

УДК 541.135.3

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕЙ

Е. А. Укше

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	322
2. Оптические свойства расплавов	324
3. Спектры комбинационного рассеяния и ИК спектры расплавленных солей	326
4. Рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов в расплавленных солях	327
5. Плотность и молярный объем	329
6. Сжимаемость	330
7. Поверхностное натяжение	331
8. Теплоемкости	332
9. Теплоты испарения и давления паров	333
10. Теплоты плавления ионных кристаллов	334
11. Вязкость	335
12. Диффузия	336
13. Электропроводность	338
14. Числа переноса	340
15. Теплопроводность	342
16. Изменение объема при плавлении ионных кристаллов	342
17. Теория плавления ионных кристаллов	344
18. Теория расплавленных солей	346

1. Введение

Расплавленные соли образуют большой класс жидкостей, обладающих электролитической проводимостью. Основными структурными единицами в расплавленных солях являются ионы, поэтому их называют также ионными жидкостями.

Прикладное значение расплавленных солей особенно возросло за последние годы в связи с развитием новых отраслей металлургии и энергетики. Расплавленные соли широко применяют при электролитическом получении ряда легких и редких металлов^{1,2}, используют в ядерной технике в качестве теплоносителей или реакторного топлива^{2,3}, применяют в качестве электролитов в топливных элементах⁴ и т. п. В связи с этим в последнее время резко увеличилось число публикуемых работ как исследовательского, так и обзорного характера. Обзоры и монографии, посвященные различным вопросам физики и химии расплавленных солей, опубликовали Беляев⁵, Воскресенская⁶, Делимарский и Марков⁷, Морачевский⁸⁻¹⁰ и ряд других авторов^{2,3,11-20}. Более ранние исследования критически рассмотрены и обобщены в работах^{1,21}.

Электролитическая проводимость и другие свойства расплавленных солей получают объяснение, если рассматривать соли как состоящие из заряженных структурных единиц — ионов. Характеризуя свойства расплавленных солей и сопоставляя их со свойствами ионных кристаллов, иногда говорят о диссоциации при плавлении. Но в этом случае термин «диссоциация» имеет условное значение, поскольку при плавлении не происходит распада нейтральных молекул на ионы. Плавле-

ние соли сводится к разрушению кристаллической решетки, сопровождающемуся, как правило, увеличением объема. Появляющийся избыточный объем обеспечивает более свободное перемещение ионов, т. е., в свою очередь, способствует разрушению кристалла. Таким образом, логичнее говорить не о диссоциации, а о разупорядочивании или разрыхлении кристаллических решеток. Конденсация солевых паров, состоящих из нейтральных молекул, сопровождается самодиссоциацией, в результате которой ионы, ранее связанные попарно, обобществляются, коллективизируются, образуя ионную жидкость. В этом отношении есть определенная аналогия между солями и металлами, поскольку при конденсации паров металлов происходит коллективизация электронов²².

Естественно, что такие свойства расплавленных солей как электропроводность, вязкость, диффузия, поверхностное натяжение, теплоты фазовых переходов и другие зависят от характеристик ионов, образующих расплав,— их размеров, массы, поляризуемости и заряда. Однако при рассмотрении этой зависимости необходимо учитывать, что ионы в расплаве образуют единый коллектив, обладающий определенной структурой. Так же, как свойства ионных кристаллов определяются не только свойствами отдельных ионов, но и свойствами их совокупности, т. е. кристаллической решетки, свойства расплавленных солей можно понять лишь путем изучения их структуры. В свою очередь, изучение свойств солевых расплавов позволяет судить об их структуре и количественно ее характеризовать.

Развитие теории жидкого состояния в приложении к расплавленным солям показывает, что их главные свойства характеризуются структурными особенностями даже в большей степени, чем свойствами и взаимодействием отдельных ионов. Это особенно наглядно проявляется на примере электропроводности расплавленных солей. Большая часть ионов в расплаве колеблется в каждый момент времени у определенных равновесных положений, аналогичных узлам кристаллической решетки; эти ионы даже в очень сильных полях не могут участвовать в поступательном движении и, следовательно, в переносе электричества. Поступательное движение становится возможным лишь в том случае, когда соседнее с данным ионом равновесное положение становится вакантным, т. е. как результат флуктуации структуры.

В настоящем обзоре делается попытка рассмотреть имеющиеся экспериментальные данные о свойствах чистых расплавленных солей в свете современных теоретических представлений об их структуре и молекулярном составе.

Ионно-молекулярный состав расплавленных солей до последнего времени изучали лишь криометрическими методами. Только недавно для этой цели стали широко применять спектроскопический метод и рентгеноструктурный анализ. Сущность криометрического метода состоит в применении закона Рауля—Вант-Гоффа, согласно которому понижение температуры замерзания ΔT при растворении в данном расплаве посторонней соли равно

$$\Delta T_f = v \frac{RT_f}{L_f} \cdot \frac{M}{1000} \cdot m = vmk_f, \quad (1)$$

где M — молекулярный вес растворителя, L_f — его теплота плавления, m — молярность раствора, k_f — криоскопическая постоянная, v — число частиц, чужеродных по отношению к растворителю, образующих-

ся из одной молекулы растворенной соли. Понятно, что изучение понижения точек замерзания позволяет не только подтвердить ионную структуру соли, но и получить конкретные данные о ионном составе расплава.

Число криоскопических исследований очень велико. Более старые работы по криометрии расплавленных солей рассмотрены в обзоре Хёнена²³, а современные исследования — в обзоре Джэнза¹¹. Ранние

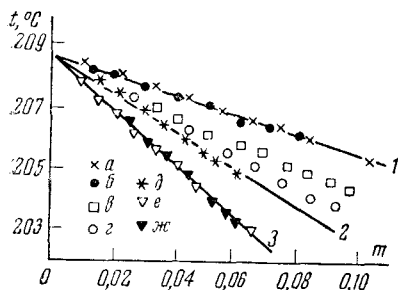


Рис. 1. Понижение температуры замерзания AgNO_3^{23} при растворении: а) Ag_2SO_4 ; б) KNO_3 ; в) ZnSO_4 ; г) PbSO_4 ; д) KClO_4 ; е) PbCl_2 ; ж) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 1, 2, 3 — расчетные кривые при $\nu=1, 2, 3$ соответственно.

работы по криометрии (Закура и других^{21, 23}) не отличались особой точностью. В последние годы Джэнз^{24, 25}, Кордес^{26–28} и другие^{29–52} провели тщательные измерения понижения точек замерзания. В качестве примера на рис. 1 приведены кривые $\Delta T_f = f(m)$ для расплава AgNO_3 . Уравнение (1), как видно из этих данных, выполняется вполне удовлетворительно. Некоторые отклонения могут быть связаны с образованием твердых растворов или с неидеальностью систем²⁹.

Схема «диссоциации» солей, как следует из криометрических данных, отвечает в большинстве случаев ионной структуре кристаллов. Частицы, связанные в кристалле главным образом электростатическими силами, образуют в расплаве относительно свободные ионы, например, Na^+ , Cl^- , NO_3^- , и т. д. Сложные ионы, между структурными составляющими которых действуют ковалентные силы (NO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}) ведут себя как цельные образования, и нет никаких признаков их распада на отдельные составляющие. В некоторых случаях плавление ионных кристаллов приводит к образованию новых, более сложных ионов. Так, из криометрических измерений вытекает, что при растворении NaF в PbF_2 $\nu=1/2$, а при растворении NaF в NaCl $\nu=1$ ¹⁶. Эти результаты можно объяснить, полагая, что при плавлении фторида натрия образуется комплексный ион:



Образование таких аутокомплексов при плавлении возможно и в ряде других случаев.

2. Оптические свойства расплавов

Более полные сведения о ионном составе расплавленных солей можно получить путем изучения оптических свойств.

Спектры поглощения расплавленных солей изучали многие авторы^{53–65}. Было показано, что расплавленные соли обычно поглощают в УФ области. Их спектры поглощения существенно отличаются от спектров поглощения солевых паров. Последние представляют обычно полосы поглощения, распространяющиеся на довольно большой диапазон частот и состоящие из множества близко расположенных спектральных линий. Молекулярные спектры поглощения расплавов состоят из широких полос с одним — двумя максимумами. Эта размытость связана с тем, что расстояния между ионами невелики и электронные оболочки поглощающих частиц сильно возмущены соседними ионами.

Полоса поглощения расплавленной соли связана с возбуждением внешнего электрона в анионе и переходом его на орбиту в поле со-

седних катионов. Сходные спектры дают ионные кристаллы (рис. 2).

Энергия, отвечающая максимуму поглощения, равна

$$\epsilon_{\max} = \epsilon_i - h^2/8mr_0, \quad (2)$$

где ϵ_i — ионизационный потенциал аниона, m — масса электрона, r_0 — радиус возбужденной орбиты, равный межионному расстоянию за вычетом радиуса катиона^{63–65}. В области поглощения оптическая плотность обычно очень велика^{59,60}, так что структуру спектра не всегда удается установить.

Поэтому некоторые авторы характеризуют спектр не энергией или длиной волны в максимуме поглощения (ϵ_{\max} , λ_{\max}), а параметрами границы поглощения ($\epsilon_{\text{гр}}$, $\lambda_{\text{гр}}$).

Данных о зависимости спектров поглощения от природы соли имеется немного. Для галогенидов щелочных металлов (ГЩМ) при переходе от Cs к Li отмечается сдвиг полосы поглощения в фиолетовую, а при переходе от Cl к J — в красную сторону. Граница поглощения ГЩМ вблизи температуры плавления лежит около 250–350 $m\mu$, а галогенидов металлов побочных подгрупп — в области 500–600 $m\mu$ ^{53, 60}. Для нитратов щелочных металлов была найдена количественная связь между спектром и радиусом катиона.

$$\epsilon_{\max} = 3,81 + 0,33/r_+, \text{ eV} \quad (3)$$

Вероятно аналогичные зависимости существуют и для других солей.

Температурная зависимость спектров поглощения вытекает из уравнения (2) и выражается формулой $\epsilon_{\max} = \epsilon_0 - \kappa t$ (4), причем коэффициент κ пропорционален коэффициенту термического расширения соли^{55, 58, 60, 63}. Отмечается также, что для многих солей кривые $\epsilon_{\max}(t)$ не содержат перегибов вблизи точки плавления, что указывает на отсутствие комплексообразования^{54–58, 63}.

Другой важный параметр расплавленных солей — их коэффициенты преломления. Как старые работы^{66–68}, так и более новые исследования Блума^{13, 14, 69, 70}, Турмонда⁵⁸ и Мургулеску⁷¹ показывают, что коэффициенты преломления расплавов линейно уменьшаются с температурой:

$$n_t = n_0 - bt \quad (5)$$

Зависимость коэффициентов преломления от природы соли показана в табл. 1.

Более удобно характеризовать расплав величиной молекулярной рефракции

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho}, \quad (6)$$

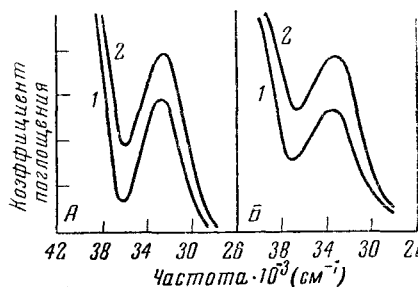


Рис. 2. Спектры поглощения А — KNO_3 , 1 — 338°, расплав, 2 — 333°, кристалл; Б — NaNO_3 , 1 — 308°, расплав, 2 — 304°, кристалл

ТАБЛИЦА 1

Коэффициенты преломления расплавленных солей для D-линии натрия^{13,14}

Соль	n_D	$b \cdot 10^4$	$\Delta t, ^\circ\text{C}$
LiCl	1,590	1,60	620—750
KCl	1,667	3,50	780—810
AgCl	2,148	2,10	480—656
CdCl ₂	1,735	0,35	590—700
PbCl ₂	2,244	3,67	515—620

ТАБЛИЦА 2

Молярные рефракции расплавов солей (с.м³) для D-линии натрия^{13, 70, 72}

Соль	$t, ^\circ\text{C}$	R расплав	R кристалл	R бесконечно разбавл. раствор
LiCl	650	8,20	7,59	8,42
NaCl	850	9,48	8,52	8,88
KCl	800	11,68	10,85	10,93

которая для большинства солей почти не зависит от температуры и, с известной степенью приближения, аддитивно складывается из рефракций отдельных ионов. Это следует, в частности, из того, что молекулярные рефракции расплавленных солей, кристаллов и бесконечно разбавленных водных растворов близки между собой (табл. 2).

