СТРУКТУРЫ НЕКОТОРЫХ ЖИДКОСТЕЙ

II. СТРУКТУРА ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

О. Я. Самойлов

В предыдущей статье [1] была рассмотрена связь структурных особенностей одноатомных жидкостей с характером теплового движения составляющих жидкость атомов. При этом обнаружилось особое значение координационного числа (среднего числа атомов, находящихся в жидкости от выбранного атома на расстояниях из области ближней координации). При плавлении одноатомных твердых тел и в одноатомных жидкостях с ростом температуры координационное число во многих случаях уменьшается. Уменьшение координационного числа связано с трансляционным движением атомов жидкости (их самодиффузией). При плавлении льда и в воде с ростом температуры координационное число молекул возрастает. Было показано, что такое изменение координационного числа молекул связано с ажурностью структуры воды [2].

В настоящей работе рассмотрено современное состояние вопроса о структуре воды и водных растворов электролитов. При интерпретации результатов исследований ближней упорядоченности в воде используются особенности расположения молекул, свойственного структуре льда. При этом отнюдь не предполагается, что в воде в целом сохраняется какое-либо упорядоченное расположение молекул. В связи с отсутствием дальней упорядоченности единственным количественным способом описания структуры воды, так же как и структуры всякой другой жидкости, является метод кривых распределения. Однако уже отмечалось, что с представлением об исходной решетке, размываемой тепловым движением частиц, связана возможность изучения ближней упорядоченности в жидкостях (среднего взаимного расположения частиц, находящихся в жидкости на сравнительно близких расстояниях) при помощи моделей соответствующих структур [1]. Такой подход, во всяком случае, целесообразно использовать при изучении воды, поскольку ближняя упорядоченность в расположении ее молекул выражена сильнее, чем в случае ряда других жидкостей. Существенно, что этот подход оказывается полезным при изучении особенностей теплового движения молекул в воде.

Структура льда и воды обусловлена строением молекулы воды, которое подробно исследовано рядом авторов [3—16], и образованием водородных связей между соседними молекулами *. Большую роль во взаимодействии молекул во льду и в воде, согласно Леннард-Джонсу и Поплу [17, 18], играют электроны, образующие так называемые уединенные пары. Принимаемая в настоящее время модель молекулы воды существенно не отличается от модели, впервые предложенной Берналом и Фаулером [11, 19].

Согласно Бьерруму [20] можно принять, что электрические заряды молекулы воды сосредоточены в вершинах тетраэдра с центром в центре молекулы H_2O и отстоят от ядра кислорода на 0,99 Å, т. е. что молекула воды имеет четыре полюса электрических зарядов (два положительных

* Может быть по отношению ко льду и воде точнее было бы употреблять термин гидроксильная связь.

и два отрицательных), образующих тетраэдр. Для того чтобы такая модель обладала дипольным моментом 1.87 D (экспериментальное значение дипольного момента молекулы воды), заряды, сосредоточенные в вершинах тетраэдра, должны составлять $\pm 0{,}171\ e$ (e — заряд электрона). Модель, принимаемая Бьеррумом, представлена на рис. 1. Такая модель, конечно, приближенна, но, как было показано Бьеррумом [20], при ее помощи могут быть поняты многие особенности структуры льда. Во льду молекулы расположены так, что они соприкасаются разноименными

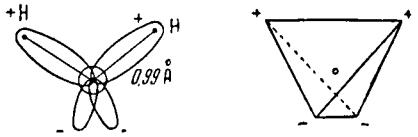


Рис. 1. Модель молекулы воды

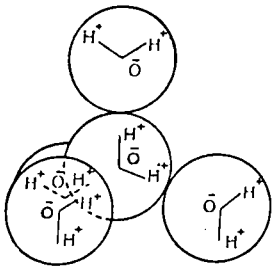


Рис. 2. Расположение ближайших молекул в структуре льда

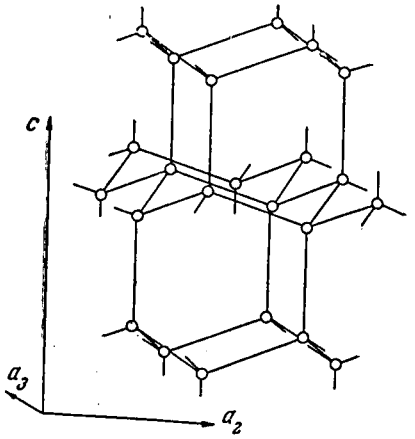


Рис. 3. Расположение ядер кислорода в структуре льда

полюсами. При этом каждая молекула окружена четырьмя ближайшими к ней молекулами (рис. 2).

Рентгеноструктурные исследования льда выполнены Деннисоном [21], Брэггом [22] и Барнесом [23]. Лед кристаллизуется в гексагональной сингонии. Ядра кислорода располагаются так же, как атомы кремния в структуре тридимита (поэтому Бернал и Фаулер употребляют термин структура льда-тридимита) *. Расположение центров молекул воды в структуре льда представлено на рис. 3. Координационное число молекул в структуре льда равно четырем. Расстояние между ближайшими молекулами составляет 2,76 Å.

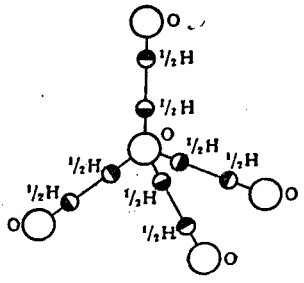


Рис. 4. Распределение протонов во льду по результатам нейтронографического исследования

Если расположение ядер кислорода в структуре льда в основном выяснено, то вопрос о распределении протонов сложнее, и его выясненным считать нельзя [25]. Из результатов нейтронографического исследования льда [26] следует, что протоны равномерно распределены между возможными положениями, и, таким образом, каждое положение занято «половиной» протона (рис. 4). Надо отметить, что в воде, в отличие от растворов кислот, практически отсутствует быстрый перенос протонов (это следует из рассмотренных ниже экспериментальных результатов изучения самодиффузии в воде), и что, следовательно, такой перенос

* Имеется в виду модификация лед I. Результаты исследований полиморфизма льда изложены в обзоре Оустона [24].

мало вероятен и во льду. Вопрос о подвижности протонов во льду рассмотрен в связи с данными по электропроводности льда и его диэлектрическими свойствами в работе Н. В. Риля [27].

Структура льда I является одной из самых ажурных структур. В структуре много пустот, размеры которых даже несколько больше размеров молекул. В связи с изучением ближней упорядоченности в воде существенно, во-первых, что каждая такая пустота в структуре льда ограничена шестью молекулами, находящимися от ее центра на расстоянии 2,94 Å, и, во-вторых, что шесть молекул находятся от центра пустот на расстоянии 3,47 Å. Вокруг каждой молекулы воды в структуре льда имеется шесть центров пустот на расстоянии 3,47 Å. Пустоты образуют каналы, ограниченные кольцами, содержащими по шесть молекул воды. Молекулы располагаются поочередно по обе стороны плоскости, проходящей через центр симметрии кольца и перпендикулярной оси канала, на равных расстояниях (0,46 Å) от этой плоскости.

РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ СТРУКТУРЫ ВОДЫ

Кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей водой были получены Майером для температур 3, 20 и 40° [28], Стюартом для температур 2, 7, 21, 40, 80 и 90° [29] и Амальди для температур 20 и 45° [30]. Кривые радиального распределения для воды могут быть вычислены из кривых интенсивности рассеяния рентгеновских лучей методом, разработанным для одноатомных жидкостей, поскольку можно считать, что с водородом связано только комптоновское рассеяние. Количественная интерпретация результатов работ Майера, Стюарта и Амальди была дана в работе Бернала и Фаулера [11], оказавшей огромное влияние на дальнейшие исследования структуры воды.

