ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXII 1958 № 2

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТОВ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

V. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА В СПИРТО-ВОДНЫХ СМЕСЯХ

В. В. Александров и Н. А. Измайлов

Обзор литературных данных по вопросу о влиянии растворителя на термодинамические свойства хлористого водорода, сделанный нами в предыдущем сообщении [1], показывает, что исследованию хлористого водорода в смесях воды с неводными растворителями посвящено больше работ, чем измерениям в чистых растворителях. В первую очередь необходимо отметить работы Экерлёфа [2], Харнеда с сотрудниками [3] и Древского [4]. В этих работах, в частности, на примере диоксановодных смесей показано, что главную роль в изменении термодинамических свойств играет изменение диэлектрических свойств смешанного растворителя с изменением его состава. Значительно меньше внимания уделено изучению связи термодинамических свойств с химическими особенностями компонентов смеси. Большинство исследований относится к смесям, содержащим не менее 5—10 объемн.% воды. Такие смеси по своей химической природе чрезвычайно близки к чистой воде. Об этом говорят данные о зависимости нормальных потенциалов цепи $Pt(H_2)|HCl|AgClAg$ в смесях этанола с водой [5].

Уже небольшие добавки воды к этиловому спирту (1—2%), при которых диэлектрические свойства смеси почти не отличаются от таковых для спирта, вызывают весьма существенные изменения нормального потенциала цепи, составляющие примерно 30—35% от общего изменения потенциала при переходе от чистого спирта к воде. При дальнейшем увеличении содержания воды в смеси нормальный потенциал изменяется в значительно меньшей степени, и его изменение является функцией диэлектрических свойств.

Такое сильное действие малых добавок воды на термодинамические свойства хлористого водорода объясняется [6, 7] специфическим взаимодействием протона с водой — обменной реакцией между ионом лиония и водой с образованием иона гидроксония:

$$MH^+ + H_2O \rightleftarrows M + H_3O^+. \qquad (I)$$

В настоящей работе мы исследовали действие добавок воды на электродвижущие силы водородхлорсеребряной цепи в этиловом, бутиловом и изобутиловом спиртах.

Экспериментальная часть

Указанные растворители обрабатывались по методике, описанной в предыдущих сообщениях [1, 8]. Электроды изготовлялись по разработанной ранее методике. Измерения э. д. с. производились на ламповом потенциометре с чувствительностью $5 \cdot 10^{-5}$ V/*мм* [9].

В табл. [1—3] приведены данные об э. д. с. цепи в различных спиртах при различных содержаниях воды. По полученным данным были, как описано ранее [1], определены нормальные потенциалы цепи при данном

Таблица 1

Этанол—вода

$c_{H_2O} = 0{,}1\ M$			$c_{H_2O} = 0{,}5\ M$			$c_{H_2O} = 1\ M$		
m	E	γ^*	m	E	γ^*	m	E	γ^*
0,0064	0,2445	0,639	0,0075	0,2784	0,626	0,0065	0,3115	0,583
0,0145	0,2159	0,608	0,0165	0,2482	0,580	0,0113	0,2840	0,573
0,0352	0,1838	0,463	0,0376	0,2122	0,449	0,063	0,2132	0,404
0,0707	0,1549	0,368	0,0911	0,1769	0,289	0,095	0,1978	0,368
0,1302	0,1345	0,330	0,1736	0,1515	0,320	0,168	0,1755	0,316
0,1502	0,1276	0,342	—	—	—	—	—	—
$E_0 = -0{,}033$			$E_0 = 0{,}002$			$E_0 = 0{,}024$		
$\lg\gamma_0 = 2{,}17$			$\lg\gamma_0 = 1{,}88$			$\lg\gamma_0 = 1{,}73$		