3. Спектры комбинационного рассеяния и ИК спектры расплавленных солей

Исследования спектров комбинационного рассеяния и ИК спектров дают возможность получить важные сведения о строении расплавленных солей. Как известно, в спектрах молекул, вызванных переходами

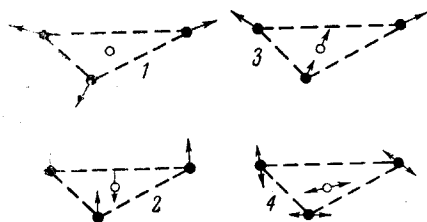


Рис. 3. Схема колебательных движений атомов кислорода и азота в ионе NO_3^- . 1 — симметричные валентные колебания с частотой ν_1 ; 2 — неплоские колебания с частотой ν_2 ; 3 — несимметричные валентные колебания с частотой ν_3 ; 4 — деформационные колебания с частотой ν_4

между колебательными или вращательными энергетическими уровнями, имеются линии, отвечающие этим переходам. Эти же частоты, отвечающие молекулярным колебательным уровням, определяют величины комбинационных частот, которые, равны суммам $\nu_0 \pm \nu_i$, где ν_0 — частота первичного луча, собственных колебаний молекулы, возбуждаемых при рассеянии луча частоты ν_0 .

Спектры комбинационного рассеяния и ИК спектры расплавленных солей исследовались лишь в последние годы^{73–81}. Бус^{73–75} и Вольфарен⁸⁰ получили спектры ком-

бинационного рассеяния нитратов, фосфатов, пирофосфатов и бисульфатов щелочных металлов, а также хлоридов цинка и кадмия, а Джэнз и Мак-Интайр⁸¹ — галогенидов ртути. В работах Вилмхарста^{76–78} и Брэдбери⁷⁹ изучались колебательные спектры ряда нитратов, хлоратов, фосфатов и других солей с комплексными анионами.

В качестве примера рассмотрим работу, посвященную нитратам щелочных металлов. Ион NO_3^- образует плоский равносторонний треугольник из атомов O с атомом N в центре. Здесь возможны симметричные и несимметричные колебания по направлениям, соединяющим атомы, дающие комбинационные частоты ν_1 и ν_3 , двумерные колебания, приводящие к нарушению симметрии, с частотой ν_4 и неплоские, комбинационно-неактивные колебания с частотой ν_2 (рис. 3). В табл. 3 приводятся комбинационные частоты иона NO_3^- для кристаллов, водных растворов и расплавленных солей.

Значения частот ν_1 , ν_3 и ν_4 во всех случаях соответственно близки между собой. Каких-либо новых частот в спектрах расплавов нет. Линия ν_3 для LiNO_3 (и AgNO_3) расщепляется, что связано с сильной деформацией иона NO_3^- . Бус⁷³ установил, что частота ν_1 непосредственно определяется свободным объемом соли, который вычисляется как разность

$$V_f = V - \omega N, \quad (7)$$

где N — число Авогадро, ω — суммарный объем аниона и катиона, V — молярный объем соли. Сдвиг ν_1 , при плавлении соли объясняется ее расширением.

ТАБЛИЦА 3

Комбинационные частоты иона NO_3^-

Соль \ Частоты	LiNO_3			NaNO_3		KNO_3	
	крист. ор.	кристалл	расплав	кристалл	расплав	кристалл	расплав
ν_4	718	728	724	728	722	714	715
ν_3	1392	1391	1366) 1476)	1387	1386	1361	1382
ν_1	1047	1086	1061	1069	1053	1050	1048

Другие работы по комбинационным и ИК спектрам также показали, что структура сложных анионов в расплаве аналогична их структуре в кристаллах и водных растворах. В работах⁷⁴ и ⁸¹ показано существование комплексных ионов в расплавах галогенидов.

4. Рассеяние рентгеновских лучей и нейтронов в расплавленных солях

При прохождении через тонкий слой жидкости рентгеновские лучи, рассеянные одним каким-либо атомом, интерферируют с лучами, рассеянными его ближайшими соседями, и, так как число этих соседей и расстояния между ними изменяются вследствие теплового движения, наблюдаемая диффракционная картина является результатом некоторого среднего распределения атомов и не зависит от того, какой атом был выбран за начало отсчета.

Обычно распределение атомов в жидкости характеризуют функцией $\rho(r)$, определяемой как среднее число атомов в единице объема на расстоянии r от центрального атома. Число атомов в шаровом слое от r до $r+dr$ при этом равно $\rho(r)4\pi r^2 dr$.

Так как в жидкости строгая упорядоченность в расположении атомов отсутствует, то функция $\rho(r)$ дает непрерывную кривую с максимумами, отвечающими наиболее вероятным расстояниям. По мере удаления от центрального атома все расстояния становятся равновероятными и максимумы на кривой $\rho(r)$ исчезают.

Цернике и Принс⁸² и Дебай⁸³ установили связь между экспериментальной кривой рассеяния в одноатомной жидкости и радиальной функцией распределения $4\pi r^2 \rho(r)$ или $\rho(r)$. Эта теория, позволяющая получать на основании экспериментальных данных по рассеянию рентгеновских лучей усредненную картину распределения частиц в жидкости, была затем развита Уорреном, Кратером и Морнингстаром⁸⁴ для многоатомных жидкостей. Метод рассеяния рентгеновских лучей был успешно применен в случае молекулярных жидкостей, в частности, CCl_4 (рис. 4). Функция радиального распределения для четырех-

хлористого углерода имеет два узких изолированных пика при 1,74 Å и 2,92 Å, отвечающих расстояниям между атомами C—Cl и Cl—Cl в молекуле CCl_4 , и ряд последующих максимумов (3,5; 5,0 и 6,4 Å), отвечающих наиболее вероятным расстояниям между атомами углерода и хлора в соседних молекулах. Форма двух первых максимумов показывает, что молекулы CCl_4 в жидкости не диссоциированы.

Сходные результаты получил Риттер^{86–89} при исследовании таких расплавленных солей, как AlCl_3 , SnI_4 , не являющихся электролитами*. Опыты с жидким CdI_2 показали, что здесь сохраняется координационное число 6, характерное для кристалла**, однако 2 атома I располагаются несколько ближе к атому Cd, чем остальные. Это указывает на образование в расплаве наряду с ионами Cd^{2+} и I^- молекул CdI_2 . Аналогично, из кривой распределения для InCl_3 вытекает возможность образования в расплаве ионов In^{+3} , Cl^- и димеров In_2Cl_6 .

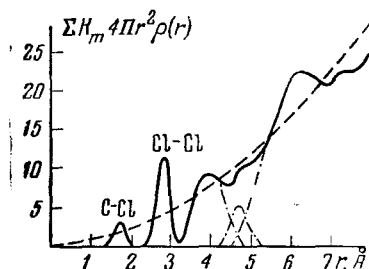


Рис. 4. Функция радиального распределения для CCl_4 при 25°⁸⁵.

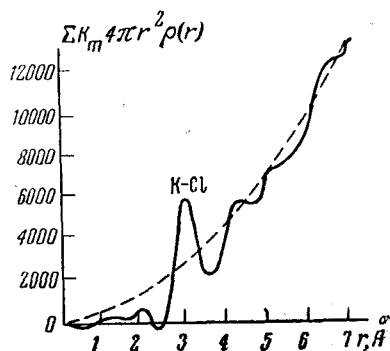


Рис. 5. Функция радиального распределения для расплавленного KCl^{92} .

В последние годы проведены исследования рассеяния рентгеновских лучей в типично ионных жидкостях — галогенидах, нитратах, карбонатах щелочных металлов и др.^{90–107}. Типичная кривая радиального распределения для этих расплавов приведена на рис. 5. Несмотря на некоторые количественные расхождения между данными различных авторов, все они получили качественно сходные результаты. Работы^{89–91, 96–104} посвящены строению расплавов галогенидов щелочных и щелочно-земельных металлов как при помощи дифракции рентгеновских лучей, так и дифракции нейтронов¹⁰². В работах^{94, 95, 105} исследованы нитраты щелочных металлов; в работе⁹³ — расплавы NaOH и KOH , а в работе¹⁰⁷ — карбонаты и сульфаты щелочных металлов. В статье Фурукава¹⁰⁶ сделана попытка обобщить результаты этих исследований.

Максимумы на кривых радиального распределения во всех случаях были близки к соответствующим межионным расстояниям в кристаллах ($r_{\text{кр}}$), но координационные числа в первой ($\text{M}^+ - \text{X}^-$) и второй ($\text{M}^+ - \text{M}^+$, $\text{X}^- - \text{X}^-$) сферах координации (N_1 , N_2) оказались заметно меньше, чем в кристаллических решетках (табл. 4).

Интересно, что значения $r'_{\text{макс}}$ для расплавов, как правило, несколько меньше, чем в кристаллах вблизи температуры плавления —

* Эти соли при плавлении не только не дают ионов, но даже образуют димерные молекулы, например Al_2Cl_6 .

** Координационное число вычисляется по площади под данным пиком кривой радиального распределения.

ионы в расплавах располагаются более тесно из-за нарушения симметрии поля. Значительная ширина первого пика показывает, что истинные расстояния между ионами $M^+—X^-$ могут быть и много больше и меньше $r'_{\text{макс}}$. Кратчайшее возможное расстояние между ионами в расплавах близко к расстоянию $M^+—X^-$ в газообразных молекулах.

Отсутствие точно определенных значений межионных расстояний в расплавах означает, что ионы ассоциируют в отдельные группы, между которыми располагаются незанятые полости и пустоты. В небольших группах ионы располагаются более тесно, как в газовых молекулах крупные группы представляют собой как бы осколки кристаллической решетки. Эти группы находятся в динамическом равновесии, непрерывно образуясь и распадаясь.

ТАБЛИЦА 4
Характеристики первой координационной сферы — взаимодействие
 $M^+—X^-$ — в расплавах и кристаллах ГЦМ^{101, 102}

Соль	Расплавы		Кристаллы		
	$r'_{\text{макс}}, \text{\AA}$	N_1	$r'_{\text{кр}}, \text{\AA} (t_{\text{пл}})$	$r'_{\text{кр}}, \text{\AA} (20^\circ)$	N_1
LiCl	2,47	4,0	2,66	2,57	6
LiI	2,85	5,6	3,12	3,00	6
NaCl	2,88	4,7	2,95	—	6
NaI	3,15	4,0	3,35	3,23	6
KCl	3,10	3,7	3,26	3,14	6
CsCl	3,53	4,6	3,57	3,57	6(8)
CsI	3,85	4,5	3,94	3,95	6(8)

Второй пик на кривых радиального распределения еще более размыт, чем первый. Наиболее четкий второй пик, т. е. наибольшие признаки однородности расстояний $M^+—M^+$ и $X^-—X^-$ и упорядоченности структуры расплава наблюдаются для солей с маленьким катионом (галогениды лития и натрия). В солях калия и цезия второй пик очень размыт, что свидетельствует о меньшей регулярности структуры.

Интересные перспективы для изучения структуры расплавленных солей, помимо рассмотренных методов, открывает также исследование поглощения γ -излучения¹⁰⁸ и ядерного магнитного резонанса^{79, 109}. Но эти направления не получили еще должного развития.

5. Плотность и молярный объем

Исследования природы расплавленных солей и их практическое использование требуют знания их физических свойств и в том числе плотности.

Для измерения плотности расплавов применяют либо пикнометрический метод, либо метод гидростатического взвешивания^{5, 2}. Результаты, полученные до конца 30-х годов, и в частности в работах Егера^{110, 116}, Клемма^{112, 113} и других^{114–119} в настоящее время не могут считаться достаточно надежными. Наиболее надежные данные о плотности ГЦМ получены в работе¹²⁰. Они укладываются в линейное уравнение Менделеева $\rho = a - bt$ (8) (см. табл. 5).