Бернал и Фаулер обратили внимание на следующее важное обстоятельство: если бы вода обладала структурой, близкой к плотнейшей, то при радиусе молекулы, равном 1,4 Å, плотность равнялась бы 1,84 $г/см^3$. Плотности же 1,00 $г/см^3$ отвечал бы радиус 1,72 Å. Так как плотность воды близка к единице, то можно было заключить, либо что расположение молекул в воде близко к плотнейшей упаковке, а радиус молекулы при плавлении льда возрастает от 1,4 до 1,72 Å, либо что радиус молекулы при плавлении изменяется весьма мало (что, как уже отмечалось [1], имеет место в случае многих веществ), но расположение молекул воды обладает большой ажурностью — сильно отличается от плотнейшего.

Для выяснения вопроса о структуре воды Бернал и Фаулер использовали экспериментальные результаты Стюарта, Майера и Амальди. Эти результаты весьма хорошо согласуются. Бернал и Фаулер использовали функции радиального распределения для различных типов расположения молекул (несколько разупорядоченной плотнейшей упаковки, структуры типа льда-тридимита, структуры типа кварца) и по известной формуле перехода от радиального распределения атомов к угловому распределению интенсивности рассеяния рентгеновских лучей [31, 32] рассчитывали соответствующие теоретические кривые рассеяния. При этом ближайшее расстояние между молекулами принималось, как и во льду, равным 2,76 Å (что соответствует радиусу молекулы воды 1,4 Å). Теоретические (рассчитанные) кривые интенсивности сравнивались с экспериментальной кривой. Оказалось, что кривая, рассчитанная в предположении структуры, близкой к плотнейшей, резко отличается от экспериментальной кривой рассеяния. Кривые, сколько-нибудь похожие на экспериментальную, получаются только в предположении тетраэдрического характера расположения молекул (структуры типа льда-тридимита и типа кварца). Этим структурам отвечает среднее расположение ближайших молекул

представленное на рис. 2, т. е. четверная координация, значительно отличающаяся от плотнейшей.

В своем исследовании структуры воды Бернал и Фаулер идут несколько дальше. Отмечается, что казалось бы естественным представить себе воду в виде неправильного варианта структуры льда. Однако, как утверждают Бернал и Фаулер, в этом случае трудно объяснить значительное уменьшение объема при переходе от льда к воде, так как можно ожидать, что при переходе правильного расположения в неправильное (при разупорядочении) объем увеличивается. Такое утверждение, вообще говоря, неверно. При рассмотрении результатов изучения структур одноатомных жидкостей уже указывалось, что в тех случаях, когда плотность расположения атомов мала, при разупорядочении она может возрастать. Это соображение, отмеченное ранее [2], можно пояснить следующим простым примером.

Представим себе, что в каком-либо сосуде сложены шары, причем их укладка совершенно точно соответствует плотнейшей упаковке. Ясно, что в результате встряхивания сосуда, когда в укладке шаров произойдет разупорядочение, объем, занимаемый системой, увеличится. С другой стороны, пусть укладка шаров обладает малой плотностью — ажурна. Например, пусть на каждом шаре сделаны углубления и соответствующие выступы, позволяющие сложить шары так, чтобы каждый шар был окружен только четырьмя другими шарами. Очевидно, что встряхивание такой укладки приведет к уменьшению объема. Понятно, что приведенный пример представляет собой только весьма упрощенную иллюстрацию объемных изменений, которые происходят при плавлении тел, обладающих структурами с различной плотностью.

Считая, что разупорядоченная структура льда не может быть согласована с уменьшением объема при плавлении, Бернал и Фаулер пришли к заключению, что вода обладает структурой типа кварца. При расстоянии между ближайшими молекулами, равном 2,8 Å, расстояние между следующими соседями (радиус второй координационной сферы) в структуре льда-тридимита составляет 4,5 Å, тогда как в структуре типа кварца оно составляет 4,2 Å. Именно с этим обстоятельством, согласно Берналу и Фаулеру, и связано увеличение плотности при плавлении льда. Сопоставляя теоретические кривые рассеяния с экспериментальной кривой и учитывая их различия, Бернал и Фаулер пришли к выводу, что структура воды несколько отличается от структуры типа кварца. По их мнению, структура воды представляет собой «измененную структуру типа кварца». На основании температурных изменений в угловом распределении интенсивности рассеяния рентгеновских лучей в воде Бернал и Фаулер утверждали, что в воде имеются три основные формы расположения молекул: вода I, вода II и вода III. При низких температурах (близких к 0°) в воде заметно проявляется тенденция к структуре льда-тридимита (вода I). Исчезновением этой тенденции с ростом температуры, согласно Берналу и Фаулеру, может быть объяснен максимум плотности воды при 4°. Поскольку аномальное изменение плотности воды с изменением температуры мало, сравнительно с изменением плотности при плавлении льда, Бернал и Фаулер говорят только о тенденции к структуре льда-тридимита. В основном существует структура кварца (вода II). Эта структура становится преобладающей при комнатных температурах. При повышении температуры структура воды становится более симметричной — тип упаковки приближается к плотнейшему. Последняя структура (вода III) преобладает при температурах, близких к критической. Таким образом, согласно Берналу и Фаулеру, в воде существует структурное равновесие

$$\text{вода I} \rightleftarrows \text{вода II} \rightleftarrows \text{вода III},$$

которое при повышении температуры смещается вправо.

Бернал и Фаулер указывают, что существование трех форм расположения молекул в воде не следует понимать как наличие объемов с разной структурой. «При всех температурах жидкость остается гомогенной, и только средние взаимные расположения молекул в большей или меньшей степени напоминают воду I, II, или III» [11].

Изложенные представления Бернала и Фаулера, впервые обративших внимание на тетраэдрический характер структуры воды, оказали весьма большое влияние на дальнейшие исследования воды и водных систем. Последующие экспериментальные исследования вполне однозначно показали, что в воде сохраняется четверная координация молекул, и что расстояние между ближайшими соседями изменяется при плавлении льда, как и в случае ряда других веществ, весьма незначительно.

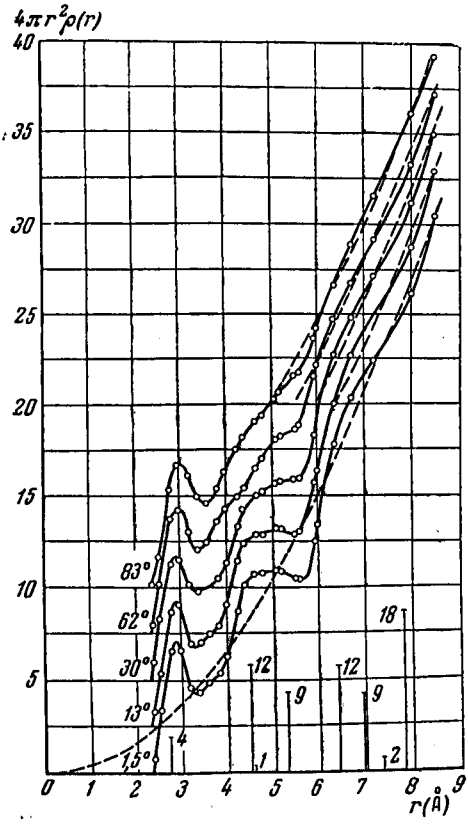


Рис. 5. Кривые радиального распределения для воды

Кривая радиального распределения для воды была вычислена из экспериментальной кривой рассеяния рентгеновских лучей впервые в работе Катцова [33]. Первый максимум на кривой распределения, относящейся к 3°, имеет место примерно при 2,9 Å, второй — при 4,5 Å. Площадь под первым максимумом близка к четырем единицам, что соответствует окружению каждого кислородного атома воды примерно четырьмя другими ближайшими к нему атомами кислорода. Таким образом, подтверждается четвертая координация молекул в воде. Катцовым получена также кривая радиального распределения, относящаяся к 90°. Эта кривая мало отличается от кривой для 3°; она имеет только более размытый характер. Площадь под первым максимумом весьма близка к значению соответствующей площади для 3°. Катцов приходит к выводу, что и при 90° в воде сохраняется четверная координация, хотя расположение молекул становится менее упорядоченным.

