САМОДИФФУЗИЯ И ГИДРАТАЦИЯ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

О. Я. Самойлов

Связь так называемых кинетических свойств жидкостей с трансляционным движением их частиц (активированными скачками из одного положения равновесия в структуре жидкости в соседнее) подробно рассмотрена Виртцем [1]. Случай движения ионов в водных растворах электролитов специально рассмотрен Полиссаром [2]. В настоящей статье рассматривается связь трансляционного движения ионов и молекул воды в водных растворах электролитов с той составляющей общего эффекта гидратации ионов, которая обусловлена взаимодействием ионов с ближайшими к ним молекулами воды раствора. Эта составляющая может быть названа «ближней» гидратацией. Именно от нее главным образом зависят кинетические свойства растворов (вязкость, подвижность ионов, диффузия и самодиффузия и др.).

Влияние ионов на трансляционное движение ближайших к ним молекул воды раствора приводит к тому, что среднее время пребывания молекул воды во временных положениях равновесия вблизи ионов (τ_i) отличается от соответствующего времени (τ) для молекул воды, окруженных только молекулами воды. Величина отношения τ_i/τ характеризует ближнюю гидратацию ионов. Отношение τ_i/τ зависит главным образом от того, насколько ион изменяет величину потенциального барьера, окружающего положения равновесия молекул воды. Вообще говоря, в зависимости от величины энергии взаимодействия иона с ближайшими к нему молекулами воды раствора (взаимодействующими также, что весьма существенно, с другими молекулами воды, образующими раствор) отношение τ_i/τ может принимать любые положительные значения вплоть до бесконечности, что соответствовало бы прочному связыванию ионом ближайших к нему молекул воды раствора. Однако оказалось, для что многих ионов величины τ_i/τ невелики. Кроме того, для ряда ионов $\tau_i/\tau < 1$ (отрицательная гидратация) [3].

Было показано, что ион гидратирован в смысле ближней гидратации тем сильнее (отношение τ_i/τ для него тем больше), чем больше величина температурного коэффициента его подвижности $\frac{1}{U_i}\frac{dU_i}{dT}$ (U_i — подвижность иона, T — абсолютная температура). Значения $\frac{1}{U_i}\frac{dU_i}{dT}$ для некоторых одноатомных ионов, относящиеся к 21,5°, приведены в табл. 1 [4,5]. Величины кристаллохимических радиусов ионов r_c приведены в ангстремах (по Гольдшмидту).

Обращает на себя внимание то, что значение $\frac{1}{U_i}\frac{dU_i}{dT}$ для Mg^{2+} равно или во всяком случае близко к значению $\frac{1}{U_i}\frac{dU_i}{dT}$ для Ca^{2+} и даже меньше соответствующего значения для Li^+. Это обстоятельство казалось бы не вяжется с величиной кристаллохимического радиуса и зарядом иона Mg^{2+}. Сравнительно небольшая величина $\frac{1}{U_i}\frac{dU_i}{dT}$ для Ca^{2+} объясняется, конечно,

Таблица 1

Температурные коэффициенты подвижностей некоторых одноатомных ионов при 21,5°

Ион	Li^+	Na^+	K^+	Cs^+	Cl^-	Br^-	J^-	Mg^{2+}	Ca^{2+}
$\frac{1}{U_i}\frac{dU_i}{dT}\cdot 100$	2,65	2,44	2,17	2,12	2,16	2,15	2,13	2,54	2,54
r_c	0,78	0,98	1,33	1,65	1,81	1,96	2,20	0,78	1,06

большой величиной кристаллохимического радиуса этого иона ($r_{Ca^{2+}} > r_{Li^+}$). Следует отметить, что установление зависимости τ_i/τ от величины $\frac{1}{U_i}\frac{dU_i}{dT}$ в работе [3] еще до некоторой степени связано с применением к движению ионов в растворах гидродинамической модели. Между тем возможность такого применения весьма сомнительна [2]. В настоящей работе ближняя гидратация ионов в растворах рассматривается без какого-либо использования гидродинамической модели. Движение ионов и молекул воды в водных растворах рассматривается только на основе представления об активированных скачках частиц из одного временного положения равновесия в соседнее. При этом учитываются скачки как отдельных частиц, так и ячеек как целого [6].