Таблица 2

Бутанол — вода

	$c_{H_2O} = 0{,}05\ M$		$c_{H_2O} = 0{,}1\ M$		$c_{H_2O} = 0{,}5\ M$		$c_{H_2O} = 1\ M$	
m	E	γ^*	E	γ^*	E	γ^*	E	γ^*
0,0126	0,1627	0,407	0,1765	0,401	0,2155	0,378	0,2426	0,344
0,0317	0,1340	0,283	0,1438	0,301	0,1890	0,251	0,2154	0,236
0,0500	0,1185	0,242	0,1315	0,228	0,1742	0,215	0,1995	0,203
0,0727	0,1038	0,218	0,1185	0,215	0,1599	0,194	0,1853	0,191
0,1861	0,0702	0,168	0,0851	0,165	0,1169	0,175	0,1430	0,164
0,5475	—	—	—	—	—	—	0,0980	0,151
2,898	—	—	—	—	—	—	0,0315	0,343
	$E_0 = -0{,}108$		$E_0 = -0{,}098$		$E_0 = -0{,}059$		$E_0 = -0{,}032$	
	$\lg\gamma_0 = 2{,}80$		$\lg\gamma_0 = 2{,}72$		$\lg\gamma_0 = 2{,}39$		$\lg\gamma_0 = 2{,}16$	

Таблица 3

Изо-бутанол — вода

$c_{H_2O} = 0{,}05\ M$			$c_{H_2O} = 0{,}1\ M$			$c_{H_2O} = 0{,}5\ M$		
m	E	γ^*	m	E	γ^*	m	E	γ^*
0,0061	0,1890	0,496	0,0063	0,2020	0,442	0,0061	0,2424	0,461
0,0108	0,1550	0,459	0,0125	0,1770	0,364	0,0120	0,2203	0,351
0,0579	0,1155	0,196	0,062	0,1240	0,204	0,0627	0,1675	0,191
0,234	0,0695	0,121	0,245	0,0670	0,156	0,257	0,1250	0,107
$E_0 = -0{,}114$			$E_0 = -0{,}100$			$E_0 = -0{,}060$		
$\lg\gamma_0 = 2{,}87$			$\lg\gamma_0 = 2{,}70$			$\lg\gamma_0 = 2{,}39$		

содержании воды в неводном растворителе и рассчитаны обычные концентрационные коэффициенты активности HCl.

На рис. 1 показано определение нормальных потенциалов путем экстраполяции на нулевую концентрацию.

Обсуждение результатов

Чтобы найти количественную связь между нормальным потенциалом, составом смешанного растворителя и его диэлектрическими свойствами, мы рассмотрели с термодинамической точки зрения работу гальванической цепи без переноса в смешанном растворителе.

Электрическая работа цепи $Pt(H_2)\,|\,HCl\,|\,AgClAg$ при протекании одного фарадея может быть приравнена работе химических процессов, происходящих в элементе.

Эти процессы можно свести к следующим:

$$1)\ \frac{1}{2}\,H_2 \rightleftarrows H^+ + e;$$

$$2)\ AgCl + e \rightleftarrows Cl^- + Ag;$$

$$3)\ H^+ + H_2O \rightleftarrows H_3O^+;$$

$$4)\ H^+ + M \rightleftarrows MH^+.$$

5) Дальнейшая сольватация и гидратация образующихся ионов лиония, гидроксония и аниона.

Так как третий и четвертый процессы в сумме должны дать один эквивалент ионов, то эти реакции следует умножить на соответствующие коэффициенты $n_{H_3O^+}$ и n_{MH^+}, численно равные доле сольватированных и гидратированных протонов.

Обозначим суммарную работу первых двух процессов через A, а константы равновесия третьей и четвертой реакций через $K_{H_3O^+}$ и K_{MH^+}, соответственно. Работу сольватации иона хлора и ионов лиония и гидроксония обозначим $U_i^{см}$. Тогда суммарная работа всех процессов может быть выражена уравнением:

$$\Sigma A_x = A + n_{H_2O}\left[RT\ln K_{H_3O^+} - RT\ln\frac{a_{H_3O^+}}{a_{H^+}a_{H_2O}}\right] +$$

$$+ n_{MH^+}\left[RT\ln K_{MH^+} - RT\ln\frac{a_{MH^+}}{a_{H^+}a_M}\right] - RT\ln a_{H^+}a_{Cl^-} + \Sigma U_i^{см}. \quad (1)$$