Тщательные измерения плотности нитратов и карбонатов щелочных металлов выполнены в работах^{121, 122, 130, 131}. Менее систематичны данные о плотности солей щелочно-земельных металлов и металлов побочных подгрупп, в частности $MgCl_2$ ^{123, 124}, $CaCl_2$ ¹²⁵, $BaCl_2$ ¹²⁶, гало-

ТАБЛИЦА 6

Плотности расплавленных галогенидов щелочных металлов в г/см³
[параметры уравнения (8)].

Соль	a	b · 10 ³	Соль	a	b · 10 ³	Соль	a	b · 10 ³
LiCl	1,7660	0,4328	NaI	3,3683	0,9491	RbBr	3,4464	1,0718
LiBr	2,8878	0,6520	KCl	1,9767	0,5831	RbI	3,6377	1,1435
LiI	3,5397	0,9176	KBr	2,7333	0,8252	CsCl	3,4782	1,0650
NaCl	1,9911	0,5430	KI	3,0985	0,9557	CsBr	3,9109	1,2234
NaBr	2,9518	0,8169	RbCl	2,8799	0,8832	CsI	3,9179	1,1834

генидов ртути^{81, 128}, фторидов щелочно-земельных металлов¹²⁷ и ряда других солей^{132–135}. Зависимость (8) выполнялась во всех случаях.

Значения объемных коэффициентов теплового расширения расплавленных солей

$$\alpha = \frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dt} = - \frac{1}{p} \cdot \frac{dp}{dt} = \frac{b}{p} \quad (9)$$

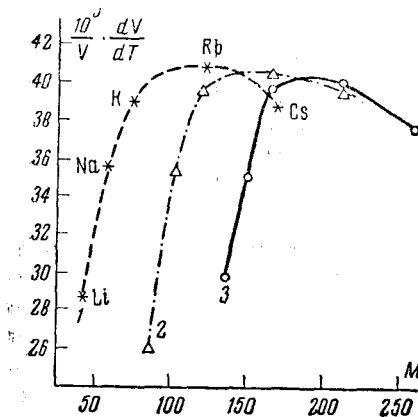


Рис. 6. Зависимость объемного коэффициента расширения расплавленных солей от молекулярного веса¹²⁰. 1 — хлориды, 2 — бромиды; 3 — йодиды.

и их молярных объемов

$$V = M/p \quad (10)$$

целиком определяются внутренней структурой. В частности, для ГЦМ характерно, что коэффициент теплового расширения солей лития и натрия относительно мал, в то время как для солей калия, рубидия и цезия он относительно велик и почти не зависит от природы соли (рис. 6). Это различие, вероятно, связано с уже отмечавшейся выше большей рыхлостью структуры для солей с большим катионом.

Сравнение молярных объемов расплавленных солей^{5, 16, 21} показывает, что молярные объемы типично ионных расплавов относительно невелики, в то время как молекулярные жидкости (CCl₄, SiCl₄ и т. п.) имеют большие объемы. Отмечается также, что соли,

образуемые металлами побочных подгрупп, имеют меньшие молярные объемы, что обычно связывают с комплексобразованием при плавлении.

6. Сжимаемость

Сжимаемость расплавленных солей практически определялась из данных по измерению скорости ультразвука (u_L). Последняя связана с адиабатической сжимаемостью соотношением:

$$\beta_s = -1/V (\partial v / \partial p)_s = \rho^{-1} u_L^{-2} \quad (11)$$

Для вычисления изотермической сжимаемости необходимы данные о соотношении изобарных (C_p) и изохорных (C_v) теплоемкостей

расплава:

$$\beta_T = - \frac{1}{V} \left(\frac{dV}{dp} \right)_T = \beta_s \cdot \frac{C_p}{C_V} \quad (12)$$

Измерения скорости ультразвука в расплавленных солях производились в ряде работ^{136, 142}. Было показано, что сжимаемость расплавов зависит от температуры, увеличиваясь при ее возрастании (табл. 6).

ТАБЛИЦА 6

Изотермические сжимаемости ЩГМ ($\times 10^2$ см²/дин)¹³⁶

Соль	700°	800°	900°	1000°	Соль	700°	800°	900°	1000°
LiCl	21,1	24,7	28,6	33,0	KCl	—	38,4	45,7	54,7
LiBr	25,8	29,4	33,6	38,4	KBr	—	43,8	52,1	62,1
NaCl	—	28,7	33,8	40,0	KI	49,9	59,9	72,0	87,3
NaBr	—	33,6	38,6	44,9	CsCl	42,9	51,2	62,7	76,3
NaI	40,0	47,3	65,6	65,6	CsBr	55,8	67,1	82,7	103,1

С увеличением молекулярного веса сжимаемость также увеличивается для однотипных солей.

Данные по сжимаемости и скорости ультразвука в расплавах солей, полученные в работах Бокриса и Ричардса¹³⁶ и других авторов^{139–141}, заметно расходятся между собой. В частности, по¹³⁶ скорость ультразвука линейно зависит от $T^{1/2}$, а по^{139, 140} — от T . Причины этих расхождений не выяснены.

7. Поверхностное натяжение

Поверхностное натяжение расплавленных солей на границе с вакуумом или инертным газом измеряется методами отрыва кольца, максимального давления в пузырьке и др.¹⁴³. Зависимость поверхностного натяжения от температуры обычно выражается линейным уравнением¹¹¹:

$$\sigma = a - bt, \quad (13)$$

хотя в некоторых случаях приходится пользоваться интерполяционной квадратичной формулой. Измерения поверхностного натяжения рас-

ТАБЛИЦА 7

Поверхностное натяжение расплавленных солей [коэффициенты уравнения (13)]

Соль	a	b	Ссылка на литературу	Соль	a	b	Ссылка на литературу
NaCl	168,4	0,068	147	CaBr ₂	153,1	0,0459	154
NaBr	140,9	0,056	153	CaI ₂	98,7	0,0174	154
NaI	147,4	0,090	145	SrBr ₂	178,0	0,0439	154
KCl	156,3	0,075	147	SrI ₂	134,8	0,0383	154
KBr	142,2	0,072	145	BaCl ₂	225,0	0,078	156
KI	138,7	0,087	145	PbCl ₂	192,1	0,110	145
MgCl ₂	74,0	0,01	147	CdCl ₂	95,6	0,021	153
CaCl ₂	178,0	0,038	149	AgCl	202,2	0,052	153

плавленных солей, выполненные в 1900—1930 гг. (например^{111, 114}), неточны, так как применявшаяся в этих работах методика не вполне безупречна. Однако и данные более поздних исследований часто расходятся между собой весьма существенно. Из работ последних лет можно отметить измерения поверхностного натяжения галогенидов^{145–157, 161}, карбонатов¹²², нитратов^{145, 158–160}. Сводка наиболее надежных результатов приведена в табл. 7. Как видно из этих данных,

величина поверхностного натяжения существенно зависит от природы соли. По теории Семенченко поверхностное натяжение в расплавах должно определяться электростатическим взаимодействием частиц, т. е. в конечном счете, их обобщенным моментом $\mu = z/r$ ^{162, 163}. Этим объясняется, вероятно, уменьшение поверхностного натяжения ГЩМ с увеличением радиусов катиона и аниона, обсуждавшееся в работах^{163, 164}. Для солей щелочно-земельных металлов существует обратная зависимость, что, согласно¹⁶³ обычно объясняют образованием аутокомплексов при плавлении. Но такое объяснение нельзя считать исчерпывающим.

Значения парахора, определяемого уравнением Бачинского¹⁶⁵:

$$\Pi = \frac{M}{\rho_{\text{жидк}} - \rho_{\text{тв}}} \cdot \sigma^{1/4}, \quad (14)$$

для расплавленных солей в большинстве случаев незначительно изменяются с температурой. Вопрос о том, слагаются ли парахоры солей из парахоров отдельных ионов, не изучался.

8. Теплоемкости

Молярные теплоемкости расплавленных солей при постоянном давлении практически не изменяются с температурой. Сводка значений C_p приводится, например, в работе¹⁶⁶. Более новые результаты сообща-

ТАБЛИЦА 8

Теплоемкости $C_p^{\text{ж}}$ и их изменение при плавлении ΔC_p для солей
(кал/град·моль^{166–169})

Соль	C_p	ΔC_p	Соль	C_p	ΔC_p	Соль	C_p	ΔC_p
LiCl	15,5	1,5	MgCl ₂	22,1	2,0	PbCl ₂	24,9	2,6
NaCl	15,9	0,6	CaCl ₂	24,7	4,35	PbBr ₂	26,3	5,6
KCl	16,0	1,35	SrCl ₂	26,2	5,1	PbI ₂	32,3	11,7
RbCl	15,3	1,3	CdCl ₂	26,7	4,9	BiCl ₃	34,3	8,2

лись в^{167–169}. Значения C_p и изменения теплоемкости при плавлении

$$\Delta C_p = (C_p^{\text{ж}})_{\text{пл}} - (C_p^{\text{тв}})_{\text{пл}} \quad (15)$$

приводятся в табл. 8. Из этих данных видно, что теплоемкость расплавленных солей с точностью до 5–10% равна

$$C_p = 8\nu \text{ кал/град·моль} \quad (16)$$

где ν — число ионов, образуемых одной молекулой соли.

Это правило, однако, неприменимо к солям с многоатомными анионами. В то же время его справедливость по отношению к таким солям, как MgCl₂, PbCl₂ и др. не согласуется с допущением об образовании в этих расплавах аутокомплексов.

Для однотипных солей можно отметить также некоторое возрастание теплоемкости с ростом молекулярного веса. Что касается скачков теплоемкости при плавлении, то данные о них носят приближенный характер. Следует лишь учитывать, что возрастание начинается гораздо ниже температуры плавления соли¹⁷⁰.

9. Теплоты испарения и давления паров

Теплоты испарения и температуры кипения солей в большинстве случаев известны лишь приближенно. Для определения теплот испарения применяется либо прямой калориметрический метод, либо метод, основанный на измерении температурной зависимости давления пара¹⁷¹. Данные о теплотах испарения солевых расплавов приводятся в работах^{166, 172–176}.

Для солей с ярко выраженным ионным типом связи (ГЩМ) типичны более высокие температуры кипения и теплоты испарения, а для солей со значительной долей ковалентной связи (например BeCl_2 , ZnCl_2) — низкие.

Наиболее полно изучены ГЩМ. Энтропия испарения для этих солей ($\Delta S_{\text{исп}} = L_{\text{исп}}/T_{\text{кип}}$) составляет 25–30 кал/град.моль, что свидетельствует о близкой степени упорядоченности. Полинг¹⁷⁷ указал, что для ГЩМ должны обнаруживаться правильные зависимости теплот испарения и плавления и температур плавления и кипения от межионного расстояния в кристаллах, так как все эти свойства связаны с энергией решетки, а последняя определяется суммой ионных радиусов. Однако свойства реальных солей сильно отклоняются от ожидаемых закономерностей. По мнению Полинга, эти аномалии объясняются тем, что в решетках с маленькими катионами (соли Li и Na) существенную роль играет взаимное отталкивание больших анионов.

Исследования давления паров расплавленных солей обобщены в сводках^{166, 173, 178}. Однако в последние годы были получены новые данные о составе паров неорганических солей, заставляющие критически отнестись к результатам ранних измерений. Так, в работах^{179–185} было показано, что в парах ГЩМ содержится большое количество димеров $(\text{MX})_2$ и тримеров $(\text{MX})_3$. Образование полимеров было установлено также в парах ThF_4 ¹⁷⁶, FeCl_2 ¹⁸⁶, CuCl ¹⁸⁷, AgCl ¹⁸⁸ и других солей. При этом теплоты диссоциаций полимерных молекул сравнимы по величине с теплотами испарения.

Полимеризация в парах солей ведет к изменению их молекулярного веса, знание которого необходимо, если давление пара определяется методом испарения, эффузивным методом и т. п. Поэтому старые данные, полученные с помощью таких методов^{189, 190}, неверны. Наиболее надежны абсолютные методы определения давления пара — статический и метод точки кипения^{171, 191}, использовавшиеся в работах^{192–203} и^{174, 176}.