Наиболее полное рентгенографическое исследование воды было выполнено Морганом и Уорреном [34]. Ими были получены кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей водой и вычислены кривые радиального распределения для пяти температур: 1,5; 13; 30; 62 и 83°. Хотя результаты Моргана и Уоррена согласуются с результатами Катцова, однако более полное исследование позволяет прийти к более точным выводам относительно распределения молекул в воде и изменения этого распределения с изменением температуры. Полученные Морганом и Уорреном кривые распределения представлены на рис. 5 (кривые смещены по оси ординат). Положение первого максимума кривых радиального распределения смещается от 2,90 Å при 1,5° до 3,05 Å при 83°. Ниже будет показано, что положение этого максимума связано не только с ближайшими соседями в воде, но и с молекулами, несколько более удаленными от выбранной (молекулы, попавшие в пустоты структуры),

так что среднее ближайшее расстояние между молекулами в воде несколько меньше абсциссы первого максимума. Таким образом следует считать установленным, что «радиус» молекулы весьма мало изменяется при плавлении льда и составляет в воде примерно 1,4 Å.

Если бы молекулы в воде были бы расположены примерно так же, как во льду (каждая молекула тетраэдрически окружена четырьмя другими, находящимися от нее на расстоянии 2,76 Å), то положение второго максимума кривой радиального распределения для воды составляло бы

$$r_2 = 2{,}76\sqrt{8/3} = 4{,}51 \text{ Å}.$$

Второй максимум на кривых распределения, относящихся к 1,5; 13 и 30°, так же как и на кривых, полученных Катцовым, действительно

Координационное число (n) молекул в воде при различных температурах

$t°$	1,5	13	30	62	83
n	4,4	4,4	4,6	4,9	4,9

имеет место при 4,5 А. При повышении температуры максимум размывается. Предположение Бернала и Фаулера о том, что при плавлении льда радиус второй координационной сферы смещается от 4,5 к 4,2 Å (переход к структуре типа кварца) таким образом, по-видимому, не оправдывается. Структура воды в смысле ближней упорядоченности представляет собой размытый тепловым движением молекул вариант структуры льда. С ростом температуры размывание упорядоченного расположения молекул увеличивается.

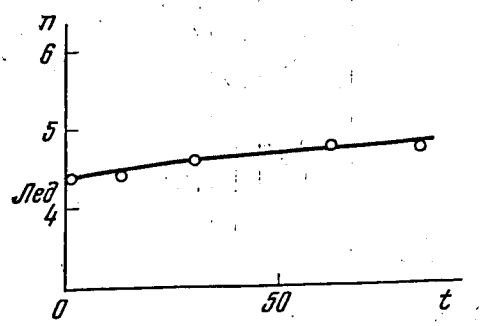


Рис. 6. Зависимость координационного числа молекул в воде от температуры. Координационное число молекул во льду $n_1 = 4$

Для определения среднего числа молекул, находящихся по отношению к выбранной молекуле в области ближней координации (координационного числа молекул в воде), Морган и Уоррен разрешали участок кривых распределения, соответствующий первому максимуму, симметричным продолжением кривой справа от максимума. Полученные ими результаты приведены в таблице и представлены графически на рис. 6. Этот рисунок следует сравнить с рис. 6 предыдущей работы [1] (в случае воды $\Delta T = t°C$).

В отличие от координационного числа большинства других веществ координационное число при плавлении льда и в воде с ростом температуры увеличивается.

Морган и Уоррен обратили внимание на некоторый «избыток молекулярной плотности» между первой и второй координационной сферой в воде, который отмечается участком кривых распределения вблизи 3,5 Å. На рис. 7 представлен приводимый ими график. Кривая радиального распределения для воды при 1,5° (кривая A) сопоставлена с кривой, полученной размыванием методом Принса и Петерсона [35] координационных сфер в структуре льда (кривая B). Кривая C (разность между кривыми A и B) характеризует указанный «избыток плотности». Его максимум приходится на 3,5 Å. Площадь под кривой C соответствует примерно

двум молекулам. Морган и Уоррен приходят к выводу, что в воде четверная координация молекул осуществляется только частично. Любая выбранная молекула воды в каждый момент времени может быть связана с двумя или тремя ближайшими молекулами, а остальные соседи перемещаются либо от выбранной молекулы, либо к ней и оказываются на различных расстояниях между первой и второй координационной сферой структуры воды. Как указывают Морган и Уоррен, представления о частичном осуществлении четверной координации согласуются с результатами исследования воды другими методами. Так, данные по вязкости [36] указывают на то, что в воде каждая молекула связана в среднем при 0° с $2^1/_2$, при 50° с $1^1/_2$ и при 100° с 1 молекулой. Из спектров комбинационного рассеяния следует [37], что в интервале 25—90° молекулы воды координированы в среднем несколько больше, чем с двумя молекулами.

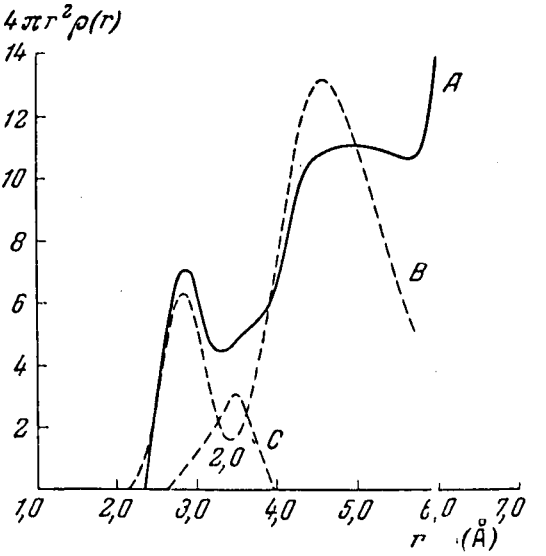


Рис. 7. Сравнение вычисленной кривой распределения с экспериментальной кривой

В работе Фокса и Мартина [38] приведено сопоставление результатов исследования спектров комбинационного рассеяния и инфракрасных спектров льда, воды при температуре 0 и 70°, водяного пара и растворов воды в CCl_4. Оба метода указывают на ослабление водородных связей при плавлении льда и в воде с ростом температуры. Для оценки ослабления водородных связей при плавлении льда авторы используют величину отношения теплоты плавления льда (1,4 *ккал/моль*) к теплоте его сублимации (11,5 *ккал/моль*). Сублимация связана с разрывом всех водородных связей, 1,4/11,5≈0,12, и согласно Фоксу и Мартину плавление льда ведет к ослаблению водородных связей в среднем на 12%. Это означает либо разрыв 12% связей, либо ослабление всех связей на 12%. По мнению авторов, имеется некоторое распределение, при котором большинство связей, ослабляется, однако часть связей разрывается. В самом деле, трудно себе представить, что теплота плавления расходуется на разрыв, например, 12% связей, тогда как остальные оказываются нетронутыми.