Значения коэффициентов $n_{H_3O^+}$ и n_{MH^+} могут быть найдены из выражения для константы равновесия — реакции обмена протона (I):

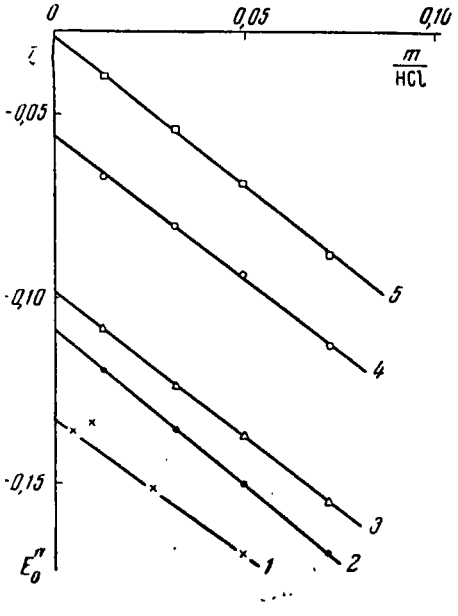


Рис. 1. Зависимость E_0'' от m для смесей n-бутанола с водой: 1 — $c_{H_2O}=0$; 2 — $c_{H_2O}=0{,}05\ M$; 3 — $c_{H_2O}=0{,}10\ M$; 3 — $c_{H_2O}=0{,}50\ M$; 5 — $c_{H_2O}=1{,}00\ M$

$$K_r = \frac{a_{H_3O^+}a_M}{a_{MH^+}a_{H_2O}} \text{ или } K_r = \frac{c_{H_2O^+}c_M}{c_{MH^+}c_{H_2O}}\cdot\frac{y_{H_3O^+}y_M}{y_{MH^+}y_{H_2O}}. \quad (2)$$

Второй множитель этого уравнения можно принять равным единице, так как в него входит отношение коэффициентов активности ионов одного зарядного типа, а коэффициенты активности незаряженных частиц сами по себе близки к единице. Это тем более справедливо, что речь идет о бесконечно разбавленных растворах. Тогда уравнение (2) принимает вид $K_r = c_{H_3O^+}c_M / c_{MH^+}c_{H_2O}$. Из этого уравнения можно найти отношение концентраций гидратированных и сольватированных протонов, а также значение коэффициентов $n_{H_3O^+}$ и n_{MH^+}:

$$n_{H_3O^+} = \frac{K_r c_{H_2O}}{c_M + K_r c_{H_2O}}; \quad (3)$$

$$n_{MH^+} = \frac{c_M}{c_M + K_r c_{H_2O}}; \quad (4)$$

и концентрации ионов

$$c_{H_3O^+} = \frac{c_{об} K_r c_{H_2O}}{c_M + K_r c_{H_2O}}; \quad (5)$$

$$c_{MH^+} = \frac{c_{об} c_M}{c_M + K_r c_{H_2O}}, \quad (6)$$

где $c_{об}$ — общая концентрация хлористого водорода, равная сумме концентраций ионов $c_{H_3O^+}$ и c_{MH^+} или концентрации ионов хлора:

$$c_{об} = c_{H_3O^+} + c_{MH^+}. \quad (7)$$

Подставляя теперь в уравнение (1) значение $n_{H_3O^+}$ и n_{MH^+} из уравнений (3) и (4), а также концентрации $c_{H_3O^+}$ и c_{MH^+} из уравнений (5) и (6), умноженные на соответствующие коэффициенты активности, получаем

$$\Sigma A_x = A + \frac{K_r c_{H_2O}}{c_M + K_r c_{H_2O}} RT \left[\ln K_{H_3O^+} + \ln \frac{a_{H^+} a_{H_2O} (K_r c_{H_2O} + c_M)}{c_{об} c_{H_2O} K_r y_{H_3O^+}} \right] +$$
$$+ \frac{c_M}{c_M + K_r c_{H_2O}} RT \left[\ln K_{MH^+} + \ln \frac{a_{H^+} a_M (K_r c_{H_2O} + c_M)}{c_{об} c_M y_{MH^+}} \right] +$$
$$+ RT \ln a_{H^+} a_{Cl^-} + \Sigma U_i^{см}. \quad (8)$$