Применяя уравнение Клаузиуса—Клапейрона в условиях, далеких от критических, и полагая, что пары ведут себя как идеальный газ, а зависимость теплоты испарения от температуры выражается соотношением $dL_{\text{исп}}/dT = \Delta C_p$ нетрудно получить

$$\lg p = \frac{A}{T} + B \lg T + D, \quad (17)$$

где $A = -L_{\text{исп}}^\circ/4,575$; $B = \Delta C_p/R$; ΔC_p — разность теплоемкостей жидкости и пара; $L_{\text{исп}}^\circ$ — теплота испарения при температуре кипения D — постоянная. В некоторых случаях членом $B \lg T$ можно пренебречь*.

* Уравнение (17) можно вывести из кинетических соображений²⁰⁴. Так как число вакансий в кристалле²² $N = \alpha n \exp(-L_{\text{исп}}^\circ/RT)$, где n — число пар ионов в 1 см³, α — постоянная, получаем для плотности пара $p = NM/N_A = \alpha p_{\text{кр}} \exp(-L_{\text{исп}}^\circ/RT)$, где $p_{\text{кр}} = n_0 M/N_A$. И так как $p = p_n RT/M$ и $p/M = 1/V$, то $\ln p = \ln \alpha RT - \ln V - L_{\text{исп}}^\circ/RT$, где p выражено в барах, R в дж/моль·град²⁰⁴.

Уравнение (17) обычно используют для выражения экспериментальных данных, определяя коэффициенты A , B и D эмпирически. Значения этих величин для ряда солей приведены в табл. 9.

ТАБЛИЦА 9

Давление паров расплавленных солей в мм рт. ст. 166, 179, 198

Соль	$-A$	$-B$	D	Соль	$-A$	$-B$	D	Соль	$-A$	$-B$	D
LiF	14560	4,02	23,56	KCl	11023	3,526	20,80	CsBr	10270	3,52	20,65
LiCl	10760	4,02	22,30	KBr	10050	3,0	18,67	CsI	10230	3,52	20,70
LiBr	10170	3,52	20,55	KI	14560	3,52	20,41	BeCl ₂	6340	—	10,64
LiI	11110	3,52	21,70	RbF	11190	3,52	20,90	MgCl ₂	10840	5,03	25,53
NaF	13260	3,52	21,31	RbCl	10300	3,0	18,77	ZnCl ₂	8440	1,50	16,61
NaCl	11495	3,52	20,93	RbBr	10220	3,52	18,80	CdCl ₂	9183	5,04	25,91
NaBr	10500	3,0	18,81	RbI	10280	3,52	20,64	PbCl ₂	10168	6,65	31,73
NaI	10740	3,52	20,96	CsF	9850	3,52	20,52	FeCl ₃	9476	5,23	23,65
KF	11150	3,52	20,60	CsCl	10770	3,52	18,14	BiCl ₃	5980	7,04	31,38

В отдельных случаях¹⁷⁹ делались попытки теоретического расчета коэффициента $B = \Delta C_p / R$ из опытных значений C_p^* и вычисленных $C_p^{\text{пар}}$. При этом, очевидно, значения B должны быть близкими для однотипных солей. Как видно из табл. 9, это требование во многих случаях выполняется.

10. Теплоты плавления ионных кристаллов

Плавление кристаллов и термодинамические параметры этого процесса ($T_{\text{пл}}$, $L_{\text{пл}}$) определяются энергией решетки, т. е. в конечном счете, радиусами, поляризуемостями, зарядами ионов и строением их электронных оболочек. Для определения теплот плавления применяют методы калориметрический, криометрический и измерения темпера-

ТАБЛИЦА 10

Теплоты (ккал/моль) и энтропии (э. ед) плавления ГЦМ²⁰⁹

Соль	$L_{\text{пл}}$	$\Delta S_{\text{пл}}$	Соль	$L_{\text{пл}}$	$\Delta S_{\text{пл}}$	Соль	$L_{\text{пл}}$	$\Delta S_{\text{пл}}$
LiF	6,47	5,77	NaBr	6,24	6,12	RbF	6,15	5,76
LiCl	4,76	5,39	NaI	5,64	6,04	RbCl	5,67	5,70
LiBr	4,22	5,13	KF	6,75	5,97	RbBr	5,57	5,77
LiI	3,50	4,72	KCl	6,34	6,08	RbI	5,27	5,73
NaF	7,78	6,14	KBr	6,10	6,06	CsF	5,19	5,23
NaCl	6,69	6,23	KI	5,74	5,02	CsCl	4,84	5,27
						CsBr	5,64	6,20
						CsI	5,64	6,27

турных коэффициентов э. д. с. химических цепей^{166, 205, 206}. Температуры и теплоты плавления солей приводятся в ряде обзоров^{166, 172, 207, 208}. В последние годы эти величины определялись в работах^{167, 169, 192, 209-215}, но полученные результаты часто весьма противоречивы.

Параметры процесса плавления ГЦМ приведены в табл. 10. Анализируя эти, а также другие имеющиеся данные, можно сделать следующие выводы⁵:

1. Кристаллы, содержащие двухзарядные катионы, плавятся при более высокой температуре, чем образованные сходными однозарядными ионами.

2. В ряду солей с одним катионом температура плавления падает с увеличением радиуса аниона.

3. Температура плавления кристаллов, содержащих катионы с 18-электронными и незаполненными оболочками, ниже, чем кристаллов с ионами близких радиусов, но имеющих оболочки инертного газа.

4. С увеличением степени ковалентности связи температура плавления солей уменьшается. В частности, низкую температуру плавления имеют кристаллы со слоистыми решетками (CdI_2 , MgCl_2 , ZnCl_2). Ростом степени ковалентности связи объясняется также снижение температуры плавления при переходе от фторидов к иодидам щелочно-земельных металлов.

5. Соли с молекулярными решетками имеют очень низкие температуры плавления и не являются электролитами, например SiCl_4 ($t_{\text{пл}} = 68^\circ$), TiCl_2 (-30°), PbCl_4 (-15°) и т. д. Однако те же элементы в низшем окислительном состоянии дают ионные соли с высокими температурами плавления: TiCl_2 (400°), PbCl_2 (501°) и др.

6. Температура плавления солей существенно зависит от строения кристаллических решеток. Еще Полинг¹⁷⁷ отметил, что низкие температуры плавления солей лития объясняются малым радиусом иона Li^+ , вследствие чего в решетке возникает анион-анионный контакт, и взаимное отталкивание анионов снижает энергию решетки. В работе²¹⁶ была отмечена линейная зависимость температуры плавления от отношения радиусов ионов для ГЦМ.

Энтропия плавления ГЦМ $\Delta S_{\text{пл}} = L_{\text{пл}}/T_{\text{пл}}$ близка к 6 э. ед. на моль, что отвечает 3 э. ед. на *г-ион*. Учитывая, что энтропия плавления одноатомных благородных газов также близка к 3 э. ед. на *г-атом*, это обстоятельство можно рассматривать как подтверждение чисто-ионной структуры расплавов. Существенное отклонение от этой величины для некоторых солей обычно рассматривается как довод в пользу предположения об образовании аутокомплексов при плавлении данной соли.

11. Вязкость

Для определения вязкости расплавленных солей применялись как статические методы (метод падающего шарика^{217, 218}), метод капиллярного истечения^{217, 219}, так и динамические (например, метод измерения затухания гармонических колебаний тела вращения, подвешенного в расплаве на упругой нити²¹⁷⁻²²⁰). Динамические методы в большинстве случаев сопряжены с ошибками из-за невозможности учесть все факторы, влияющие на измерение²¹⁷. Статические методы в общем более надежны, однако при работе с расплавами их осуществление наталкивается на ряд серьезных затруднений. Поэтому вполне надежные и систематические данные о вязкости расплавленных солей пока отсутствуют.

Зависимость вязкости от температуры обычно выражается уравнением^{22, 221-223}

$$\eta = A_\eta \exp(E_\eta/RT). \quad (18)$$

В теории абсолютных скоростей реакций^{221, 224} величина предэкспоненциального множителя может быть определена как

$$A_\eta = 1,09 \cdot 10^{-3} \rho^{1/2} T^{1/2} / M^{1/2} \Delta E_{\text{исп}}, \quad (19)$$

где $\Delta E_{\text{исп}} = L_{\text{исп}} - RT$ — энергия испарения, M — молекулярный вес. Панченков^{225, 226}, исходя из предположения о том, что передача движения

между частицами жидкости происходит при удалении частиц друг от друга, вывел уравнение

$$\eta = A \rho^{1/2} T^{1/2} \exp(2\Delta E_{\text{исп}}/\gamma RT) [1 - \exp(-2\Delta E_{\text{исп}}/\gamma RT)] \quad (20)$$

где γ — координационное число, A — константа.

Что касается уравнения Панченкова, то оно было успешно применено к вязкости расплавов NaCl и NaNO₃, причем постоянные γ и A определялись эмпирически²²⁵.

На практике обычно пользуются уравнением (18)^{19, 227}, при эмпирическом определении коэффициентов. Значения вязкости при температуре $1,1 T_{\text{пл}}$ и параметры A_η и E_η для ряда солей, вычисленные по данным различных авторов, приведены в табл. 11.

Вязкость расплавленных солей

ТАБЛИЦА 11

Соль	$A_\eta \cdot 10^4$ пуаз	E_η ккал/моль	$\eta_{1,1T_{\text{пл}}} \cdot 10^2$ пуаз	Ссылки на ли- тера- туру	Соль	$A_\eta \cdot 10^4$ пуаз	E_η ккал/моль	$\eta_{1,1T_{\text{пл}}} \cdot 10^2$ пуаз	Ссылки на ли- тера- туру
LiCl	1,64	8,35	1,27	274	AgJ	15,8	5,13	2,90	230
NaCl	2,11	9,10	1,02	228	MgCl ₂	35,5	5,25	4,08	233
KCl	4,29	7,40	1,10	228	CsCl ₂	86,3	3,70	4,34	150
LiBr	7,07	5,30	1,38	227	CdCl ₂	22,9	3,98	2,04	231
NaBr	2,85	8,00	1,06	229	CdBr ₂	21,9	4,30	2,30	232
KBr	2,92	7,96	1,14	229	PbCl ₂	5,37	6,77	3,05	231
RbBr	12,07	4,73	1,15	227	PbBr ₂	7,95	6,25	3,47	232
AgCl	7,64	5,30	2,13	230	AgNO ₃	18,2	3,08	2,06	234
AgBr	11,7	4,85	2,71	220	—	—	—	—	—

Зависимость вязкости от природы соли изучена недостаточно. Ряд исследователей^{223, 235} отмечает связь между энергией активации вязкого течения E_η и теплотой плавления. В частности для ГЦМ отношение $E_\eta/L_{\text{пл}}$ близко к 1,2. Расплавы галогенидов двухвалентных металлов имеют гораздо большую вязкость, что, вероятно, обусловлено значительной долей ковалентных и ван-дер-Ваальсовских взаимодействий. Бачинский²³⁶ считает, что вязкость не является непосредственной функцией температуры, а связана с молярным объемом жидкости:

$$\eta = \frac{C}{V - \omega} \quad (21)$$

где C и ω — постоянные, причем $V - \omega$ имеет физический смысл объема, доступного движению частиц жидкости, т. е. свободного объема. Приложимость уравнения (21) к расплавленным солям была показана в ряде работ^{19, 237}, при этом разность $V - \omega$ обычно составляет 2—6 см³/моль, а ω всегда заметно превышает объем твердого тела при температуре плавления. Постоянная C зависит от радиусов ионов¹⁹. Идея о связи вязкости со свободным объемом расплавленной соли развивалась также в работах^{139, 140}.