Поплом было высказано предположение, положенное им в основу его теории структуры воды [18], которое состоит в том, что плавление льда сопровождается не разрывом какого-либо числа водородных связей, а «изгибанием» всех связей. Следует отметить, что представление о гибкости водородных связей в воде весьма ценно и должно быть использовано при изучении теплового движения молекул в воде. Трансляционное движение молекул воды (самодиффузия) ведет к разрыву части связей, но, конечно, особенно имея в виду гибкость связей, на которую указал Попл, среднее число разорванных связей невелико. Поэтому, хотя представление Моргана и Уоррена о частичном осуществлении четверной координации в воде, вероятно, соответствует природе воды, нельзя допустить, что среднее число связей, образуемых каждой молекулой, значительно меньше четырех.

Ряд авторов приводит оценки процента p водородных связей, которые в воде разорваны. Эти оценки сильно различаются между собой. Так,

Паулинг считает p при 0° равным 15 [39], по Кроссу, Бернхэму и Лейтону p при 40° равно 50 [37]. Согласно Попплу, который полагает, что водородные связи при плавлении льда не разрываются, а только изгибаются, $p=0$ или во всяком случае весьма мало. Оценка величины p и ее температурной зависимости по диэлектрическим свойствам воды и льда приведена Хаггисом, Хастедом и Бахененом [40]. По их данным при 0° $p=9\%$. Соответственно тому, что в воде часть водородных связей разорвана, молекулы находятся в разных состояниях: молекула может быть связана с четырьмя, тремя, двумя, одной ближайшими к ней молекулами воды или может быть совсем свободна (все четыре связи разорваны). Большой интерес представляет предложенный Хаггисом, Хастедом и Бахэненом [40,41] способ расчета чисел молекул, находящихся при данном p в разных состояниях.

Казалось бы, что представления о частичном осуществлении в воде четверной координации не согласуются с результатами рентгенографического определения координационного числа молекул воды (таблица, рис. 6). Однако это не так: в связи с ажурностью структуры воды ее нарушение ведет к увеличению плотности. Рассмотрим механизм увеличения координационного числа при плавлении льда и в воде с ростом температуры [2]*. Кривая C на рис. 7 с максимумом при 3,5 Å указывает на то, что в воде, в отличие от льда, пустоты структуры, свойственные ближней упорядоченности в расположении молекул, частично заполнены молекулами (в радиальном распределении для льда межмолекулярного расстояния 3,47 Å нет, так как пустоты не заняты, в радиальном распределении для воды расстоянию 3,5 Å соответствует максимум «избытка атомной плотности»)**. Действительно, молекулы воды, сошедшие в результате появления при плавлении массового трансляционного движения со своих положений равновесия, не могут не попадать в соседние пустоты структуры. При этом молекулы известное время задерживаются в пустотах, так как пустотам, очевидно, соответствуют некоторые относительные минимумы на кривой потенциальной энергии молекулы (нахождению «лишней» молекулы в центре пустоты соответствует сравнительно малое нарушение соседних участков структуры). Примерное изменение потенциальной энергии молекулы при перемещении этой молекулы из одного положения равновесия в другое через центр пустоты схематически представлено на рис. 8. При плавлении льда не может не происходить частичное заполнение пустот структуры. Именно с этим обстоятельством, главным образом, и связано увеличение плотности при плавлении льда. Появление избытка атомной плотности с максимумом при 3,5 Å подчеркивает сходство ближней упорядоченности в воде со структурой льда. Вместе с тем обнаружение максимума при 3,5 Å указывает на то, что ближняя упорядоченность в расположении молекул в воде значительна.

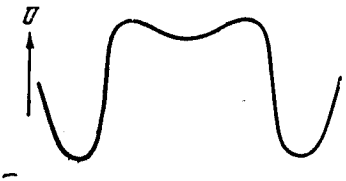


Рис. 8. Изменение потенциальной энергии молекулы при пересечении пустоты структуры

Расстояние от центра пустоты до центров ограничивающих ее шести молекул (2,94 Å) близко к расстоянию между ближайшими молекулами в структуре льда (2,76 Å). Оба эти расстояния соответствуют на кривой распределения первому максимуму. Поэтому молекула, попавшая в пустоту, увеличивает координационное число молекул, ограничивающих пустоту: оно становится равным пяти. С другой стороны, такая моле-

* Предлагаемая интерпретация связана со сравнительной «устойчивостью» четверной координации в воде, что следует из рентгенографических данных.

** Уже отмечалось, что в структуре льда на расстоянии 3,47 Å от любой выбранной молекулы находятся центры шести пустот.

кула оставляет в «прежнем» своем положении равновесия локальное разрежение, и, следовательно, у «прежних» ее соседей координационное число становится равным трем. Однако легко подсчитать, что в результате попадания молекулы в пустоту среднее координационное число возрастает. С ростом температуры растет число молекул, сошедших со своих положений равновесия и попавших в пустоты. Соответственно с ростом температуры растет координационное число. Таким образом, в связи с ажурностью структуры льда, трансляционное движение молекул воды приводит к увеличению среднего координационного числа и уплотнению, т. е. к результатам, обратным тем, к которым приводит трансляционное движение в случае жидкостей с более плотной упаковкой молекул [1].

Ясно, что молекулы, попавшие в пустоты, энергетически не эквивалентны молекулам, находящимся в положениях равновесия, и им соответствуют порванные водородные связи. Поэтому энергетически в воде четверная координация осуществляется только частично, и с ростом температуры среднее число водородных связей, приходящихся на одну молекулу, уменьшается. Координационное же число в смысле среднего числа молекул, находящихся по отношению к выбранной молекуле в области ближней координации, и определяемое площадью под первым максимумом кривой радиального распределения, с ростом температуры увеличивается.

Для многих свойств воды (например, теплоемкости) существенно, что молекулы, попавшие в пустоты, оказываются в известной мере свободными от связей с ближайшими молекулами. Наличие этих связей затрудняет тепловое движение (в частности, вращательные качания) молекул воды, когда они находятся в положениях равновесия. Поэтому, например, резкое возрастание теплоемкости при плавлении льда (теплоемкость от льда к воде возрастает больше чем в два раза; такой большой рост теплоемкости является особенностью воды) может быть связано с заполнением пустот структуры. Это заполнение пустот представляет собой одну из существеннейших особенностей трансляционного движения молекул в воде.

ОБ АССОЦИАЦИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ. САМОДИФФУЗИЯ В ВОДЕ

Как известно, свойства воды обладают рядом особенностей, отличающих воду от остальных жидкостей [42]. Так, например, плотность, возрастая при плавлении льда, проходит через максимум при 4° и только выше 4° убывает с ростом температуры. Теплоемкость при плавлении льда увеличивается больше чем вдвое, между тем обычно теплоемкость при плавлении твердых тел изменяется весьма мало [43]*. Аномально велика теплота испарения воды. Термический коэффициент расширения воды в температурном интервале от 0 примерно до 45° возрастает с ростом давления, тогда как обычно рост давления приводит к уменьшению термического коэффициента расширения. Соответственно в этом температурном интервале сжимаемость воды уменьшается с ростом температуры [45]. Аномальна теплопроводность воды. Вязкость воды при температурах от 0 до 20—30° убывает с ростом давления. Аномальны зависимости от давления диэлектрической проницаемости [46], коэффициента самодиффузии [47] и многие другие свойства воды.

Аномалии свойств воды послужили поводом для предположения о том, что вода представляет собой смесь различных видов ассоциированных молекул «гидроля» H_2O, «дигидроля» $(H_2O)_2$, «тригидроля» $(H_2O)_3$

* Часто к аномалиям воды относят температурную зависимость теплоемкости, которая от 0 примерно до 30° убывает с ростом температуры, а затем проходит через минимум. Однако убывание теплоемкости с ростом температуры свойственно многим жидкостям. Через минимум, например, проходит хорошо изученная теплоемкость ртути [44].