Для дальнейшего упрощения полученного уравнения нужно учесть что при малых концентрациях хлористого водорода он будет диссоциирован полностью и $c_{об} = c_{H^+}$; можно без большой погрешности приравнять коэффициенты активности иона лиония и гидроксония $y_{H_3O^+} = y_{MH^+}$, а отношение констант $K_{H_3O^+} / K_{MH^+}$ заменить K_r. (Константа $K_r = K_{H_3O} / K_{MH^+}$ представляет собою константу реакции обмена протона, измеренную в данной смеси неводного растворителя с водой.) Такая замена приводит нас к уравнению:

$$\Sigma A_x = A + RT \ln K_{MH^+} + RT \ln (c_M + K_r c_{H_2O}) + \Sigma U_i^{см} - 2RT \ln m\gamma_{\pm} \quad (9)$$

или для э. д. с. при 25° С в смешанном растворителе:

$$E^{см} = \frac{A}{F} + 0{,}059 \ln K_{MH^+} + 0{,}059 \ln (c_M + K_r c_{H_2O}) +$$
$$+ \frac{\Sigma U_i^{см}}{F} - 0{,}1183 \ln m\gamma_{\pm}. \quad (10)$$

Приравнивая $m\gamma_{\pm}$ единице, получаем выражение для нормального потенциала:

$$E_0^{см} = \frac{A}{F} + 0{,}059 \lg K_{MH^+} + 0{,}059 \lg (c_M + K_r c_{H_2O}) + \frac{\Sigma U_i^{см}}{F}. \quad (11)$$

В полученном нами выражении для нормального потенциала цепи в смешанном растворителе первый член зависит лишь от природы электродов, вторые два — передают зависимость нормального потенциала от состава смеси и относительной основности неводного растворителя и воды, а последний — является функцией диэлектрических свойств смеси и дипольных моментов молекул растворителя.

Уравнение (11) не может быть использовано для расчетов абсолютных значений нормальных потенциалов, так как содержит константы A и K_{MH^+}, которые не могут быть определены экспериментально либо теоретически. Тем не менее, можно по экспериментальным данным судить, насколько правильно уравнение (11) передает изменения нормального потенциала цепи при изменении состава растворителя.

В случае чистого неводного растворителя уравнение (11) обращается в

$$E_0^{\text{м}} = \frac{A}{F} + 0{,}059 \lg K_{\text{мн}^+} + 0{,}059 \lg c_{\text{м}}^0 + \frac{\Sigma U_i^{\text{м}}}{F}, \qquad (12)$$

где $c_{\text{м}}^0$ — число молей неводного растворителя в единице объема.

Вычитая (12) из (11), получаем уравнение для разности нормальных потенциалов

$$E_0^{\text{см}} - E_0^{\text{м}} = 0{,}059 \lg \frac{c_{\text{м}} + K_r c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{м}}^0} + \frac{\Sigma U_i^{\text{см}} - \Sigma U_i^{\text{м}}}{F}. \qquad (13)$$

Последний член этого уравнения, представляющий разность сумм энергий сольватации ионов лиония и хлора в чистом неводном растворителе и в смеси в случае малых добавок воды можно считать малым по сравнению с первым. Такое допущение справедливо, так как при малых добавках воды к спиртам (до 1 M H_2O/л) диэлектрические свойства смеси очень мало отличаются от таковых спирта (и, как будет показано далее, есть основания полагать, что внешние сольватные оболочки состоят преимущественно из молекул спирта).