ОБМЕН МОЛЕКУЛ ВОДЫ, СОСТАВЛЯЮЩИХ БЛИЖАЙШЕЕ ОКРУЖЕНИЕ ИОНА В РАСТВОРЕ

Уже отмечалось, что действие ионов на трансляционное движение ближайших молекул воды раствора состоит прежде всего в изменении величины потенциального барьера, окружающего временные положения равновесия молекул воды в структуре раствора [3]. Рассмотрим это изменение несколько подробнее.

Выход молекулы воды из ближайшего окружения иона состоит в том, что молекула совершает активированный скачок из временного положения равновесия вблизи иона (это положение равновесия назовем A) в соседнее по отношению к A положение равновесия в структуре раствора (B). Положение равновесия A находится от иона приблизительно на расстоянии $R = r_c + r_w$, где r_c и r_w — кристаллохимические радиусы иона и молекулы воды. Из сходства структур разбавленных водных растворов электролитов со структурой воды [7,8] следует, что B находится от иона примерно на расстоянии $R + 1{,}6$Å (1,6Å — разность между абсциссами второго и первого максимумов на кривой радиального распределения для воды [9]). Ясно, что вершина потенциального барьера, разделяющего положения равновесия A и B, удалена от иона на расстояние примерно $R + 0{,}8$Å. Значения этих расстояний, конечно, весьма приближенны. Для более точного их определения следовало бы использовать не кристаллохимические радиусы иона и молекулы воды, а размеры, свойственные этим частицам в водном растворе. Кроме того, были бы необходимы более точные сведения о структуре растворов. Вопрос о радиусах ионов в растворах рассмотрен в работе А. Ф. Капустинского, С. И. Дракина и Б. М. Якушевского [10]. Этими авторами определена система радиусов ионов в водных растворах. Отмечается связь вопроса о радиусах ионов с вопросом о структуре раствора.

Пусть u — энергия взаимодействия молекулы воды с ионом, u_1 — значение u, соответствующее положению равновесия A (расстояние R), и u_2 — вершине потенциального барьера, разделяющего A и B (расстояние $R+0{,}8$Å). Вероятность выхода молекулы воды из ближайшего окружения иона содержит экспоненциальный множитель $e^{-\Delta u/kT}$, где $\Delta u = u_2 - u_1$ ($e^{-\Delta u/kT}$ — средняя доля молекул, обладающих энергией, большей, чем Δu). Можно указать соответствующие величины для случая выхода молекулы воды из ближайшего окружения другой молекулы (а не иона). Если энергию взаимодействия молекул воды обозначить w, то вероятность выхода молекулы воды из ближайшего окружения другой молекулы содержит экспоненциальный множитель $e^{-\Delta w/kT}$, $\Delta w = w_2 - w_1$. Величина τ_i/τ зависит главным образом от величины $e^{-(\Delta u - \Delta w)/kT}$. Разность $\Delta u - \Delta w$ и есть изменение ионом потенциального барьера, окружающего временные положения равновесия молекул воды.

Трудность расчета τ_i/τ в основном связана с тем, что неизвестны величины $u(r)$ и $w(r)$. Даже оценка величины $u(r)$ по формуле ион-дипольного взаимодействия невозможна. Более точный учет распределения электрических зарядов в молекуле воды (например, четыре полюса, расположенные по вершинам тетраэдра) также не приводит к правильным результатам. Такого рода подсчеты могут привести только к слишком завышенным значениям, так как для малых расстояний (ближайшие соседи) большую роль играют экранирование зарядов и силы отталкивания. Именно эти силы оказываются особенно существенными для кинетических свойств жидкостей [11]. Одна из первых попыток расчета величины u содержится в работе К. П. Мищенко и А. М. Сухотина [12]. Трудности, встречающиеся на этом пути, весьма велики. Задача сильно осложняется еще тем, что необходимо учитывать ориентацию молекул воды, взаимодействие с остальными молекулами и структуру раствора.