12. Диффузия

Сведения о коэффициентах самодиффузии в расплавленных солях были получены лишь в последние годы благодаря применению радиоактивных изотопов. В табл. 12 приведены вычисленные на основании

экспериментальных данных различных авторов значения коэффициентов экспоненциального уравнения

$$\Delta = \Delta_0 \exp\left(-\frac{E_\Delta}{RT}\right), \quad (22)$$

где Δ_0 и E_Δ — эмпирические постоянные. Многие исследователи^{238, 239, 240, 242, 248} пытались применить к солям уравнение Стокса — Эйнштейна

$$\Delta = \frac{kT}{6\pi\eta r_i}, \quad (23)$$

где r_i — радиус иона. Однако сопоставление табл. 12 и 11 свидетельствует о том, что уравнение (23) вряд ли применимо, так как отсут-

ТАБЛИЦА 12

Коэффициенты самодиффузии ионов в расплавленных солях

Соль	$\Delta_0^+ \cdot 10^3$, см ² /сек	E_Δ^+ , ккал/моль	$\Delta_0^- \cdot 10^3$, см ² /сек	E_Δ^- , ккал/моль	Ссылки на литературу
NaCl	3,36	7,65	3,02	8,37	238, 239
RbCl	2,51	8,00	1,67	7,42	238
CsCl	1,73	7,30	2,46	7,82	238
NaJ	0,63	4,00	0,43	4,41	238
TiCl	0,76	4,60	—	—	244
ZnBr ₂	79,0	16,0	—	—	243
PbCl ₂	0,773	6,75	0,895	7,10	241, 242
LiNO ₃	2,47	5,50	1,95	6,32	246
NaNO ₃	1,29	4,96	0,90	5,07	245, 246
KNO ₃	1,32	5,52	1,42	5,75	246
CsNO ₃	1,13	5,60	1,78	6,27	246
AgNO ₃	0,49	3,72	0,31	3,84	246
Na ₂ CO ₃	0,192	(900°)	0,279	(900°)	247

ствует необходимое равенство между энергиями активации диффузии катионов и анионов и закономерная связь между Δ_0 с радиусом ионов*.

Также, вероятно, неприменимо к расплавам уравнение Нернста — Эйнштейна:

$$\Lambda = \frac{F^2}{RT} (\Delta^+ + \Delta^-), \quad (24)$$

где Λ — молярная электропроводность. Этот вопрос был изучен в работах^{238, 239, 240, 248} и неприменимость уравнения (24) была объяснена взаимодействием ионов и диффузией ионных пар.

Недавно Панченков²⁴⁹ вывел уравнение, связывающее коэффициенты диффузии с молярным объемом, теплотой испарения и координационным числом жидкости. Возможность применения этого уравнения к расплавленным солям не проверялась.

Ряд исследователей^{22, 250–252} связывает коэффициенты диффузии ионов со свободным объемом жидкости. В частности, Коэн и Тернбэл²⁵⁰ вывели уравнение:

$$\Delta = g u \exp(-\gamma V/V_f), \quad (25)$$

где g , γ — постоянные a — диаметр молекул, u — газовая кинетическая

* Возможно, однако, что эти расхождения обусловлены ошибками эксперимента (см., напр.,^{238, 239, 240}).

скорость, V — молярный объем, V_f — свободный объем. Это уравнение проверялось для расплавов^{238, 251}, причем результаты разных авторов противоречат друг другу. По мнению Бокриса²³⁸, более правильно применение к солям дырочной теории Фюрта — Френкеля (см. ниже).

13. Электропроводность

Электропроводности расплавленных солей посвящено очень большое число работ. Обзор ранних исследований дан в монографии Лоренца²⁵³. Более поздние работы, в том числе Егера и Каппа²⁵⁴, Сандонини¹¹⁷, Гудвина²⁵⁵, Арида^{256, 257}, рассмотрели Бильц и Клемм²⁵⁸, а затем Дроссбах²⁵⁹ и Антипин²¹. В настоящее время результаты этих работ могут рассматриваться лишь как приближенные.

Методика измерения электропроводности расплавов солей описана в работах^{120, 125, 260–268}. Наиболее существенным моментом здесь является необходимость применения весьма чувствительных мостов переменного тока, позволяющих компенсировать как омическую, так и емкостную составляющую сопротивления ячейки в широком интервале частот. Электропроводность ГЩМ была определена в работах^{120, 149, 150, 254, 258, 261, 269–278}, причем полученные результаты часто плохо согласуются друг с другом. Наиболее надежны данные¹²⁰. Электропроводность галогенидов щелочноземельных металлов измерялась в работах^{123, 126, 149, 150, 279–283}, а галогенидов металлов побочных подгрупп — в работах^{81, 125, 130, 279, 284–288}. Наиболее надежны данные Бокриса и др.²⁷⁹. Исследовалась также электропроводность нитратов^{130, 131, 134, 268, 285, 289–292}, карбонатов¹²², пирофосфатов¹³³ и др.

Зависимость удельной электропроводности расплавленных солей от температуры обычно выражают формулой Кольрауша²⁹³

$$\kappa = a + bt + ct^2, \quad (26)$$

которая в большинстве случаев хорошо описывает опытные данные, причем часто без квадратичного члена (т. е. при $c=0$). Однако физически эта формула не обоснована.

Френкель²² указал, что для молекулярной электропроводности должно быть справедливо уравнение

$$\Lambda = \kappa M / \rho = A_\Lambda \exp(-E_\Lambda / RT). \quad (27)$$

Эту идею развил Эйринг, который на основании теории абсолютных скоростей реакций дал соотношение¹²⁰

$$\Lambda = 5,18 \cdot 10^{18} (D + d) d_i^2 \exp(\Delta S^* / R) \exp(-\Delta H^* / RT), \quad (28)$$

где D — диэлектрическая проницаемость расплава, d_i — половина меж-ионного расстояния, ΔS^* и ΔH^* — энтропия и теплота активации миграции. Величина ΔS^* для ГЩМ составляет 6,0–8,5 кал/моль·град. Формула (26) отвечает проводимости одного иона. В общем случае, по Френкелю²²:

$$\Lambda = a_1 \exp(-E_1 / RT) + a_2 \exp(-E_2 / RT) \quad (29)$$

причем (29) переходит в (26) при $E_1 \approx E_2$, $E_1 \gg E_2$ или $E_1 \ll E_2$. Аналогично (26) можно написать

$$\kappa = A_\kappa \exp(-E_\kappa / RT) \quad (30)$$

причем ²⁹⁴

$$E_{\Delta} = E_{\infty} + RT^2\alpha \quad (31)$$

Измерения Яффе и ван-Артсдалена ¹²⁰ показали, что по крайней мере для ГШМ $\Delta H^* = f(T)$ и уравнения (26) и (30) не выполняются. Например, для LiBr оказывается справедливым соотношение: $\Lambda = \exp(5,5709 - 694,83/T + 0,43261 \cdot 10^{-3} T)$, для CsBr $\Lambda = \exp(9,4173 - 3980,3/T + 1,1528 \cdot 10^{-3} T)$ и т. д., но эти соотношения не были обоснованы теоретически. В то же время многие авторы считают, что уравнения (26) и (30) выполняются для большинства расплавленных солей, по крайней мере в изученных интервалах температур ^{122, 131, 284}.

ТАБЛИЦА 13

Коэффициенты уравнения электропроводности (26)¹²⁰

Соль	<i>a</i>	<i>b</i> · 10 ²	<i>c</i> · 10 ⁺⁶	Соль	<i>a</i>	<i>b</i> · 10 ²	<i>c</i> · 10 ⁺⁶
LiCl	+0,5285	1,1250	4,554	KI	-1,7100	0,6408	1,965
LiBr	+1,0095	0,7834	2,057	RbCl	-1,8097	0,6176	2,1985
LiI	-0,5780	1,348	9,695	RbBr	-3,0505	0,9104	4,510
NaCl	-0,1697	0,6259	1,953	RbI	-1,0798	0,4055	1,6305
NaBr	-0,4392	0,5632	1,572	CsCl	-1,8023	0,5628	1,765
NaI	-0,8202	0,5940	1,976	CsBr	-1,4137	0,4255	1,228
KCl	-1,7491	0,738	3,000	CsI	-1,3313	0,3958	1,305
KBr	-3,2261	1,0124	4,828	—	—	—	—

Представляет интерес связь между Λ или κ и вязкостью. Известное правило Вальдена ²⁹⁵

$$\Lambda\eta = \text{const}, \quad (32)$$

по-видимому, к расплавленным солям не приложимо. Это было показано, например, в работе ²⁹⁶, где невыполнение уравнения (32) объяснялось возможностью Гротгусовского механизма миграции. Подобное объяснение не выдерживает критики, так как электропроводность расплавленной соли, вычисленная по уравнению Нернста — Эйнштейна (24), всегда оказывается выше действительной. По той же причине не может быть принята гипотеза Абрагама и Бренэ ²⁹⁷ о наличии в чистых расплавленных солях заметной электронной проводимости.

Барзаковский ²¹ считает, что так как в основе формулы Вальдена лежит уравнение Стокса — Эйнштейна (23), то обсуждаемая непригодность формулы (32) объясняется непригодностью (23) для расплавов. В действительности дело усложняется тем, что механизмы вязкого течения и миграции в расплавленных солях не идентичны. Как отмечает Френкель, в первом случае главную роль играют большие, а во втором — маленькие ионы.

Ряд исследователей обсуждал приложимость к расплавам формулы ^{275, 298-301},

$$\Lambda^n \eta = \text{const}, \quad (33)$$

но как указали Делимарский и Марков ⁷, уравнение (33) есть простое следствие экспоненциальной зависимости Λ и η от температуры и совершенно не вскрывает связи между этими величинами.

Сопоставление данных, приведенных в таблицах 14 и 13, показывает существенную зависимость проводимости расплавов от природы соли. Бильц и Клемм ²⁵⁸ связывают значение Λ при соответственной температуре (например, при температуре, равной $1,1 T_{\text{пл}}$ °K) с положением катиона соли в таблице Менделеева. С увеличением ионного характера

ТАБЛИЦА 14

Электропроводность расплавленных галогенидов по данным^{130, 260, 279, 281}

Соль	$\chi_{1,1T_{пл}}$	a	$b \cdot 10^2$	Соль	$\chi_{1,1T_{пл}}$	a	$b \cdot 10^2$	$c \cdot 10^6$
BeCl ₂	0,0095	-0,0385	0,01	BaI ₂	0,896 *	-0,932	0,229	—
MgCl ₂	1,196	-0,424	0,200	ZnCl ₂	0,035	0,550	-0,292	4,0
MgBr ₂	0,869	-0,690	0,925	ZnBr ₂	0,050	0,550	-0,293	4,0
MgI ₂	0,671 *	-0,735	0,1765	ZnI ₂	0,105 *	0,302	-0,202	3,28
CaCl ₂	2,480	-1,450	0,445	CdCl ₂	2,075	0,510	0,240	—
CaBr ₂	1,467	-0,896	0,309	CdBr ₂	1,220	-0,080	0,200	—
CaI	1,392 *	-0,350	0,193	CdI ₂	0,325	-0,660	0,215	—
SrCl ₂	2,410	-1,360	0,384	HgCl ₂	$5,12 \cdot 10^{-5}$	$-7,32 \cdot 10^{-5}$	$3,75 \cdot 10^{-7}$	—
SrBr ₂	1,091	-1,150	0,309	HgBr ₂	$2,27 \cdot 10^{-4}$	$-3,31 \cdot 10^{-4}$	$1,95 \cdot 10^{-6}$	—
SrI ₂	0,864	-0,725	0,227	HgI ₂	$2,41 \cdot 10^{-2}$	$5,82 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	—
BaCl ₂	2,452	-1,378	0,355	PbCl ₂	1,819	-0,889	0,470	—
BaBr ₂	1,488	-1,120	0,270	AgCl	4,074	2,154	0,366	—

* Значения χ приведены для MgI₂ при 800°, CaI₂ при 900°, SrI₂ при 700°, BaI₂ при 800° и ZnI₂ при 490°.

связи возрастает электропроводность расплава. Наоборот, соли с большой долей ковалентности связи, такие, как галогениды ртути, плохо проводят ток. Билыц³⁰² отметил, кроме того, что с ростом ковалентности связи возрастает температурный коэффициент электропроводности.

Малая электропроводность расплавленных солей часто рассматривается как доказательство образования в расплаве малоподвижных аутокомплексов и нейтральных молекул. Но такого рода гипотезы требуют для своего подтверждения анализа всего комплекса свойств расплавленной соли.

