различное влияние ацетона на силу кислот при переходе от смеси диоксана с водой (растворитель, обладающий химическими свойствами, близкими к воде, но с диэлектрической постоянной как у ацетона) определяется в первую очередь различием в энергии сольватации (взаимодействия) ионов кислот различной природы с дипольными молекулами растворителя.

В связи со сказанным выше следует заметить, что этот член включает также различие в энергии взаимодействия неполярных радикалов с этими двумя растворителями.

Второй переменной величиной, определяющей дифференцирующее действие, как следует из табл. 8, является $\lg\gamma_0$ молекул кислоты, т. е. изменение собственной кислотности кислот различной природы в смеси диоксана с водой и ацетоне. Эти величины различаются в меньшей степени (от — 0,23 до + 1,41 логарифмической единицы).

Таким образом дифференцирующее действие ацетона и, вероятно, других дифференцирующих растворителей на силу кислот является результатом различия в энергии взаимодействия молекул и анионов (катион у всех кислот один и тот же) кислот различной природы с полярными молекулами растворителей и определяется химическими особенностями последних.

ВЫВОДЫ

1. Методом радиоактивных индикаторов определена растворимость ряда солей серебра: а) в воде: Ag — 2,4-динитрофенолят, Ag — 2,6-динитрофенолят, (б) в метаноле: Ag — 2,4-динитрофенолят, Ag — 2,6-динитрофенолят; в) в ацетоне и смеси диоксана и воды ($D = 19{,}1$)

$$AgCl,\ CH_3COOAg,\ CH_2ClCOOAg,\ C_6O_5COOAg,\ C_6H_5OHCOOAg,$$

Ag — 2,4-динитрофенолят, Ag — 2,6-динитрофенолят.

2. Оптическим методом при помощи монохроматора УМ-2 определены константы диссоциации 2,4- и 2,6-динитрофенола в смеси диоксана с водой с $D = 19{,}1$.

3. На основании э. д. с. концентрационных цепей с одинаковой ионной силой в полуэлементах определены константы диссоциации уксусной и монохлоруксусной кислот в безводном ацетоне.

4. Из данных о растворимости высчитаны единые нулевые коэффициенты активности γ_0 серебряных солей слабых органических кислот AgCl в метаноле, смеси диоксана с водой и ацетоне. Из этих данных и данных γ_0 HCl на основании правила аддитивности вычислены коэффициенты активности γ_0 ионов слабых органических кислот.

5. Сопоставлены изменения силы кислот при переходе от воды к смеси диоксана с водой, ацетону, метанолу с величинами $2 \lg \gamma_0$ ионов этих же кислот. Показано, что изменение энергии ионов этих кислот является главной причиной изменения их силы.

6. Сопоставлением изменения величин $pK_{отн} = -\lg K_{отн}$ (стандарт — бензойная кислота) с изменением величин $2 \lg \gamma_0$ ионов и $\lg \gamma_0$ молекул установлено, в какой степени изменение силы кислот и дифференцирующее действие растворителя на силу кислот зависит от его влияния на энергию ионов и молекул, а также, в какой степени влияние зависит от сольватации ионов дипольными молекулами растворителя.

При этом установлено, что при нивелирующем действии растворителя различие во влиянии растворителя на изменение энергии ионов и молекул отдельных кислот взаимно компенсируется. Дифференцирующее действие является результатом отсутствия такой компенсации.

7. Показано, что изменение энергии и величин $\lg \gamma_0$ ионов органических кислот происходит не только в связи с изменениями основности, диэлектрической постоянной и энергии взаимодействия дипольных молекул растворителя с зарядом иона, но и в связи с изменением энергии взаимодействия растворителя с неполярным радикалом, входящим в состав аниона. Соответственно изменение энергии и величины $\lg \gamma_0$ молекул органических кислот зависит не только от взаимодействия полярных групп молекул, являющихся носителем протонов, но и от энергии взаимодействия радикалов кислот с растворителями. Энергии взаимодействия радикала, входящего в состав кислоты и ее аниона, близки между собой. В связи с этим такое взаимодействие мало влияет на изменение силы кислот при переходе от одного растворителя к другому.

Университет им. А. М. Горького
Харьков

Поступила
30. X. 1954

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Измайлов, Журн. физ. химии, 28, 2047, 1954.
2. Н. А. Измайлов, Труды Института химии ХГУ, 10, 5,49, 1953.
3. Н. А. Измайлов, Журн. физ. химии, 23, 647, 1949.
4. Н. А. Измайлов, Журн. физ. химии, 23, 639, 1949.
5. Н. А. Измайлов и Б. В. Александров, Журн. физ. химии, 24, 1004, 1950.
6. Н. А. Измайлов, И. В. Красовский, В. В. Александров и Е. О. Вайль, ДАН, 74, 91, 1950.
7. Н. А. Измайлов, Журн. физ. химии, 27, 807, 1953.

8. И. А. Измайлов, Л. Л. Спивак и В. Левченкова, Труды Института химии 7, 123, 135, 1950; К. И. Парцхаладзе, Автореферат диссертации, ХГУ, 1953.
9. S. M. Kolthoff, J. Lingaina. W. D. Larsen, Journ. Amer. Chem. Soc., 60, 2514, 1938.
10. Г. Гарнед и Б. Оуен, Физическая химия растворов электролитов, ИИЛ, 1952, стр. 542. Cr. K. Lincha. V. K. La-Mer, Journ. Amer. Chem. Soc., 60, 1952, 1938. J. Minnicha. M. Kilpatrick, Journ. Phys. Chem., 43, 269, 1939.
11. Г. Гарнед и Б. Оуен, Физическая химия растворов электролитов, ИИЛ, 1952, стр. 509.
12. K. Hessu H. Frahm, Ber. 71, 2627, 1938.
13. V. K. La-Mer a. H. Dawns, Chem. Rew., 13, 46, 1933.
14. И. А. Измайлов и И. Ф. Забара, Сборник работ по физической химии, Изд-во АН СССР, 1947, стр. 301.
15. J. Elliott a. M. Kilpatrick, Journ. Phys. Chem., 45, 454, 1941.
16. И. А. Измайлов и В. В. Александров, Труды Института химии, 9, 207, 1951.
17. И. А. Измайлов, Журн. физ. химии, 24, 321, 1950.
18. А. Н. Несмеянов, «Радиохимия», Сборник работ. Изд-во МГУ, 1952, стр. 83; В. В. Фомин, К. Е. Заборенко и М. Г. Колесников, там же, стр. 111.
19. И. А. Измайлов и В. А. Кремер, Изв. АН СССР, сер. физич., 15, 565, 1951.
20. A. Seidell, Solubilities, New York, 1941.
21. И. А. Измайлов и Л. М. Куцина, Изв. АН СССР, сер. физич., 17, 740, 1953.