Таким образом изменение нормального потенциала цепей при малых добавках воды может быть с достаточной степенью приближения выражено уравнением:

$$E_0^{\text{см}} - E_0^{\text{м}} = 0{,}059 \lg \left(1 + \frac{K_r c_{\text{H}_2\text{O}}}{c_{\text{м}}^0}\right). \qquad (14)$$

На рис. 2 представлены полученные нами экспериментальные данные для нормальных потенциалов водородхлорсеребряной цепи в этиловом, *н*-бутиловом и *изо*-бутиловом спиртах при малых добавках воды. Как следует из рисунка, с ростом концентраций воды в спирте нормальный потенциал становится более положительным. Изменение потенциала при содержании воды 1 M (2 вес. %) для *н*-бутилового спирта достигает 100 mV (что составляет весьма существенную долю от общего изменения потенциала при переходе от чистой воды к чистому спирту 358 mV).

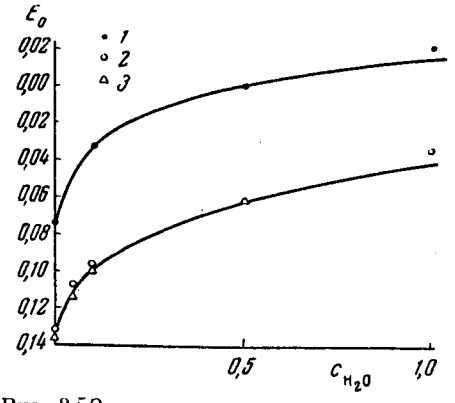


Рис. 2. Зависимость нормального потенциала водородхлорсеребряной цепи от концентрации (*моль*/*л* смеси) добавленной воды: *1* — этанол; *2* — *н*-бутанол; *3* — *изо*-бутанол

Сплошной линией на рис. 2 представлены величины $E_0^{\text{см}}$, рассчитанные по уравнению (14), при значениях констант обмена $K = c_{\text{м}}^0/K_r$, равных 0,059, 0,030, 0,037 для этилового, *н*-бутилового и *изо*-бутилового спирта соответственно.

Значения констант K, при которых кривая достаточно хорошо отвечает экспериментальным данным, хорошо совпадают со значениями констант K, измеренными другими методами и другими авторами [6, 7]. Эти данные приведены в табл. 4.

Полученные результаты показывают, что исследование изменений нормальных потенциалов цепей без переноса при малых добавках воды к неводным растворам кислот, является надежным методом определения констант обмена протона. Этот метод обладает перед индикаторным методом Кольтгофа [7] тем преимуществом, что не требует введения в изучаемую небуферную систему нового компонента — индикатора. Метод э. д. с.

может быть так же использован для определения малых примесей воды к спиртам (при знании константы обмена).

Наконец, применимость уравнения (14) подтверждает наши предположения о том, что при малых добавках воды к спиртовым растворам кислот, при вытеснении одной молекулы спирта в сольватной оболочке протона молекулой воды, остальная часть оболочки состоит только из молекулы спирта.

Для проверки уравнения (11) в более широком диапазоне составов спирто-водных смесей мы использовали литературные данные о нормальных потенциалах водородхлорсеребряной цепи в смесях этанола (5) и мета-

Таблица 4

Значение констант $K = c_M^0/K_r$, измеренных различными методами

Метод	Растворитель			
	метиловый спирт	этиловый спирт	н-бутиловый спирт	*изо*-бутиловый спирт
По измерениям электропроводности	0,235	0,0583	—	—
Индикаторный	0,23	0,059	0,033	0,064
Э.д.с. цепи		0,064	0,029	0,045
$Pt(H_2)\|HCl\|AgClAg$	—	0,063	0,033	0,036
		0,052	0,028	0,030
Среднее значение K из э.д.с.	—	0,059	0,030	0,037

нола (6) с водой от 100% воды до 100% спирта. Уравнение (11) для случая чистой воды имеет вид:

$$E_0^{H_2O} = \frac{A}{F} + 0{,}059 \lg K_{H_3O^+} + 0{,}059 \lg c^0_{H_2O} + \frac{\Sigma U_i^{H_2O}}{F}. \qquad (15)$$

Вычитая (14) из (16), получаем уравнение для разности

$$E_0^{H_2O} - E_0^{см} = 0{,}059 \lg K_r + 0{,}059 \lg \frac{c^0_{H_2O}}{c_M + K_r c_{H_2O}} + \frac{\Sigma U_i^{H_2O} - \Sigma U_i^{см}}{F} \qquad (16)$$