14. Числа переноса

Для определения чисел переноса ионов в расплавленных солях применялись различные методы, основанные на использовании радиоизотопов. Однако анализ получаемых таким образом результатов представляет известные трудности, если речь идет о числах переноса в чистой соли. Дело в том, что числа переноса в инертном растворителе определяются как отношения

$$\left. \begin{aligned} t_+ &= \frac{\Lambda_+}{\Lambda_+ + \Lambda_-} = \frac{u_+}{u_+ + u_-} \\ t_- &= \frac{\Lambda_-}{\Lambda_+ + \Lambda_-} = \frac{u_-}{u_+ + u_-} \end{aligned} \right\} \quad (34)$$

где Λ_i — ионные электропроводности, u_i — подвижности, т. е. скорости движения ионов при единичном градиенте потенциала. В водных растворах скорость движения ионов рассматривается относительно неподвижной массы растворителя. Понятно, что в расплаве определить скорость труднее. В связи с этим ряд авторов^{303–305} вообще отрицает возможность определения чисел переноса в расплавленных солях из-за отсутствия «системы координат», роль которой в растворах и кристаллах играют растворитель или решетка. Сандхейм³⁰⁴, исходя из закона сохранения количества движения и применяя его к процессу электролиза, вывел формулы, связывающие числа переноса с массами ионов:

$$t_- = \frac{M_+}{M_+ + M_-}, \quad t_+ = \frac{M_-}{M_+ + M_-} \quad (35)$$

Эта теория была поддержана рядом исследователей³⁰⁶⁻³⁰⁸, однако в других работах она оспаривалась^{11, 309}. Ошибочность теории Сандхейма показал Есин³¹⁰, указавший, что в расплавах солей изменение количества движения не равно нулю³¹¹ вследствие внутреннего трения. Есин указал далее, что в расплаве перенос зарядов осуществляется не всей массой ионов, а лишь небольшой их частью, имеющей достаточную энергию (энергию активации миграции). Эти-то ионы в каждый данный момент перемещаются относительно расплава, который служит такой же «системой координат», как кристаллическая решетка в твердых солях. Лейти³¹² развил формальную теорию миграции и диффузии в расплавленных солях, основанную на рассмотрении межионных коэффициентов трения.

Мулкаи и Хейман³¹³ предложили для молярной электропроводности ГЦМ вблизи температуры плавления эмпирическое уравнение*

$$\Lambda = 105(1/r_+ + 1/r_-), \quad (36)$$

где r_i — радиусы ионов. Из этого равенства легко можно получить соотношения, найденные Дюком^{314, 315} **.

$$t_- = \frac{r_+}{r_+ + r_-}; \quad t_+ = \frac{r_-}{r_+ + r_-} \quad (37)$$

которые часто хорошо совпадают с опытом.

Исследование чисел переноса в солевых расплавах проводили ряд исследователей³¹⁷⁻³³⁶. Методика измерений рассмотрена в работе³³⁷. Почти все исследователи использовали ячейку с диафрагмой, разделявшей электродные пространства, причем уменьшение объема расплава в одном из отделений при электролизе компенсировалось постоянным добавлением соли в это отделение. Отсутствие протекания соли под действием силы тяжести контролируется обычно по положению пузырька в капилляре, соединяющем обе части сосуда, или другим способом.

Наиболее надежные результаты измерений чисел переноса приведены в табл. 15.

ТАБЛИЦА 15

Числа переноса в расплавленных солях

Соль	$\frac{r_+}{r_+ + r_-}$	t_-	Ссылки на литературу	Соль	$\frac{r_+}{r_+ + r_-}$	t_-	Ссылки на литературу	Соль	$\frac{r_+}{r_+ + r_-}$	t_-	Ссылки на литературу
LiCl	0,25	0,25	323	TiCl	0,47	0,50	314 } 315 }	LiNO ₃	0,18	0,16	314
NaCl	0,34	0,38	323	ZnCl ₂	0,28	0,40	328	NaNO ₃	0,29	0,29	314
KCl	0,42	0,38	323	CdCl ₂	0,35	0,34	321	KNO ₃	0,37	0,40	314
RbCl	0,45	0,42	323	PbCl ₂	0,42	0,78	318	CsNO ₃	0,55	0,60	327
CsCl	0,48	0,36	323			0,75	320	TiNO ₃	0,55	0,69	326
AgCl	0,42	0,46	325			0,39	321	AgNO ₃	0,35	0,28	314
	—	0,17	329	PbBr ₂	0,40	0,83	319			0,25	330
	—	—	—		0,40	0,92	319				

* Марков и Делим арский³¹⁶ показали, что более точно другое соотношение

$$\Lambda = \text{const} (1/r_+^2 + 1/r_-^2).$$

** Дюк получил свое уравнение, приравняв силу внутреннего трения и электрическую силу $zeE = kr_i u_i$, откуда следует $r_+/r_- = u_-/u_+$.

Большинство авторов считает, что числа переноса почти не зависят от температуры. Однако в работе³²⁹ было найдено заметное увеличение t_- для AgCl с ростом температуры от 650 до 925°. Анализ данных, приводимых в табл. 15, свидетельствует о том, что во многих случаях уравнения (37) хорошо согласуются с опытом. Значительные расхождения имеют место лишь для галогенидов свинца и цинка и для нитратов серебра и таллия.

Характерно, что большинство твердых солей обладает униполярной проводимостью. Так, числа переноса катиона в NaCl и KCl с ростом температуры от 400 до 600° уменьшаются от 1,00 до 0,93 и 0,88 соответственно, тогда как в расплаве для обеих солей $t_+ = 0,38$. Хлорид свинца в твердом виде обладает анионной проводимостью ($t_- = 1,0$), а в расплаве $t_- \approx 0,70$. Таким образом, плавление изменяет механизм электропроводности, и распространенное мнение о том, что проводимость расплавленных солей также униполярна, неверна.

15. Теплопроводность

Теплопроводность расплавленных солей исследовали Блум¹³, Гамбилл³³⁸ и Тернбал³³⁹. Величина теплопроводности нитратов калия и натрия составляет $11,25 \cdot 10^{-4}$ и $13,50 \cdot 10^{-4}$ кал/см·сек·град соответственно. По Тернбалу, теплопроводность расплавленных солей складывается из вибрационной $\mu_{\text{виб}}$ и диффузионной $\mu_{\text{диф}}$ составляющих:

$$\mu_{\text{виб}} = 2,85 \cdot 10^{-3} (T_{\text{пл}} \nu / M)^{1/2} (V_{\text{тв}} / \nu)^{2/3} \quad (38)$$

$$\mu_{\text{диф}} = 2\Delta C_V / V \quad (39)$$

где C_V — теплоемкость, ν — число ионов в молекуле соли.

В первом приближении теплопроводность можно вычислить по формуле Варгафтика³⁴⁰

$$\mu = 4,28 \cdot 10^{-3} C_p \rho^{4/3} / M^{1/3} \quad (40)$$

где M — молекулярный вес соли.

16. Изменение объема при плавлении ионных кристаллов

Плавление ионных кристаллов характеризуется следующими особенностями:

1. Объем соли при плавлении резко возрастает.

2. Анизотропия свойств кристаллов при плавлении исчезает, что является прямым свидетельством исчезновения упорядоченности в расположении частиц. Как следует из рентгенографических данных, в жидком состоянии сохраняется лишь упорядоченность в ближайшем окружении частиц (ближний порядок). Порядок же на больших расстояниях (дальний порядок) отсутствует.

3. При плавлении происходит сильное изменение электропроводности, теплоемкости, коэффициентов диффузии и других свойств соли^{18, 234, 341}, что свидетельствует о разрыхлении структуры. Характерно, что эти изменения начинаются ниже температуры плавления (эффект предплавления) и существенно зависят от природы соли.

Все эти особенности позволяют рассматривать жидкость как разупорядоченный кристалл, а процесс плавления — как процесс частичного разрушения кристаллической решетки. В кристаллах инертных газов, галогенидов щелочных металлов и им подобных возможен, вероятно, один способ разрушения решетки — переход ионов из узлов решетки

в междуузлия и на поверхность кристалла. Для более сложных кристаллов, содержащих комплексные многоатомные анионы или ионы с легко деформируемыми оболочками, нарушение порядка может идти путем изменения ориентации сложных ионов, образования новых типов молекулярных упаковок, а также образования аутокомплексов вследствие вырождения ионной связи и роста поляризационных взаимодействий^{342–347}.

ТАБЛИЦА 16

Избыточные объемы расплавленных солей ($\text{см}^3/\text{моль}$)

Соль	ΔV	$\frac{\Delta V}{V_{TB}}, \%$	Соль	ΔV	$\frac{\Delta V}{V_{TB}}, \%$	Соль	ΔV	$\frac{\Delta V}{V_{TB}}, \%$	Соль	ΔV	$\frac{\Delta V}{V_{TB}}, \%$
LiF	3,27	29,4	NaBr	8,09	22,5	KI	9,34	16,0	CsI ^a	18,0	28,3
LiCl	5,84	26,1		(8,90)	(25,3)		(10,20)	(17,7)	AgCl ^b	2,41	8,9
	(6,16)	(27,9)	NaI	8,42	18,3	RbCl	6,81	14,5	AgBr ^b	2,54	8,2
LiBr	6,89	25,1		(9,98)	(22,5)		(6,79)	(14,5)	CaCl ₂	0,49	0,9
	(7,24)	(26,7)	KF	4,45	17,2	RbBr	7,11	13,3	SrCl ₂	2,35	4,2
LiI	(7,60)	(22,1)	KCl	7,30	17,6		(7,81)	(14,7)	BaCl ₂	2,27	3,5
NaF	4,64	27,4		(8,10)	(19,9)	RbI	(8,55)	(13,2)	LiNO ₃ ^c		28,2
NaCl	7,36	24,4	KBr	7,77	16,2	CsCl	6,16	11,4	NaNO ₃ ^c		11,0
	(8,05)	27,3		(8,82)	(18,8)	CsBr ^a	14,3	26,8	KNO ₃ ^c	—	1,0

^a см.³⁵²; ^b см.³⁵³, ^c см.^{234, 347}.

Важнейшей характеристикой процесса плавления является изменение объема. Увеличение молярного объема при плавлении можно называть избыточным объемом расплава. Эту величину измеряли в ряде работ^{347–355}. В табл. 16 приводятся результаты измерений Шинке и Зауэрвальда³⁴⁸, пересчитанные с учетом данных¹²⁰, и расчетные значения ΔV , вычисленные с использованием наиболее новых данных о коэффициентах линейного расширения кристаллов³⁵⁶ при комнатных температурах (в скобках).

Из табл. 16 видно, что избыточный объем существенно зависит от природы соли. Для ГЦМ, как и для кристаллов инертных газов, он составляет 20–25%, для галогенидов Ca, Sr, Ba — лишь несколько процентов, так же как и для нитратов, что обусловлено вырождением ионной связи и переориентацией.

«Избыточный» объем в общем случае не является «свободным объемом жидкости», если под этим термином понимать часть объема, доступную для трансляционного и колебательного движения ионов, так как часть избыточного объема экранируется силовыми полями соседних частиц³⁵⁷. Величину «свободного объема» жидкости можно определить следующим образом³⁵⁸. Известно, что статистическая сумма состояний системы с частицами, колеблющимися в замкнутых микроячейках, которые они не могут покидать, имеет вид:

$$\Phi_m = \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot \frac{V_f}{N} \right]^N [\Phi_{\text{вн}} \cdot \exp(-E/RT)]^N \quad (41)$$

где V_f — суммарный свободный объем, N — число Авогадро, m — масса частиц, h — постоянная Планка, $\Phi_{\text{вн}}$ — внутренняя сумма состояний, E — потенциальная энергия, определяемая как энергия превращения системы в идеальный газ при 0°K.