Между тем для суждения о величинах τ_i/τ для отдельных ионов могут быть использованы экспериментальные результаты по самодиффузии в воде и водных растворах электролитов. При этом, понятно, существенны энергии активации самодиффузии. Особый интерес представляли бы измерения коэффициентов самодиффузии молекул воды в растворах электролитов и соответствующие энергии активации*. Имеющиеся измерения коэффициентов самодиффузии приводят к заключению, что отношение τ_i/τ для многих ионов невелико, а в ряде случаев даже меньше единицы (это будет ясно из следующего раздела, в котором определены величины ΔE). Время же τ при 25° приблизительно равно $1{,}7 \cdot 10^{-9}$ сек. [14]. Таким образом, обмен молекул воды, составляющих ближайшее окружение ионов в растворе, происходит весьма часто. Большой интерес в этой связи представляют результаты исследования состояния ряда комплексных соединений (например, $K_2[PtX_4]$, где $X = Cl, Br, J, CN$) в водных растворах, выполненного с применением радиоактивных индикаторов А. А. Гринбергом совместно с Ф. М. Филиновым и Л. Е. Никольской [15]. На основе этих работ А. А. Гринберг приходит к выводу, что в исследованных комплексах координированные анионы все время обмениваются с идентичными группами из раствора, так что можно говорить только «о каком-то промежутке времени, в течение которого данная группа остается в связи с центральным ионом комплекса» [15]. А. Ф. Капустинский в работе, посвя-

* В недавно опубликованной работе [13] приводятся результаты измерения коэффициентов самодиффузии воды в растворах электролитов. Обнаружено, что в ряде случаев эти коэффициенты значительно больше, чем коэффициент самодиффузии для чистой воды. Экспериментальные результаты работы [13] вполне согласуются с представлением об отрицательной гидратации ряда ионов [3,5]. Следует отметить, что соответствующие работы в статье [13] не упоминаются.

щенной теории теплоемкостей ионов в водных растворах [16], принимает, что тепловое движение ионов в растворе сопровождается постоянной сменой ближайших к ионам молекул воды. Наконец, в связи с рассмотрением вопроса о частоте обмена молекул воды, составляющих ближайшее окружение иона в водном растворе, нельзя не привести замечательные слова Д. И. Менделеева. В 1887 г. Д. И. Менделеев писал о соединениях растворенного вещества с растворителем, образующихся в растворах: «При обыкновенной температуре эти соединения происходят при ней и разрушаются. Частицы растворителя, в этот момент находящиеся в соединении, в следующий момент могут делаться свободными, чтобы опять вступить в согласное движение с частицами растворенного» [17].

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ КОЭФФИЦИЕНТЫ ПОДВИЖНОСТЕЙ ИОНОВ И ГИДРАТАЦИЯ

Полиссаром впервые было показано, что движение ионов в водных растворах электролитов следует рассматривать как активированные скачки из одной ячейки в другую (скачки из одного временного положения равновесия в структуре раствора в соседнее). Была также показана невозможность применения к движению ионов в растворах гидродинамической модели. Направленные потоки частиц в растворах, например поток ионов в направлении внешнего электрического поля, являются результатом малого, но направленного, возмущения, скачкообразного броуновского движения частиц раствора. Это возмущение приводит к тому, что среднее число скачков частиц в некотором направлении больше, чем в остальных. Очевидно, что такой же характер (активированные скачки) имеет и тепловое движение молекул воды раствора.

Уже отмечалось, что при рассмотрении движения частиц жидкости следует наряду с активированными скачками отдельных частиц учитывать движение ячеек как целого [6]. В случае движения ионов в водных растворах ячейка представляет собой ион вместе с ближайшими к нему молекулами воды (сольватной оболочкой). Так как упорядоченность расположения молекул в воде выражена весьма значительно (кривая радиального распределения), и так как в разбавленных водных растворах электролитов в основном сохраняется структура воды [7, 8], то движение ячеек как целого в таких растворах, так же как и движение отдельных частиц, представляет собой активированные скачки. Понятно, что учет наряду со скачками отдельных ионов активированных скачков ионов вместе с сольватной оболочкой оказывается весьма полезным при изучении движения ионов в растворах. В самом деле, в растворах возможны как те, так и другие скачки, и при рассмотрении движения ионов возникает вопрос, совершает ли ион скачки один или вместе с сольватной оболочкой. Учитывая скачки обоих родов, можно затем по экспериментальным данным оценить их относительную роль в движении ионов.