или для

$$\lg \gamma_0^{см} = \frac{1}{2} \lg K_r + \frac{1}{2} \lg \frac{c^0_{H_2O}}{c_M + K_r c_{H_2O}} + \frac{\Sigma U_i^{H_2O} - \Sigma U_i^{см}}{2{,}3 \cdot 2kT}. \qquad (17)$$

Из рассмотрения уравнения (17) следует, что малые добавки спирта к водному раствору сильной кислоты будут мало сказываться на изменении нормального потенциала и величины $\lg \gamma_0$, так как первые два члена в сумме очень малы (при $K_r \approx 100$), а последний член уравнения также мал для смесей с малым содержанием спирта.

По аналогии с ранее принятым обозначением (1) величину $\lg \gamma_0^{см}$ можно представить в виде суммы двух членов:

$$\lg \gamma_0^{см} = \lg \gamma_0^{осн} + \lg \gamma_0^{эл}, \qquad (18)$$

где

$$\lg \gamma_0^{осн} = \frac{1}{2} \lg K_r + \frac{1}{2} \lg \frac{c^0_{H_2O}}{c_M + K_r c_{H_2O}},$$

и

$$\lg \gamma_0^{эл} = \frac{\Sigma U_i^{H_2O} - \Sigma U_i^{см}}{2 \cdot 2{,}3\, kT} = \frac{1}{2} \cdot \frac{e^2}{2{,}3\, kT} \sum \frac{1}{r} \left(\frac{1}{D_{см}} - \frac{1}{D_{H_2O}} \right) + \frac{\Sigma A_{сол}^{H_2O} - \Sigma A_{сол}^{см}}{2 \cdot 2{,}3\, kT} . \quad (20)$$

В последнем выражении D — диэлектрическая постоянная, $\Sigma A_{сол}^{H_2O}$ — $\Sigma A_{сол}^{см}$ — разность энергий сольватации, связанная с различием размеров и дипольных моментов сольватирующих молекул.

Зная величины K_r для метилового и этилового спиртов (7), мы рассчитали величины $\lg \gamma_0^{осн}$ для смесей этих спиртов с водой, и, воспользовавшись литературными данными о величинах $\lg \gamma_0^{см}$, нашли $\lg \gamma_0^{эл}$. Эти данные приведены в табл. 5. При расчетах предполагалось, что K_r не меняется с изменением состава смеси.

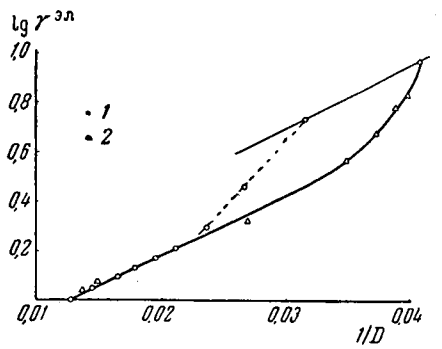


Рис. 3. Зависимость $\lg \gamma_0^{эл}$ HCl от $1/D$ в спирто-водных смесях: *1* — метанол—вода; *2* — этанол — вода

На рис. 3 приведена зависимость величины $\lg \gamma_0^{эл}$ от $1/D$ в метаноловодных и этаноло-водных смесях от нуля до 100% неводного растворителя.

В отличие от чистых неводных растворителей (1) величина $\lg \gamma_0^{эл}$ для смесей не является линейной функцией $1/D$ во всем интервале изменения составов растворителя. Линейность сохраняется только до 80 мол. % неводного растворителя. Мы полагаем, что нарушение линейной зависимости $\lg \gamma_0^{эл}$ от $1/D$ есть результат перестройки сольватных оболочек ионов H_3O^+ и аниона при изменении состава растворителя. В растворителе с большим содержанием воды сольватные оболочки ионов, оче-