В сущности, эта сумма состояний отвечает кристаллу, расширенному до объема жидкости. Различие между кристаллом и жидкостью состоит в том, что в последнем случае частицы не локализованы в своих ячейках и потому

$$\Phi_{\text{ж}} = \frac{1}{N!} \left[\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \cdot V_f \right]^N [\Phi_{\text{вн}} \exp(-E/RT)]^N \quad (42)$$

Если совместить это уравнение с известным соотношением

$$p = RT (\partial \ln \Phi / \partial V), \quad (43)$$

то получается уравнение состояния жидкости, сходное с уравнением Ван дер-Ваальса:

$$V_f [p + (\partial E / \partial V)_T] = RT, \quad (44)$$

где производная $\partial E / \partial V$ имеет смысл внутреннего давления системы. Для вычисления свободного объема можно использовать другое известное соотношение

ТАБЛИЦА 17

Свободные объемы ГЦМ при
800°, *см³/моль*

Соль	V_f по (46)
LiCl	6,84
NaCl	6,84
KCl	8,26
CsCl	10,50

$$(\partial E / \partial V)_T = T \frac{\alpha}{\beta} - p, \quad (45)$$

$$\text{что в сочетании с (44) дает } V_f = R\beta/\alpha \quad (46)$$

Другой способ вычисления свободного объема состоит в определении энтропии испарения жидкости, которая равна^{359, 360}

$$\Delta S_{\text{исп}} = R \ln (V_{\text{газ}} / V_f) \quad (47)$$

и

$$L_{\text{исп}} = -RT \ln (V_b / V_{\text{газ}}) \quad (48)$$

а так как для газа $V_{\text{газ}} = RT/p$, то

$$V_f = \frac{RT}{p} \exp \left(- \frac{L_{\text{исп}}}{RT} \right) = \frac{RT}{p_{\text{кип}}} \exp \left(- \frac{L_{\text{исп}}^\circ}{RT_{\text{кип}}} \right) \quad (49)$$

Но результаты расчетов по уравнениям (46) и (49), как правило, различаются на порядок величины.

Заметим, что физический смысл понятия свободного объема окончательно не определен и является пока предметом дискуссий, так что некоторые авторы понимают под свободным объемом другие величины^{360, 361, 362}.

17. Теория плавления ионных кристаллов

Существующие теории плавления можно разделить на несколько групп. Вибрационные теории плавления связывают переход кристалл → жидкость с колебательными движениями частиц³⁶³⁻³⁷⁶. В основе вибрационных теорий лежит идея о механической неустойчивости кристаллической решетки, появляющейся с ростом амплитуды колебаний ионов. Линдеман³⁶³, считая критерием плавления столкновение вибрирующих частиц, получил для температуры плавления формулу

$$T_{\text{пл}} = \text{const } V/\beta. \quad (50)$$

В более поздних работах Борна^{367, 368}, Фюрта³⁷⁰⁻³⁷³, Патрушева и Томсона³⁶⁹ также развивались различные варианты вибрационной теории. Как указал Мотт^{374, 375}, идея Борна о том, что температура плавления есть температура исчезновения упругих свойств кристалла вследствие колебаний атомов, ошибочна. Однако в основе вибрационных теорий имеется и рациональное зерно. В частности, это относится к теории Патрушева, связывающей увеличение объема при плавлении с теплотами плавления и сублимации:

$$L_{пл}/L_{суб} = \text{const} \cdot \Delta V/V_{тв} \quad (51)$$

Теории разупорядочивания видят основу процесса плавления в исчезновении порядка, свойственного кристаллу. Наиболее полно этот вопрос рассматривали Френкель²² и Бреслер³⁷⁷. Для характеристики порядка в системе вводятся понятия степени ближнего и дальнего порядка. В кристалле МХ дальний порядок выражается в том, что катионы и анионы занимают вполне определенные («катионные» и «анионные») места, а ближний порядок в том, что каждый ион M^+ окружен шестью ионами X^- и наоборот. Нарушение дальнего порядка означает, что часть катионных мест N_+^* из общего числа $N_+ = N_+' + N_+^*$ занимают анионы. Мерой же дальнего порядка служит критерий Брэга — Вильямса³⁷⁸

$$\gamma = \frac{N_+' - N_+^*}{N_+' + N_+^*} = \frac{2N_+' - N_+}{N_+} \quad (52)$$

Для идеального кристалла $N_+' = N_+$, $N_+^* = 0$, $\gamma = 1$. При полном беспорядке $N_+' = N_+^*$, $\gamma = 0$. Если из общего числа p ближайших соседей среднее число одноименных соседей равно n , а разноименных m , то степень ближнего порядка можно охарактеризовать критерием Бете³⁷⁹

$$\xi = \frac{m - n}{p} = \frac{m - n}{m + n} = \frac{2m - p}{p} \quad (53)$$

Для идеального кристалла $n = 0$, $m = p$ и $\xi = 1$; при полном беспорядке $m = n = p/2$ и $\xi = 0$.

Френкель²² делает следующие допущения: а) плавление соответствует полному исчезновению дальнего порядка; б) возможность перехода иона на «чужое» место определяется соотношением Больцмана, т. е.

$$N_+^* = N_+' \exp(-\epsilon/kT), \quad (54)$$

причем $\epsilon = \gamma\epsilon_0$; в) возможность попадания разноименных ионов в соседние положения определяется соотношением

$$n = m \exp(-\Delta\epsilon/kT), \quad (55)$$

где $\Delta\epsilon$ — средняя разность энергий взаимодействия пар $M^+ - M^+$, $X^- - X^-$. В этом случае можно получить

$$\gamma = \text{th}(\epsilon_0\gamma/2kT) \quad (56)$$

$$\xi = \text{th}(\Delta\epsilon/2kT) \quad (57)$$

Графики этих функций (рис. 7) показывают, что дальний порядок исчезает резким скачком при определенной температуре $T_{пл}$, при которой значительная доля ближнего порядка сохраняется.

Несмотря на качественное согласие с опытом, эта теория не вполне точна, так как не учитывает изменения объема при плавлении, т. е.,

в конечном счете, не учитывает роли «дырок» в нарушении порядка *. Попытка учета этого обстоятельства была сделана Бреслером³⁷⁷, который определял степень ближнего порядка как вероятность координационного числа p , а беспорядок как уменьшение координационного числа до $(p-1)$, что дает

$$\xi = [1 + p \exp(-\epsilon/kT)]^{-1} \quad (58)$$

где ϵ — энергия системы.

Более детальная статистическая теория плавления разрабатывалась в работах^{383–389}. Попытку создания количественной теории плавления ионных кристаллов делали Куросава³⁹⁰ и Карпачев³⁹¹. Первый рассматривал жидкость

как раствор дырок в ионной среде, причем к взаимодействующим дыркам была применена теория Дебая — Хюккеля, что позволило вычислить ряд свойств расплавленных солей (теплоту плавления и др.). В работе³⁹¹ энтропия плавления ионных кристаллов вычислялась как результат расширения кристалла и появления в нем незанятых узлов (дырок). В конечном счете было получено соотношение

$$\Delta S_{пл} = -\frac{\alpha}{\beta} \Delta V + 4,6R [\lg(1 + \Delta V/V_{тв}) + (\Delta V/V_{тв}) \cdot \lg(1 + V_{тв}/\Delta V)] \quad (59)$$

18. Теория расплавленных солей

Теория ионных жидкостей развивалась в самые последние годы, как часть общей теории жидкого состояния. Первые ее серьезные успехи были связаны с развитием дырочной теории (Френкель²², Фюрт^{392, 393} и др.^{394, 395}), в основе которой лежит представление о жидкости, как о квази-кристалле с большим числом пустых узлов — дырок. Дыркам приписывается способность перемещаться и сферическая форма, сама же жидкость рассматривается как непрерывная среда. По³⁹³ энергия образования дырки радиуса r составляет

$$\epsilon_g = 4\pi r^2 \sigma \quad (60)$$

а средний объем дырок

$$v_g = 0,68 (kT/\sigma)^{3/2} \quad (61)$$

Идею дырочной теории использовали Френкель²² и Куросава для объяснения диффузии и вязкости расплавленных солей. Эту же точку зрения использовал Бокрис и сотрудники^{136, 238}, при трактовке их экспериментальных данных о диффузии и скорости ультразвука в расплавах.

Одна из первых теорий жидкого состояния³⁹⁶ рассматривала жидкость как динамическую совокупность микрообластей с упорядоченной структурой (сиботаксических групп), находящихся в подвижном равновесии между собой и с молекулами, образующими нерегулярные переходные области. Развитием этой теории является теория различных структур^{397–400}, согласно которой в жидкости сосуществуют области со структурой кристаллической решетки, области, содержащие «газоподобные» молекулы, а также дислокации, пустоты, дырки и дру-

* Уменьшение координационного числа при плавлении рассматривал Самойлов^{380–382}.

гие дефекты структуры. Степень связанности молекул в жидкости характеризуется отношением $V_{\text{ТВ}}/V_{\text{Ж}}$, а статистическая сумма состояний определяется как произведение сумм состояния «газоподобных» и «твердоподобных» частиц. Применяя теорию различных структур к расплавленным ГЦМ, Эйринг и др.^{399, 400} нашли для суммы состояний

$$\Phi = \left\{ \frac{\exp(E/2RT)(V_{\text{Ж}}/V_{\text{ТВ}})^{1/3}}{[1 - \exp(-\theta/T)]^3} \left[1 + N_g \exp\left(-\frac{aE}{2N_g RT} \left(\frac{V_{\text{Ж}}}{V_{\text{ТВ}}}\right)^{1/3}\right) \right] \right\}^{2NV_{\text{ТВ}}/V_{\text{Ж}}} \times \\ \times \left\{ \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{Nh^3} \cdot eV_{\text{Ж}} \cdot \frac{8\pi^2 I kT}{h^2} \cdot [1 - \exp(-h\nu/kT)]^{-1} \right\}^{(1-V_{\text{ТВ}}/V_{\text{Ж}})^N} \quad (62)$$

где E — потенциальная энергия соли при $t_{\text{пл}}$, θ — Эйнштейнова характеристическая температура, m , I , ν — масса, момент инерции и основная колебательная частота молекулы галогенида, a — эмпирический параметр, N — число Авогадро, $N_g \approx 10(V_{\text{Ж}} - V_{\text{ТВ}})/V_{\text{ТВ}}$ — концентрация дырок. Сопоставление параметров плавления, вычисленных на основе (62), с опытными показывает их хорошее совпадение (табл. 18). Однако, к сожалению, уравнение (62) содержит эмпирический коэффициент a .

ТАБЛИЦА 18

Сопоставление теории различных структур с опытом³⁹⁹

Соль	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{K}$		$\Delta S_{\text{пл}}, \text{ кал/град}\cdot\text{моль}$		$V_{\text{Ж}}, \text{ см}^3/\text{моль}$	
	расчет	опыт	расчет	опыт	расчет	опыт
NaCl	1070	1073	7,75	6,21	38,1	37,6
KCl	1023	1043	5,40	6,06	49,1	48,9
NaBr	1023	1020	6,14	6,12	43,8	49,6
KBr	1008	1007	4,83	6,06	56,1	55,8

Эйрингом³⁸³ и Ленард — Джонсом и Девоншайром³⁸⁴ была выдвинута теория, представлявшая жидкость как расширенный кристалл, в котором каждая молекула может свободно перемещаться в некотором объеме, равном ω/N , где ω — суммарный свободный объем ячеек. Полагая его равным свободному объему жидкости и пользуясь уравнениями (40), (41) и

$$S = k \{\ln \Phi + T(\partial \ln \Phi / \partial T)_V\} \quad (63)$$

можно получить изменение энтропии, обусловленное снятием запрета для перемещения молекул из одной ячейки в другую

$$\Delta S^* = k \ln(N^N/N!) \approx kN = R. \quad (64)$$

Эта величина была названа коммунальной энтропией жидкости и отождествлялась с энтропией плавления. Последнее, конечно, неверно, так как уравнение (40) относится к условному кристаллу, а полная свобода перемещения частиц достигается лишь при испарении жидкости³⁸⁵.

Величина ω в теории Эйринга — Ленард-Джонса и Девоншайра определяется следующим образом⁴⁰¹. Пусть в пространственной кубической решетке движется лишь центральная молекула, а шесть ее соседей закреплены неподвижно, объем, ограниченный этими соседями, для всех N молекул равен

$$\omega = 8N[v^{1/3} - \sigma]^3 \quad (65)$$

где σ — диаметр молекулы, а $v^{1/3} = (V/N)^{1/3}$ — расстояние между центрами соседних молекул. Величина ω , вычисленная для расплавленных солей¹³⁶, составляет для галогенидов щелочных металлов 0,5—1,0 см³/моль, что гораздо меньше реального свободного объема (см. табл. 18).