и т. д. Иногда эти предполагаемые ассоциаты называют полимерами [48]. Согласно Рокка [49] в воде образуются полимеры от $(H_2O)_2$ до $(H_2O)_6$. Количественная интерпретация свойств воды при помощи представления об ассоциации молекул была предложена Эйкеном [50]. Для объяснения аномалии плотности воды Эйкен положил, что в воде сохраняются агрегаты молекул, которым свойственен молярный объем, больший чем объем нормальной (неассоциированной)воды и равный молярному объему льда. Эти «льдоподобные» агрегаты (eisartigen Molekeln) состоят из восьми молекул H_2O. Теплоемкость воды согласно Эйкену не может быть объяснена в предположении, что вода состоит только из молекулярных агрегатов $(H_2O)_8$ и неассоциированных молекул H_2O. Требуется принять помимо $(H_2O)_8$ существование менее крупных ассоциатов. Эйкен принимает, что наряду с $(H_2O)_8$ в воде существуют ассоциаты $(H_2O)_4$ и $(H_2O)_2$. Эти ассоциаты не сказываются на объеме воды и введены только для объяснения большой величины теплоемкости. То, что выбор именно таких ассоциатов — $(H_2O)_8$, $(H_2O)_4$ и $(H_2O)_2$ — по существу произволен, отмечается в работе Гирера и Вирца [51], в которой сопоставляются представления Эйкена и Бернала и Фаулера, хотя Гирер и Вирц стоят на позициях Эйкена. В частности, ассоциат из восьми молекул представляет собой достаточно произвольно выделенный участок структуры льда. Нельзя согласиться с Эйкеном, что молярный объем этого ассоциата равен молярному объему льда: ажурность структуры льда связана главным образом с участками структуры, не включенными в восьмерной ассоциат. Эйкен приводит значения мольных долей принимаемых им ассоциатов, а также неассоциированных молекул в воде при температурах от 0 до 374°.

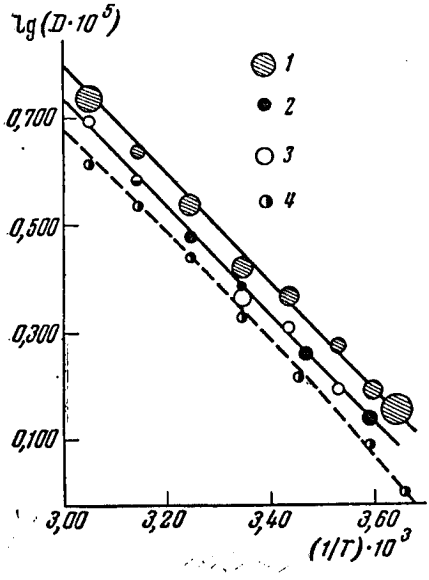


Рис. 9. Зависимость lg ($D \cdot 10^5$) для воды от $\frac{1}{T} \cdot 10^3$; *1*—H_2O^{18}; *2*—$H^1H^3O^{16}$; *3*—$H^1H^2O^{16}$; *4*—средний коэффициент диффузии $H^1H^2O^{16}$ и $H_2^2O^{16}$ в смеси вода — окись дейтерия

Следует отметить, что, хотя для объяснения аномалии плотности воды Эйкен принимает существование молекулярных агрегатов, строение которых подобно строению участка структуры льда, развиваемые им представления о воде, как о смеси различных ассоциатов и неассоциированных молекул, совершенно отличны от представлений о структуре воды, основанных на рентгенографических данных. Вряд ли можно согласиться с мнением Гирера и Вирца [51], что эти две концепции весьма близки.

В связи с вопросом о структуре воды большой интерес представляют результаты работ Вана [52, 53] и Вана, Робинсона и Эдельмана [54], исследовавших самодиффузию в воде при различных температурах от 1 до 55°. Был использован метод капилляров. В первой работе Вана по воде [52] в качестве метки использовалась $H_2{}^2O^{16}$ (капилляры наполнялись 99,8% D_2O), в последующих работах — $H_2{}^1O^{18}$, $H^1H^2O^{16}$ и $H^1H^3O^{16}$ (обогащение соответственно 1,3 около 1 и $1 \cdot 10^{-4}$ ат.%). Результаты первой работы дают в сущности не коэффициент самодиффузии воды, а некоторые средние коэффициенты диффузии в смеси вода — окись дейтерия. Результаты работ Вана и Вана, Робинсона и Эдельмана представлены на рис. 9.

Из рис. 9 видно, что зависимость логарифма коэффициента самодиффузии воды ($\lg D$) от обратной величины температуры в области от 1 до 55° весьма близка к линейной. Это означает постоянство в интервале от 1 до 55° энергии активации самодиффузии.

Обнаруженное постоянство энергии активации самодиффузии в воде в интервале от 1 до 55° противоречит представлениям Эйкена: по Эйкену мольная доля восьмерных ассоциатов с ростом температуры от 0 до 60° изменяется, соответственно, от 0,3 до 0,05, мольная доля неассоциированных молекул от 0,05 до 0,16, т. е. имеет место значительное изменение «состава» воды. Это вряд ли может быть согласовано с постоянством энергии активации самодиффузии. Сама величина энергии активации (4,6 *ккал/моль*), как отмечает Ван, указывает на то, что при самодиффузии перемещаются отдельные молекулы (энергия водородной связи по Паулингу [39] составляет в воде примерно 4,5 *ккал/моль*). Ван отмечает также постоянство величины $D\eta/T$ (η — вязкость воды), что, по его мнению, указывает на постоянство объема диффундирующих частиц [52]. Согласно Вану, Робинсону и Эдельману [54], величина энергии активации самодиффузии указывает на то, что в воде каждая молекула образует в среднем несколько больше, чем две водородные связи. С этим нельзя согласиться. Скорее, на основании сопоставления значений энергии водородной связи в воде и энергии активации самодиффузии можно заключить, что элементарный акт самодиффузии предполагает разрыв примерно одной связи, а остальные связи только искажаются (согласно Поплу, изгибаются).

Постоянство энергии активации самодиффузии в интервале 1—55° в свете представлений о структуре воды, основанных на рентгенографических исследованиях, интерпретируется весьма просто. Рассмотрение особенностей механизма самодиффузии в воде показывает [55], что в воде самодиффузия в основном происходит по пустотам структуры. С увеличением температуры происходит разупорядочение и, соответственно, ослабление связей между молекулами, что само по себе ведет к уменьшению энергии активации. Однако наряду с этим происходит постепенное заполнение пустот структуры, которое может приводить только к росту энергии активации. Влияние разупорядочения и эффекта заполнения пустот в интервале 1—55°, по-видимому, компенсируется.

Представления об ассоциации молекул в случае воды не могут быть приняты, поскольку строение молекул воды ведет к такому пространственному расположению водородных связей между молекулами, которое соответствует образованию пространственной сетки. Все молекулы воды вполне равноправны, и, несмотря на существование только ближней упорядоченности, не представляется возможным выделить в воде какие-либо замкнутые образования. Такие образования имеют место, например, если межмолекулярные связи расположены так, что молекулы образуют цепи или кольца (сера, HF). В случае же воды по существу можно говорить только об ассоциации молекул в такое расположение, которое соответствует пространственной сетке (по рентгенографическим данным отвечающей структуре льда). Можно говорить о равновесии пространственного расположения молекул (сетки) с неассоциированными молекулами, блуждающими между положениями равновесия и заполняющими пустоты, образованные этим расположением. Но это и есть представления, вытекающие из результатов рентгенографического исследования воды.

Эйкен рассмотрел условия, необходимые для существования ассоциации в жидкости [50]. Он показал, что в жидкости ассоциация может являться результатом только наличия определенной взаимной ориентации молекул, которой свойственен минимум энергии. Таким образом, ассоциация может иметь место по Эйкену только тогда, когда силы взаимодействия между частицами носят направленный характер, особенно, когда имеются

«локализованные центры сил» (центры ассоциации). Это имеет место во всех жидкостях, молекулы которых могут образовывать водородные связи.