Таблица 5

Метанол — вода

Вес. % неводного растворителя	D	$\lg \gamma_0$	$\lg \gamma_0^{осн}$	$\lg \gamma_0^{эл}$
Вода	78,54	0	0	0
20	69,7	0,095	0,048	0,047
30	65,1	0,150	0,072	0,078
40	60,6	0,208	0,110	0,097
50	56,0	0,278	0,150	0,128
60	51,4	0,367	0,198	0,169
70	46,9	0,476	0,259	0,217
80	42,3	0,640	0,345	0,295
90	37,8	0,956	0,490	0,466
Метанол 100	31,5	1,97	1,24	0,73

Этанол — вода

Вода	78,54	0	0	0
10	72,8	0,067	0,023	0,044
20	67,0	0,127	0,048	0,079
72	37,1	0,597	0,276	0,321
88,5	28,5	1,03	0,465	0,569
93,5	26,7	1,27	0,588	0,682
95,8	25,8	1,46	0,680	0,778
98	25,0	1,64	0,810	0,830
Этанол 100	24,3	2,52	1,54	0,97

видно, состоят только из молекул воды так же, как и в водных растворах, в связи с чем величина $\Sigma A_{сол}^{см} \approx \Sigma A_{сол}^{H_2O}$ и величина $\lg \gamma_0^{эл}$ являются линейной функцией $1/D$ [уравнение (20)]. Постоянство состава сольватной оболочки сохраняется до относительно высоких содержаний неводного растворителя (80 мол.%). Подтверждением такого предположения является равенство углов наклона кривой $\lg \gamma_0^{эл} - 1/D$ для этанол-водных и метанол-водных смесей.

В смеси с большим содержанием неводного растворителя в сольватные оболочки ионов вклиниваются молекулы неводного растворителя, что, в связи с неравенством размеров и дипольных моментов молекул воды и спиртов, приводит к неравенству величин $A_{сол}^{см}$ и $A_{сол}^{H_2O}$ и нарушению линейной зависимости.

Выводы

1. Измерены э. д. с. цепи $Pt(H_2)|HCl|AgClAg$ в смесях этилового, *н*-бутилового и *изо*-бутилового спиртов с водой, содержащих малые добавки воды.

2. По измеренным значениям э. д. с. определены нормальные потенциалы цепи при различных содержаниях воды в смесях (0,05, 0,1; 0,5 и 1 *М*) и рассчитаны для этих смесей нулевые ($\lg \gamma_0$) и концентрационные коэффициенты активности.

3. Дано уравнение зависимости нормального потенциала исследуемой цепи в спирто-водных смесях и $\lg \gamma_0$ от диэлектрических свойств, основности неводного растворителя и концентрации воды в смеси.

4. Установлено, что для спирто-водных смесей $\lg \gamma_0^{эл}$ не является линейной функцией $1/D$. Отклонения от линейности связаны с различием в энергиях взаимодействия ионов растворенной кислоты с молекулами воды и неводного растворителя в сольватных оболочках.

5. Предложен новый метод определения константы обмена протона между неводным растворителем и водой по изменению нормальных потенциалов под влиянием малых добавок воды.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила
30.XI.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Измайлов, В. В. Александров, Журн. физ. химии, 31, 2619, 1957.
2. G. Akerlöf, Journ. Amer. Chem. Soc., 52, 2353, 1930.
3. Г. Харнед и Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролита, ИИЛ, 1952.
4. K. Drewcki, Roczniki Chem., 14, 884, 1934.
5. H. Harned a. M. H. Fleysher, Journ. Amer. Chem. Soc., 47, 82, 1925.
6. H. Holdschmidt, Zs. Phys. Chem., 89, 129, 1914; H. Holdschmidt, P. Dale, Zs. Phys. Chem., 108, 123, 1920.
7. L. S. Gass a. J. M. Kolthoff, Journ. Amer. Chem. Soc., 62, 1494, 1940.
8. Н. А. Измайлов и Е. Ф. Иванова, Журн. физ. химии, 29, 1422, 1614, 1955.
9. Н. А. Измайлов и В. В. Александров, Труды Ин-та химии Харьковского гос. ун-та, 9, 207, 1953.