В соответствии с показанным ранее [6], при учете скачков двух родов для коэффициента самодиффузии ионов в растворах получается выражение:

$$D_i = A_1 e^{-E_1/RT} + A_2 e^{-E_2/RT} \qquad (1)$$

где E_1 — энергия активации скачка отдельного иона, E_2 — энергия активации скачка иона вместе с сольватной оболочкой, A_1 и A_2 — коэффициенты. В воде энергия активации скачков отдельной молекулы и ячейки как целого приблизительно одинакова [6], и коэффициент самодиффузии воды

$$D = A_1^0 e^{-E/RT} + A_2^0 e^{-E/RT} = A^0 e^{-E/RT} \qquad (2)$$

Приближенно можно принять $E_2 = E$, т. е. принять, что перемещение в воде ячейки как целого требует такой же энергии активации, как и перемещение иона вместе с сольватной оболочкой в разбавленном растворе. Возможность такого допущения вытекает из того факта, что ионы в разбавленных растворах окружены ближайшими молекулами воды примерно так же, как молекулы воды в воде [7,8]. Здесь следует отметить, что электронейтральные частицы, являющиеся непосредственными соседями иона, оказывают весьма сильное экранирующее действие на его поле. Это видно хотя бы из того, как сказывается наличие почти электронейтральных кислородов в ионе UO_2^{++} на характер окружения этого иона в разбавленных водных растворах молекулами воды (можно сравнить окружение этого иона с окружением, например, иона Ba^{++}) [18,7].

Введем обозначение $E_1 - E = \Delta E$. Величина ΔE является энергетической характеристикой ближней гидратации иона. Эта величина и представляет собой рассматривавшееся ранее изменение ионом потенциального барьера, окружающего положения равновесия молекул воды [3]. Соотношение (1) для коэффициента самодиффузии иона в растворе напишется теперь

$$D_i = A_1 e^{-(E+\Delta E)/RT} + A_2 e^{-E/RT}. \qquad (3)$$

Можно показать [19], что и при учете скачков ионов вместе с сольватной оболочкой остается справедливым уравнение Нернста, связывающее коэффициент диффузии с подвижностью иона U_i:

$$U_i = \frac{fF}{kT} D_i,$$

где f — сила, действующая на ион в электрическом поле при градиенте 1V/см, F — число Фарадея и k — константа Больцмана. Это уравнение можно записать в форме:

$$U_i \frac{1}{D_i} T = \text{const},$$

и, следовательно,

$$\frac{1}{U_i}\frac{dU_i}{dT} + \frac{1}{T} = \frac{1}{D_i}\frac{dD_i}{dT}. \qquad (4)$$

Из выражения (3) легко найти, что

$$\frac{1}{D_i}\frac{dD_i}{dT} = \frac{E}{RT^2} + \frac{\Delta E}{RT^2}\frac{1}{1 + (A_2/A_1)\, e^{\Delta E/RT}},$$

и, принимая во внимание (2),

$$\frac{1}{D_i}\frac{dD_i}{dT} = \frac{1}{D}\frac{dD}{dT} + \frac{\Delta E}{RT^2}\frac{1}{1 + \alpha\, e^{\Delta E/RT}}, \qquad (5)$$

где $\alpha = A_2/A_1$. Отметим, что $\alpha > 0$, так как и A_1 и A_2 — величины существенно положительные. Подставляя (5) в (4), имеем

$$\frac{1}{U_i}\frac{dU_i}{dT} + \frac{1}{T} - \frac{1}{D}\frac{dD}{dT} = \frac{\Delta E}{RT^2}\frac{1}{1 + \alpha\, e^{\Delta E/RT}}. \qquad (6)$$

Величины $\frac{1}{U_i}\frac{dU_i}{dT}$, относящиеся к 21,5°, приведены в табл. 1. Значение $\frac{1}{D}\frac{dD}{dT}$ при 21,5° можно вычислить по экспериментальным результатам исследования самодиффузии в воде с применением в качестве индикатора

H_2O^{18} [20]. По этим данным $\lg D$ в области от 1 до 55° линейно зависит от $\frac{1}{T}$.