Условие, сформулированное Эйкеном, следует дополнить: расположение центров ассоциации в молекуле должно быть таким, чтобы оно не вело к образованию пространственной сетки, так как если существует тенденция к образованию пространственной сетки, то в жидкости не могут быть выделены замкнутые агрегаты молекул. Правда, Леннард-Джонс и Попл [17] предлагают различать два случая ассоциации в жидкостях: первый, когда молекулы образуют замкнутые агрегаты, и второй, когда образуется сетка связей, распространяющаяся на всю жидкость (что согласно Леннард-Джонсу и Поплу соответствует образованию гигантской молекулы). Именно в этом смысле Попл [18] применяет к воде представление об ассоциации молекул. Однако второй случай не целесообразно относить к ассоциации, так же как и вводить представление о гигантской молекуле. Сделанное дополнение имеет, понятно, сравнительно узкое значение, но оно весьма существенно в связи с изучением особенностей воды.

На основе представлений о сохранении в воде (в смысле ближней упорядоченности) структуры, свойственной льду, могут быть качественно поняты аномалии свойств воды. Уже отмечалось, что увеличение плотности при плавлении льда связано главным образом с заполнением пустот структуры. Существование у воды максимума плотности можно связать с тем, что при увеличении температуры (скажем, от 0°) в воде, с одной стороны, усиливаются колебания молекул около положений равновесия структуры, и, соответственно, растет эффективный радиус молекул, а, с другой стороны, усиливается трансляционное движение, и все больше молекул попадает в пустоты. Первое обстоятельство приводит к увеличению объема, второе — к уплотнению. Сочетание этих двух противоположных тенденций и обуславливает существование максимума плотности. Понятно, что все это происходит на фоне постепенного размывания структуры льда с ростом температуры — нарушения тепловым движением ближней упорядоченности в расположении молекул.

Как уже отмечалось, большая величина теплоемкости воды также может быть связана с заполнением молекулами пустот структуры. Большая величина теплоты испарения воды указывает на прочность водородных связей в воде [38, 39], которая и обуславливает значительную упорядоченность в расположении молекул.

Для понимания аномалии термического коэффициента расширения воды следует учесть, что наблюдаемое тепловое расширение воды меньше, чем расширение, обусловленное увеличением эффективного радиуса молекул, так как наряду с увеличением радиуса происходит заполнение пустот структуры. Рост давления, так же как и рост температуры, приводит к заполнению пустот. Поэтому при более высоких давлениях, когда доля заполненных пустот уже больше, чем при низких давлениях (при той же температуре), прогрессивное заполнение пустот, обусловленное ростом температуры, становится меньше. С увеличением давления заполнение пустот, связанное с ростом температуры, ослабляется, меньше становится соответствующее сжатие, и расширение, обусловленное увеличением эффективного радиуса молекул, проявляется полнее. Соответственно растет термический коэффициент расширения. При температуре 40—50°, в результате постепенного размывания ближней упорядоченности в расположении молекул, структура льда уже теряет роль фактора, определяющего зависимость объема воды от давления, и при более высоких температурах термический коэффициент расширения воды с ростом давления, как и у остальных жидкостей, убывает. Соответственно также интерпретируется и аномалия сжимаемости.

С ажурностью структуры воды связана и аномалия вязкости. В

случаях структур, обладающих достаточной плотностью (например, соответствующих плотнейшей упаковке), рост давления необходимо приводит к увеличению упорядоченности, а следовательно, и к уменьшению подвижности частиц. Наоборот, в воде в связи с ажурностью структуры рост давления приводит к разупорядочению (происходящему с увеличением плотности). Связи между молекулами нарушаются, молекулы становятся более подвижными и вязкость убывает. Возрастание подвижности молекул воды с ростом давления обнаруживается в некотором температурном интервале и при экспериментальном исследовании зависимости от давления коэффициента самодиффузии воды, выполненном Каддебэком, Келлером и Дрикамером, с применением в качестве индикатора $H^1H^3O^{16}$ [47]. При этом для воды оказалась отрицательной величина, названная указанными авторами объемом активации самодиффузии $\Delta V^{\ddagger}$ [56]. Тот факт, что для воды $\Delta V^{\ddagger} < 0$, согласуется с представлением о попадании молекул воды, перемещающихся между положениями равновесия, в пустоты структуры.

Имеющиеся данные по спектрам комбинационного рассеяния света водой и по самодиффузии в воде позволяют оценить среднее время τ, в течение которого молекулы колеблются около одного положения равновесия в воде [57]

$$\tau = \frac{1}{2}\tau_0 e^{E/RT},$$

где E — энергия активации самодиффузии и τ_0 — период колебаний молекул воды около временных положений равновесия. Множитель $^1/_2$ связан с тем, что за время полного колебания молекула подходит к потенциальному барьеру два раза [58].

В спектре комбинационного рассеяния света водой с колебаниями молекул около временных положений равновесия связана частота $\Delta\nu$ с волновым числом примерно 150 $см^{-1}$ [37, 59]. $\Delta\nu$ представляет собой смещенную частоту 210 $см^{-1}$, наблюдаемую в случае льда и связанную с колебаниями молекул около положений равновесия в его структуре.

Энергия осциллятора

$$H_n = h\omega_0 (n + {}^1/_2),$$

$$\Delta H = h\omega_0 = h\Delta\nu,$$

$$\tau_0 = \frac{2\pi}{\omega_0} = \frac{2\pi}{\Delta\nu}.$$

и так как $\Delta\nu = c \cdot 150\ см^{-1} = 4{,}5 \cdot 10^{12}$ сек.$^{-1}$ (c — скорость света), то $\tau_0 = 1{,}4 \cdot 10^{-12}$ сек. По данным Вана, Робинсона и Эдельмана E составляет 4,6 *ккал/моль*. Подставляя эти значения в выражение для τ, найдем, что $\tau = 1{,}7 \cdot 10^{-9}$ сек. Приведенное значение τ относится примерно к температуре 25° [37]. Его, понятно, следует рассматривать только как оценку.

СТРУКТУРА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Рассмотренные особенности воды имеют большое значение при исследовании структур разбавленных водных растворов электролитов и гидратации ионов в таких растворах [60,61]. Было показано, что структура разбавленных водных растворов ряда электролитов соответствует наименьшему возможному изменению структуры воды при образовании раствора [62]. Это условие может выполняться при образовании растворов как по типу замещения (одноатомные ионы), так и по типу внедрения (катион UO_2^{++}). Во втором случае ионы размещаются в пустотах структуры воды [63]. На возможность образования водных растворов, построенных по типу внедрения, указал Г. Б. Бокий в работе, посвященной вопросу о

структурах твердых и жидких растворов [64]*. Таким образом, в ряде случаев ближняя упорядоченность в разбавленных водных растворах электролитов (их структура) определяется структурой воды. Несколько иной точки зрения на строение разбавленных водных растворов электролитов придерживаются К. П. Мищенко и А. М. Сухотин [65, 66].

Что касается строения концентрированных растворов, то по результатам Бека [67] для LiCl и LiBr строение весьма концентрированных растворов (например, 13 молей LiCl на литр раствора) подобно строению соответствующей водной соли — гидрата, т. е. молекулы воды располагаются среди ионов, образующих структуру соли. Вывод Бека имеет, вероятно, общее значение. К такому же выводу приходят Матье и Лоунсбюри на основании изучения спектров комбинационного рассеяния света концентрированными водными растворами ряда нитратов [68]. Матье и Лоунсбюри заключают, что с ростом концентрации исследованных растворов распределение ионов стремится к распределению, характерному для кристаллогидратов, которые выделяются из насыщенных растворов.

А. Ф. Скрышевским была показана возможность исследования структуры бинарных жидких растворов методом интегрального анализа кривых интенсивности рассеяния рентгеновских лучей [69,70]. А. Ф. Скрышевский, так же как и цитированные выше авторы, пришел к выводу, что структуры концентрированных водных растворов электролитов подобны структурам соответствующих кристаллогидратов. Вместе с тем А. Ф. Скрышевский показал, что расстояние между ионами и ближайшими к ним молекулами воды в концентрированных растворах с точностью до 5% совпадает с суммой радиусов ионов и молекул воды.

Возникает вопрос, каким образом осуществляется переход между структурой разбавленных и концентрированных растворов? Поскольку рассматриваемые растворы представляют собой жидкости, конечно, возможен непрерывный переход, при котором при всех концентрациях структура раствора однородна, и растворенное вещество равномерно распределено в объеме раствора. Такой переход осуществляется при сравнительно повышенных температурах. Однако при сравнительно низких температурах переход может совершаться и по-иному.

Работами В. И. Данилова и сотрудников установлено, что в ряде растворов одновременно существуют области со структурой одного и другого компонента [71—74]. Структуры таких растворов В. И. Данилов называл «квазиэвтектическими». Неоднородной структурой в указанном смысле, вероятно, обладают в некоторых областях температур и концентраций и водные растворы электролитов. При изменении концентрации вплоть до некоторых ее значений, зависящих от температуры, структура растворов, вероятно, остается подобной структуре компонентов (разбавленных — структуре воды, концентрированных — структуре твердого гидрата). Эти структуры только постепенно искажаются [75]. Дальнейшее изменение концентрации ведет к появлению структурной неоднородности. При этом структурная неоднородность характерна для сравнительно низких температур, а при повышенных температурах может вообще не наблюдаться.

На существование такого рода отношений, по-видимому, прямо указывают результаты исследования зависимости от температуры интенсивности рассеяния рентгеновских лучей растворами LiCl и NaCl (состава, близкого к эвтектическому), выполненного В. И. Даниловым и В. Е. Неймарком [76]: при низких температурах у этих растворов наблюдается восстановление второго максимума кривой интенсивности рассеяния водой, при ком-

* Следует подчеркнуть, что ионы искажают структуру воды и что поэтому об образовании растворов, построенных по типу замещения и внедрения, можно, конечно, говорить только весьма условно (для характеристики общей схемы ближней упорядоченности).

натных температурах едва заметного. Это может быть, по мнению авторов, объяснено появлением при низких температурах неоднородностей концентрации растворов, причем области, обогащенные водой, приобретают структуру воды.

Структурные изменения в растворах электролитов в тех случаях, когда соль образует кристаллогидраты, могут быть пояснены схемой, представленной на рис. 10. По оси абсцисс отложена концентрация раствора (от чистой воды до чистого кристаллогидрата). Стрелки соответствуют ближней упорядоченности, характерной для воды (стрелка, исходящая из точки A) и для кристаллогидрата (стрелка, исходящая из точки B). По мере движения вдоль стрелки от ее начала к концу ближняя упорядоченность становится выраженной более отчетливо. Вблизи состава, отвечающего чистой воде, структура раствора определяется структурой воды вблизи состава, отвечающего кристаллогидрату,— структурой кристаллогидрата. Заштрихованный участок соответствует одновременному существованию в растворе областей со структурой воды и областей со структурой кристаллогидрата. С повышением температуры этот участок суживается и совсем исчезает; его граница, обозначенная на рис. 10 пунктиром, понятно, отнюдь не является резкой. Она, естественно, зависит от природы растворенного электролита: ширина участка одновременного существования в растворе двух структур при данной температуре может, вероятно, сильно изменяться от электролита к электролиту, причем главным образом в зависимости от характера гидратации ионов.

Изложенные соображения о структурных изменениях в системе соль — вода следует всегда учитывать при изучении структур растворов. Так, вероятно, лишено смысла проводимое иногда сопоставление результатов исследования весьма концентрированных растворов электролитов с теорией Бернала и Фаулера, относящейся к разбавленным растворам. Безусловно, очень полезным является введенное К. П. Мищенко и А. М. Сухотиным понятие границы полной сольватации [77].

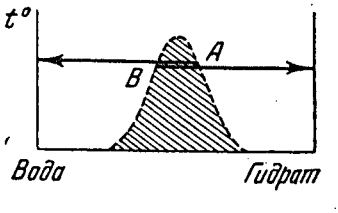


Рис. 10. Структурные изменения в системе вода — кристаллогидрат

В связи с вопросом об одновременном присутствии в растворе структур обоих компонентов большой интерес представляют работы В. К. Семенченко по теории критических явлений и фазовых переходов второго рода [78, 79], показавшего, что вблизи критической точки и в области превращений второго рода растворам свойственна микрогетерогенность. М. И. Шахпаронов связывает представление о фазовых переходах второго рода в жидких растворах с перестройкой структуры раствора [80].

В тех случаях, когда соль не образует кристаллогидратов, наличие в растворе областей с различной структурой, по-видимому, характерно для насыщенных растворов [81]. Можно полагать, что в этих случаях участки раствора, обогащенные растворенным веществом, приобретают ближнюю упорядоченность, свойственную структуре соли.

В связи с вопросом о структурных изменениях в растворах электролитов большой интерес представляют данные по электропроводности водных растворов солей. В системе соль — вода изотермы электропроводности, относящиеся к не слишком высоким температурам, при некоторой концентрации проходят через максимум. Согласно М. А. Клочко [82], максимум электропроводности соответствует изменению структуры раствора. При не слишком высоких температурах этот переход осуществляется через область неоднородности структуры раствора. Максимум электропроводности соответствует квазиэвтектической, наиболее «испорченной» структуре. Смещение максимума электропроводности системы соль — вода в тех случаях, когда соль не образует кристаллогидратов, в сторону

соли согласуется с данными М. И. Шахпаронова о значительном развитии флуктуаций в насыщенных растворах KCl (81].

Изменение структуры раствора с его концентрацией подчеркивает важность для понимания природы растворов изучения растворов при всех концентрациях. При этом, однако, следует отметить, что разграничение растворов на разбавленные и концентрированные (во всяком случае для области сравнительно низких температур) весьма целесообразно. В случае водных растворов электролитов с изложенными соображениями относительно изменения структуры с концентрацией можно связать обоснование такого рода разграничения: например, область разбавленных растворов — это область концентраций, в которой структура раствора определяется структурой воды (для растворов вообще—структурой растворителя).

ВЫВОДЫ

1. Результаты рентгенографических исследований воды, а также исследования самодиффузии, указывают на то, что в воде в смысле ближней упорядоченности в основном сохраняется расположение молекул, свойственное структуре льда.

2. Трансляционное движение молекул воды ведет к заполнению пустот структуры.

3. Аномалии воды связаны не с ассоциацией молекул, а со структурными особенностями воды, заключающимися, во-первых, в большой ажурности структуры и, во-вторых, в том, что ближняя упорядоченность в расположении молекул воды выражена сильнее, чем ближняя упорядоченность в расположении молекул других жидкостей. Вторая особенность обусловлена относительной прочностью водородных связей в воде.

4. Структура разбавленных водных растворов электролитов в ряде случаев определяется структурой воды, концентрированных (если соль образует кристаллогидраты) — структурой соответствующих кристаллогидратов. В переходной области при некоторых температурах и концентрациях в растворе одновременно присутствуют ближняя упорядоченность воды и ближняя упорядоченность кристаллогидрата.