$$\frac{1}{D}\frac{dD}{dT} = -2{,}30\frac{1}{T^2}\frac{d\lg D}{d(1/T)}.$$

Для нахождения $\frac{d\lg D}{d(1/T)}$ (наклона прямой $\lg D$, $1/T$) данные работы [20] были обработаны по способу наименьших квадратов. При 21,5° $\frac{1}{D}\frac{dD}{dT} = -0{,}0265$ град$^{-1}$. Во второй строке табл. 2 приведены значения

$$\frac{1}{U_i}\frac{dU_i}{dT} + \frac{1}{T} - \frac{1}{D}\frac{dD}{dT} = \gamma_{\text{эксп}}$$

для тех ионов, для которых в табл. 1 приведены значения $\frac{1}{U_i}\frac{dU_i}{dT}$.

Таблица 2

Значения $\gamma_{\text{эксп}}$ и ΔE для некоторых одноатомных ионов (21,5°)

Ионы	Li^+	Na^+	K^+	Cs^+	Cl^-	Br^-	J^-	Mg^{2+}	Ca^{2+}
$\gamma_{\text{эксп}} \cdot 100$	0,34	0,13	—0,14	—0,19	—0,15	—0,16	—0,18	0,23	0,23
ΔE ккал/моль	0,73	0,25	—0,25	—0,33	—0,27	—0,29	—0,32	2,61	0,45

Видно, что ряду ионов свойственны отрицательные значения $\gamma_{\text{эксп}}$. Знак правой части уравнения (6) определяется знаком ΔE, так как дробь $\frac{1}{1+\alpha\exp(\Delta E/RT)}$ всегда положительна ($\alpha > 0$). Поэтому отрицательное значение $\gamma_{\text{эксп}}$ для какого-либо иона указывает на то, что для этого иона $\Delta E < 0$. Таким образом, так же как и раньше, установлено, что ряд ионов обнаруживает «отрицательную гидратацию» [3]. Для таких ионов $\tau_i/\tau < 1$.

Величина коэффициента $\alpha = A_2/A_1$ в уравнении (6) связана с относительной частотой активированных скачков ионов вместе с сольватной оболочкой и без нее. Вообще говоря, каждому иону свойственно свое значение α. Однако можно приближенно принять α для рассматриваемых ионов одинаковым (отметим, что значение α определяется предэкспоненциальными множителями в выражении для частоты соответствующих скачков, так что различие в энергиях активации непосредственно не сказывается на значении α). Определим, как зависит правая часть уравнения (6) (величина γ) при 21,5° ($1/T = 0{,}0034$ град$^{-1}$) от $\frac{\Delta E}{RT} = x$ при разных значениях α. На графике, представленном на рис. 1, по оси абсцисс отложены величины x, а по оси ординат — величины $\gamma = 0{,}0034\frac{1}{1+\alpha e^x}$. Прямая *1* и кривые *2—8* относятся к различным значениям α. Случай $\alpha = 0$ (прямая *1*) отвечает скачкам отдельного иона при отсутствии скачков иона вместе с сольватной оболочкой. В этом случае уравнение (6) соответствует полученному ранее [5] уравнению

$$\frac{1}{U_i}\frac{dU_i}{dT} = -\frac{1}{\eta}\frac{d\eta}{dT} + \frac{\Delta E}{RT^2},$$

где η — вязкость воды. Однако экспериментальные значения температурных коэффициентов подвижностей ионов не согласуются с прямой *1* ($\gamma_{Mg^{2+}} = \gamma_{Ca^{2+}}$).

При $\alpha \neq 0$ кривые $\gamma(x)$ проходят через максимум. Именно с этим обстоятельством и может быть связано равенство значений γ для Ca^{2+} и Mg^{2+} ($x_{Ca^{2+}}$ и $x_{Mg^{2+}}$ могут располагаться по разные стороны от максимума). Наличие максимума на кривой $\gamma(x)$ указывает на то, что через максимум проходит зависимость $\frac{1}{U_i}\frac{dU_i}{dT}$ от энергии активации скачка отдельного иона.