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

Поступила
27.VI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Я. Самойлов, Журн. физ. химии, 30, 241, 1956.
2. О. Я. Самойлов, Журн. физ. химии, 20, 1411, 1946.
3. R. Mecke, Zs. f. Phys., 81, 313, 1933.
4. W. Bauman, R. Mecke, Zs. f. Phys., 81, 445, 1933.
5. K. Freudenberg, R. Mecke, Zs. f. Phys., 81, 465, 1933.
6. M. Magat, Ann. de Phys., 6, 108, 1936.
7. H. M. Randall, D. M. Dennison, N. Ginsburg, L. R. Weber, Phys. Rev., 52, 160, 1937.
8. B. T. Darling, D. M. Dennison, Phys. Rev., 57, 128, 1940.
9. G. Herzberg, Infrared a. Raman Spectra of Polyatomic Molecules, N. Y., 1945, стр. 489.
10. R. S. Mullken, Phys. Rev., 43, 279, 1933.
11. J. D. Bernal, R. H. Fowler, Journ. Chem. Phys., 1, 515, 1933; Усп. физ. наук, 14, 586, 1934.
12. E. J. W. Verwey, Rac. trav. chim., Pays-Bas, 60, 887, 1941.
13. D. F. Heath, J. W. Linnet, Trans. Farad. Soc., 44, 556, 1948.
14. J. Lennard-Jones, J. A. Pople, Proc. Roy. Soc., A202, 166, 1950.
15. J. A. Pople, Proc. Roy. Soc., A202, 323, 1950.
16. W. Gordy, Journ. chim. phys., 50, C 114, 1953.
17. J. Lennard-Jones, J. A. Pople, Proc. Roy. Soc., A205, 155, 1951.
18. J. A. Pople, Proc. Roy. Soc., A205, 163, 1951.
19. J. D. Bernal, Journ. chim. phys., 50, № 7—8, C 1, 1953.
20. N. Bjerrum, Dan. Mat. Fys. Medd., 27, № 1, 1951.
21. D. M. Dennison, Phys. Rev., 17, 20, 1921.
22. W. H. Bragg, Proc. Roy. Soc., 34, 103, 1922.
23. W. H. Barnes, Proc. Roy. Soc., A125, 670, 1929.

24. P. G. Owston, Quart. Rev., 5, 344, 1951.
25. P. G. Owston, Journ. chim. phys., 50, № 7—8, C 13, 1953.
26. E. O. Wallen, W. L. Davidson, C. G. Shull, Phys. Rev., 75, 1348, 1949.
27. Н. В. Риль, Журн. физ. химии, 29, 1372, 1955.
28. H. H. Meyer, Ann. Phys. 5, 701, 1930.
29. G. W. Stewart, Phys. Rev., 37, 9, 1931; 35, 1426, 1930.
30. E. Amaldi, Phys. Zs., 32, 914, 1931.
31. J. A. Prins, Zs. Phys., 56, 617, 1929.
32. P. Debye, H. Menke, Phys. Zs., 31, 797, 1930.
33. S. Katzoff, Journ. Chem. Phys., 2, 841, 1934.
34. J. Morgan, B. E. Warren, Journ. Chem. Phys., 6, 666, 1938.
35. J. A. Prins, H. Petersen, Physica, 3, 147, 1936.
36. R. Ewell, H. Eyring, Journ. Chem. Phys., 5, 726, 1937.
37. P. C. Cross, S. Burnham, P. A. Leighton, Journ. Amer. Chem. Soc., 59, 1134, 1937.
38. J. J. Fox., A. E. Martin, Proc. Roy. Soc., A174, 234, 1940.
39. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, 1947.
40. G. H. Haggis, J. B. Hasted, T. J. Buchanan, Journ. Chem. Phys., 20, 1452, 1952.
41. J. B. Hasted, Journ. chim. phys., 50, № 7—8, C 35, 1953.
42. N. E. Dorsey, Properties of Ordinary Water-Substance, N. Y., 1940.
43. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд-во АН СССР, 1945, стр. 100.
44. T. B. Douglas, A. F. Ball, D. C. Ginning, Iourn. Research Nat. Bur. Stand., 46, 334, 1951.
45. B. B. Ghosh, Ind. Journ. Phys., 24, 1, 1952.
46. F. E. Harris, E. W. Haycock, B. J. Adler, Journ. Phys. Chem., 57, 978, 1953.
47. R. B. Cuddeback, R. C. Koeller, H. G. Drickamer, Journ. Chem. Phys., 21, 589, 1953.
48. Ames B. K. Penn, Erh-Tzu Chang, Bull. Chungking Inst. Ind. Research Ministry Econ. Affairs, № 9, 1, 1949.
49. M. Rocca, Chimica (Milan), 6, 278, 1951.
50. A. Eucken, Zs. Elektrochem., 52, 255, 1948.
51. A. Gierer, K. Wirtz, Zs. Naturforsch., 5a, 577, 1950.
52. J. H. Wang, Journ. Amer. Chem., Soc., 73, 510, 1951.
53. J. H. Wang. Journ. Amer. Chem. Soc., 73, 4181, 1951.
54. J. H. Wang, C. V. Robinson, J. S. Edelman, Journ. Amer. Chem. Soc., 75, 466, 1953.
55. О. Я. Самойлов, ДАН, 101, 125, 1955.
56. R. C. Koeller, H. G. Drickamer, Journ. Chem. Phys., 21, 267, 1953.
57. О. Я. Самойлов, ДАН, 95, 587, 1954.
58. K. Wirtz, Zs. Naturforsch., 3a, 672, 1948.
59. J. H. Hibben, Journ. Chem. Phys., 5, 166, 1937.
60. А. Ф. Капустинский и О. Я. Самойлов, Журн. физ. химии, 26, 918, 1952,
61. О. Я. Самойлов, Журн. физ. химии, 29, 1582, 1955.
62. О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 627, 1952.
63. О. Я. Самойлов, Журн. неорг. химии, 1, 1202, 1956.
64. Г. Б. Бокий, Усп. химии, 23, 605, 1954.
65. К. П. Мищенко, Журн. физ. химии, 26, 1763, 1952.
66. К. П. Мищенко, А. М. Сухотин, Журн. физ. химии, 27, 26, 1953.
67. J. Beck, Phys. Zs., 40, 474, 1939.
68. J. P. Mathieu, M. Lounsbury, C. r., 229, 1315, 1949.
69. А. Ф. Скрышевский, Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии, Материалы Совещания, Киев, Изд-во КГУ, 1954, стр. 27.
70. А. Ф. Скрышевский, Применение интегрального анализа кривых интенсивности к исследованию бинарных растворов, Диссертация, Ин-т металлофизики, Киев, 1954.
71. В. И. Данилов, И. В. Радченко, ЖЭТФ, 7, 1158, 1937.
72. В. И. Данилов, Изв. АН СССР, сер. физич., 5, 30, 1941.
73. В. И. Данилов, А. М. Зубко, А. И. Данилова, ЖЭТФ, 19, 243, 1949.
74. А. Ф. Скрышевский, ДАН УРСР, № 1, 62, 1956.
75. G. W. Stewart, Journ. Chem., Phys., 7, 869, 1939.
76. В. И. Данилов, В. Е. Неймарк, Phys. Zs. Sow., 10, 673, 1936.
77. К. П. Мищенко, А. М. Сухотин, Изв. Сектора платины, вып. 26, 2039, 1951.
78. В. К. Семенченко, ДАН, 74, 335, 1950.
79. В. К. Семенченко, Журн. физ. химии, 26, 1337, 1952.
80. М. И. Шахпаронов, ДАН, 78, 323, 1951.
81. М. И. Шахпаронов, Журн. физ. химии, 27, 111, 1953.
82. М. А. Клочко, ДАН, 82, 261, 1952.