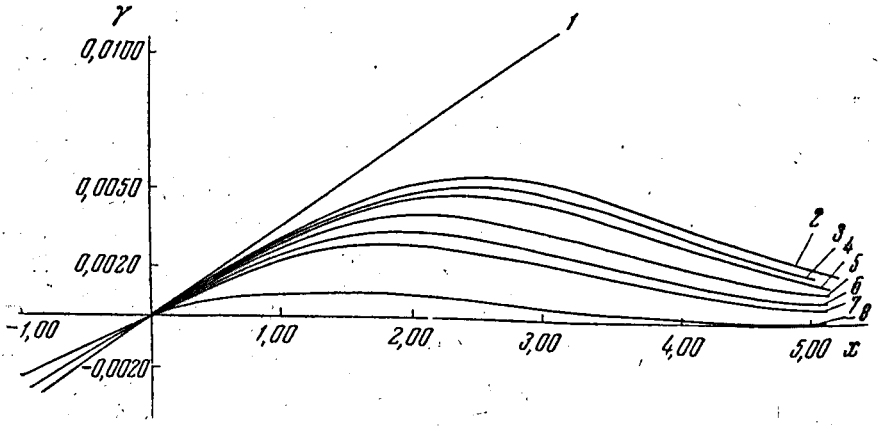

Рис. 1. Кривые $\gamma(x)$ при различных значениях α: *1* — 0,00; *2* — 0,05; *3* — 0,06; *4* — 0,07; *5* — 0,10; *6* — 0,15; *7* — 0,20 *8* — 1,00

Величина α не может быть больше 0,1, так как в этом случае значения правой части уравнения (6) на всем интервале x меньше значений $\gamma_{эксп}$ (кривые *8*, *7* и *6*). Итак, $0 < \alpha < 0{,}1$.

Можно приблизительно установить значения α, положив $\frac{x_{Li^+}}{x_{Na^+}} = \frac{1}{2}\frac{x_{Mg^{2+}}}{x_{Ca^{2+}}}$ (такое предположение весьма правдоподобно, так как $r_{Li^+} \approx r_{Mg^{2+}}$ и $r_{Na^+} \approx r_{Ca^{2+}}$, а заряд ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} в два раза больше заряда Li^+ и Na^+). Тогда равенство значений γ для Mg^{2+} и Ca^{2+}, определяемых по кривой $\gamma(x)$, выполняется при $\alpha = 0{,}0655$. Положив $\alpha = 0{,}0655$, можно, используя кривую $\gamma(x)$, представленную на рис. 2, по экспериментальному значению $\frac{1}{U_i}\frac{dU_i}{dT}$ для какого-либо иона найти соответствующую величину ΔE. Найденные таким способом значения ΔE для некоторых одноатомных ионов приведены в табл. 2. На рис. 3 значения ΔE для однозарядных катионов представлены в зависимости от величины кристаллохимических радиусов. Граница между гидратирующимися и негидратирующимися однозарядными ионами ($r = 1{,}11$ Å) хорошо согласуется с найденной ранее [21].

Зная α и ΔE, можно составить себе представление о том, какова роль в движении того или иного иона активированных скачков без сольватной оболочки и вместе с ней. Так, если $\overline{S_1^2}$ и $\overline{S_2^2}$ — средние квадратов смещений иона в растворе за время t (отрезок времени $t \gg \tau$), обусловленных, соответственно, скачками отдельного иона и иона вместе с сольватной оболочкой, то, принимая $\overline{l_1} = \overline{l_2}$ ($\overline{l_1}$ и $\overline{l_2}$ — средние длины, на ко-

торые совершаются те и другие скачки) [6], легко показать, что

$$\frac{\overline{S_2^2}}{\overline{S_1^2}} = \frac{n_2}{n_1} = \alpha e^{\Delta E/RT},$$

n_1 и n_2 — средние числа скачков за время t, соответственно, отдельного иона и иона вместе с сольватной оболочкой.

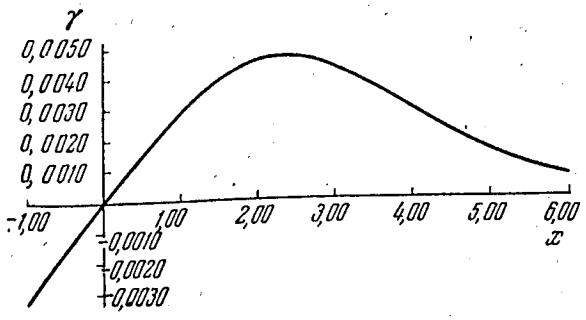

Рис. 2. Кривая $\gamma(x)$ при $\alpha = 0{,}0655$

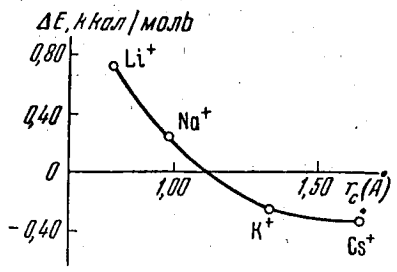

Рис. 3. Кривая $\Delta E\,(r_c)$ для однозарядных катионов

С величиной ΔE непосредственно связано среднее время τ_i' пребывания иона в одном положении равновесия в структуре раствора (в одной ячейке):

$$\tau_i' = Be^{(E+\Delta E)/RT},$$

τ_i' — среднее время между двумя последовательными скачками иона без сольватной оболочки. Поскольку именно с такими скачками связан обмен ближайших к иону молекул воды, среднее время пребывания молекул воды в положениях равновесия вблизи ионов (τ_i) естественно принять равным τ_i'*. Однако вопрос о соотношении τ_i' и τ_i заслуживает специального рассмотрения.

ВЫВОДЫ

1. Ближняя гидратация ионов в разбавленных водных растворах рассмотрена на основе представления об активированных скачках ионов и молекул воды раствора. Наряду со скачками отдельных ионов учитываются скачки ионов вместе с сольватной оболочкой. Получено уравнение, связывающее температурный коэффициент подвижности иона с энергией активации скачка отдельного иона (скачка иона без сольватной оболочки).

2. Обмен молекул воды, составляющих ближайшее окружение ионов в растворах, происходит с весьма большой частотой. Ряду ионов свойственна отрицательная гидратация. Граница между гидратирующимися и негидратирующимися однозарядными ионами хорошо согласуется с найденной ранее.

3. Учет активированных скачков ионов вместе с сольватной оболочкой показывает, что зависимость температурного коэффициента подвижности ионов от энергии активации скачка отдельного иона проходит

* При этом должна быть введена поправка на различие молекулярного веса воды и атомного веса иона, которое приводит к различию частот колебаний этих частиц около временных положений равновесия в структуре раствора.

через максимум. С этим и связано сравнительно небольшое значение температурного коэффициента подвижности иона Mg^{2+}.

Академия наук СССР
Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова

Поступила
10. III. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Wirtz, Zs. Naturforschung, 3a, 672, 1948.
2. M. J. Polissar, Journ. Chem. Phys., 6, 833, 1938.
3. О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР ОХН, № 2, 242, 1953.
4. E. Darmois, Journ. de phys., 2, 2, 1941.
5. О. Я. Самойлов, ДАН, 77, 633, 1951.
6. О. Я. Самойлов, ДАН, 101, 125, 1955.
7. О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР ОХН, № 4, 627, 1952.
8. А. Ф. Капустинский и О. Я. Самойлов, Журн. физ. химии, 26, 918, 1952.
9. S. Morgan, B. E. Warren, Journ. Chem. Phys., 6, 666, 1938.
10. А. Ф. Капустинский, С. И. Дракин, Б. М. Якушевский, Журн. физ. химии, 27, 433, 1953.
11. L. F. Epstein, M. D. Powers, Journ. Phys. Chem., 57, 336, 1953.
12. К. П. Мищенко, А. М. Сухотин, Журн. физ. химии, 27, 26, 1953.
13. J. H. Wang, Journ. Phys. Chem., 58, 686, 1954.
14. О. Я. Самойлов, ДАН, 95, 587, 1954.
15. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, Госхимиздат, 1951, стр. 352.
16. А. Ф. Капустинский, Журн. общ. химии, 12, 186, 1942.
17. Д. И. Менделеев, Исследование водных растворов по удельному весу, СПб, 1887, стр. XII; Избранные сочинения, Л., т. 3, 1934, стр. XI.
18. И. И. Липилина, О. Я. Самойлов, ДАН, 98, 99, 1954.
19. О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР ОХН, № 3, 572, 1955.
20. J. H. Wang, C. V. Robinson, Il. S. Edelman, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 466, 1953.
21. О. Я. Самойлов, ДАН, 91, 319, 1953.