Развитие идей Ленард-Джонса и Девошайра в применении к солевым расплавам принадлежит Макквори⁴⁰², который получил, в частности, для давления пара уравнение

$$\lg p = \frac{0,434 (D_0 - \alpha \varepsilon^2/a)}{kT} + 0,217 \lg T + \lg \left\{ \frac{\left(\frac{M}{M_+ M_-} \right)^{3/2} (8\pi k)^{1/2} h I \cdot 7,6 \cdot 10^4}{v_f^2 e^2} \right\} \quad (66)$$

где M — масса двухатомных молекул, M_+ M_- — массы катиона и аниона, I — момент инерции, ε — заряд ионов, D_0 — энергия распада молекулы на ионы, α — постоянная Маделунга. Полученные по (66) значения V_f оказались порядка 0,05 см³/моль для ГЩМ. Однако вычисленные Макквори энтропии плавления NaCl и KCl (2,84 и 2,40 кал/град · г-ион) оказались близкими к опытным значениям.

Успехи статистической теории жидкого состояния, связанные с применением методов Кирквуда, Боголюбова и Грина^{403–408}, осно-

ванных на вычислении молекулярных функций распределения, позволили применить эти методы к расплавленным солям. Вычисление коррелятивных функций с учетом как кулоновских сил, так и короткодействующих сил отталкивания

$$U(r) = \varepsilon^2/r + U_0(r) \quad (67)$$

пока наталкивается на непреодолимые математические трудности. Боголюбов⁴⁰⁵ в качестве первого приближения предложил использовать сглаженный кулоновский потенциал

$$U(r) = \varepsilon^2 [1 - \exp(-\alpha r)]/r \quad (68)$$

Эта идея была использована в ряде работ^{409–411}, относящихся, однако, к водным растворам электролитов. Работы же по теории ионных жидкостей^{412–419} все основаны на модели, в которой ионы представляются жесткими заряженными сферами. Вопрос о том, насколько такая модель пригодна для описания свойств расплавленных солей, пока еще нельзя считать решенным. Некоторые успехи, достигнутые в этом направлении, все же несомненны. В частности, можно указать на работы^{417, 418}, в которых была выведена формула для поверхностного натяжения расплавов:

$$\sigma = \frac{kT}{4\pi a^2} \left[\frac{12y}{1-y} + \frac{18y^2}{(1-y)^2} \right], \quad (69)$$

где $y = \pi a^3 \rho / \sigma$, a — средний диаметр ионов, ρ — плотность. Эта формула хорошо согласуется с опытом (табл. 19). Удовлетворительные результаты были получены также Райсом⁴¹⁹, вычислившим коэффициенты диффузий, вязкости и теплопроводности расплавов.

Все рассмотренные теории относятся только к расплавленным ГЦМ. С другими расплавленными солями дело обстоит сложнее. Как уже отмечалось, во многих случаях допускается образование аутокомплексов типа BeCl^+ , BeCl_3^- и др.³¹⁶ при плавлении. Однако возможно, что наряду с аутокомплексами в ряде случаев, например для ZnBr_2 ²⁴⁰, в расплаве сохраняются фрагменты кристаллической решетки. Наконец, в расплавах типа галогенидов ртути, вероятно, устанавливается равновесие $\text{HgX}_2 \rightleftharpoons \text{HgX}^+ + \text{HgX}_3^-$ с сильным сдвигом в сторону образования нейтральных молекул⁴²¹. Естественно, что создание теории таких сложных ионно-молекулярных систем наталкивается на большие затруднения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. В. Баймаков, Электролиз в металлургии, т. 2, Металлургиздат, Л., 1944.
2. R. V. Ellis, Chem. and Engng News, 38, 96 (1960).
3. В. Граймз, Д. Кюнео, Ф. Бланкеншип, Сб. Материалы комиссии по атомн. энергии США. Ядерные реакторы. 2. Техника ядерных реакторов, ИИЛ, М., 1957, стр. 570.
4. О. К. Давтян, Проблема непосредственного превращения химической энергии топлива в электрическую, АН СССР, М.—Л., 1947.
5. А. И. Беляев, Л. А. Фирсанова, Е. А. Жемчужина, Физическая химия расплавленных солей, Металлургиздат, М., 1957.
6. Н. К. Воскресенская, Сб. Итоги науки, Хим. науки, 4, 160, 1959.
7. Ю. К. Делимарский, Б. Ф. Марков, Электрохимия расплавленных солей, Металлургиздат, М., 1960.
8. А. Г. Морачевский, ЖПХ, 33, 1434 (1960).
9. А. Г. Морачевский, Там же, 34, 1398 (1961).
10. А. Г. Морачевский, Там же, 35, 1391 (1962).
11. G. Janz, C. Solomons, H. Gardner, Chem. Rev., 58, 461 (1958).
12. G. Janz, Proc. Intern. Sympos. High Temperature Technology, 1959, New York, 1960.
13. H. Bloom, Rev. pure and appl. Chem., 9, 139 (1959).
14. H. Bloom, J. O'M. Bockris, Modern aspects of Electrochemistry, № 2, London, 1959, p. 160.
15. С. Е. Blomgren, E. R. van Artsdalen, Ann. Rev. Phys. Chem., 11, 273 (1960).
16. Л. Н. Антипин, Усп. химии, 25, 632 (1956).
17. Е. А. Укше, Н. Г. Букун, Там же, 30, 243 (1961).
18. A. R. Ubbelohde, Proc. chem. Soc. London, Okt., 1960, 332.
19. B. S. Harrap, E. Heymann, Chem. Rev., 48, 45 (1951).
20. M. G. Watelle-Marion, J. chim. phys., 56, 302 (1956).
21. П. Ф. Антипин, А. Ф. Алабышев, Б. П. Артамонов и др., Электрохимия расплавленных солей, ОНТИ, М.—Л., 1937.
22. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, М., 1945.
23. P. H. J. Hoenen, Ztschr. phys. Chem., 83, 513 (1913).
24. G. Janz, C. Solomons, H. Gardner, J. Goodkin, C. Brown, J. phys. Chem., 62, 823 (1958).
25. C. Solomons, C. Janz, Rev. Sci. Instr., 29, 302 (1958).
26. E. Kordes, W. Bergmann, W. Vogel, Ztschr. Elektrochem., 55, 600 (1951).
27. E. Kordes, G. Ziegler, H. Praeger, Там же, 58, 168 (1954).
28. E. Kordes, Там же, 60, 629 (1959).
29. E. R. van Artsdalen, J. phys. Chem., 59, 118 (1955).
30. E. R. van Artsdalen, Там же, 60, 172 (1956).
31. E. Darmais, Bull. soc. chim. France, 1956, 230.
32. E. Darmais, G. Petit, C. r., 232, 1555 (1951).
33. E. Darmais, M. Kolin, Там же, 229, 933 (1949).
34. E. Darmais, J. Zarzycky, Там же, 233, 1110 (1951).
35. Y. Doucet, J. chim. phys., 50, 42 (1953).
36. Y. Doucet, J. LeDuc, C. r., 237, 52 (1953).
37. Y. Doucet, M. Bizouard, Там же, 242, 492, 2137 (1956).
38. Y. Doucet, M. Rolin, Там же, 226, 1967 (1948).
39. Y. Doucet, C. Netzer, Там же, 239, 1208 (1954).
40. Y. Petit, Там же, 233, 615 (1951).
41. G. Petit, Там же, 234, 1281 (1952).
42. G. Petit, Там же, 239, 261, 353 (1953).
43. G. Petit, C. Bourlange, Там же, 237, 457 (1953).

44. G. Petit, A. Crémieu, Там же, **243**, 360 (1956).
45. R. Seward, J. phys. Chem., **63**, 760 (1959).
46. T. Richardson, Trans. Faraday Soc., **52**, 1312 (1956).
47. R. Gillespie, E. Hughes, C. Ingold, J. chem. Soc., **1950**, 2473.
48. S. Cantor, J. phys. Chem., **65**, 2208 (1961).
49. R. Riccardi, C. Banaglia, Gazz. chim. ital., **91**, 315 (1961).
50. K. Grjotheim, S. Urnes, Ztschr. Elektrochem., **60**, 626 (1956).
51. C. Sinistri, Ztschr. phys. Chem. N. F., **30**, 349 (1961).
52. M. Rolla, P. Franzasini, R. Riccardi, Disc. Faraday Soc., **32**, 84 (1961).
53. A. Retschinsky, Ann. d. Phys., (4) **27**, 100 (1968).
54. E. Mollwo, Ztschr. Phys., **124**, 118 (1948).
55. K. Sakai, J. phys. Chem., **61**, 1131 (1957).
56. K. Sakai, J. chem. Soc. Japan (pure Chem. Sect.), **77**, 1731 (1956).
57. K. Sakai, Там же, **78**, 138, 306 (1957).
58. C. D. Thurmond, J. Am. Chem. Soc., **75**, 3928 (1953).
59. B. R. Sundheim, J. Greenberg, Rev. Sci. Instr., **27**, 703 (1956).
60. B. R. Sundheim, J. Greenberg, J. Chem. phys., **28**, 439 (1956).
61. G. P. Smith, C. R. Boston, Там же, **34**, 1396 (1961).
62. C. R. Boston, G. P. Smith, J. phys. Chem., **62**, 442 (1958).
63. B. Clearer, E. Rhodes, A. Ubbelohde, Disc. Faraday Soc., **32**, 22 (1961).
64. A. R. Ubbelohde, Nature, **192**, 509 (1961).
65. E. Rhodes, A. Ubbelohde, Proc. Roy. Soc., **A251**, 156 (1959).
66. G. Meyer, Ztschr. Elektrochem., **28**, 21 (1922).
67. G. Meyer, A. Heck, Ztschr. phys. Chem., **100**, 316 (1922).
68. O. Wagner, Там же, **131**, 409, 1928.
69. H. Bloom, E. Rhodes, J. phys. Chem., **60**, 791 (1956).
70. H. Bloom, Disc. Faraday Soc., **32**, 7 (1961).
71. S. G. Murgulescu, C. Valanschi, Rev. chim. Acad RPR, **6**, 45 (1961).
72. Э. Мелвин-Хьюз, Физическая химия, кн. 1, 2, ИЛ, М., 1962.
73. W. Bues, Ztschr. phys. Chem. N. F., **10**, 1 (1957).
74. W. Bues, Ztschr. phys. Chem., **279**, 104 (1955).
75. W. Bues, H. Gehrke, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **288**, 291, 307 (1957).
76. J. K. Wilmshurst, J. chem. Phys., **36**, 2415 (1962).
77. J. K. Wilmshurst, S. Senderoff, Там же, **35**, 1078 (1961).
78. J. K. Wilmshurst, Там же, **34**, 1800 (1960).
79. W. D. Bradbury, Research, **14**, 239 (1961).
80. G. Wallfaren, D. Irish, T. Young, J. chem. Phys., **37**, 662 (1962).
81. G. Janz, J. McIntire, J. Electrochem. Soc., **109**, 842 (1962).
82. F. Zernicke, J. Prins. Ztschr. Phys., **41**, 184 (1927).
83. P. Debye, Phys. Ztschr., **28**, 135 (1927).
84. B. E. Warren, H. Krutter, O. Morningstar, J. Am. Ceram. Soc., **19**, 202 (1936).
85. E. E. Bray, N. Gingrich, J. chem. Phys., **11**, 351 (1943).
86. R. Harris, R. Wood, H. Ritter, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3151 (1951).
87. R. Wood, H. Ritter, Там же, **74**, 1760 (1952).
88. R. Wood, H. Ritter, Там же, **74**, 1763 (1952).
89. Л. Даркен, Р. Гурри, Физическая химия металлов, ИЛ, М., 1957.
90. J. K. Lark-Horovitz, E. Miller, Phys. Rev., **49**, 418 (1936).
91. E. Miller, J. K. Lark-Horovitz, Там же, **51**, 61 (1937).
92. А. В. Романова, Сб. работ ин-та металлофизики АН УССР, **8**, 170 (1957).
93. А. В. Романова, Там же, **10**, 144 (1959).
94. В. И. Данилов, С. Я. Красницкий, ДАН, **101**, 661 (1955).
95. В. И. Данилов, Строение и кристаллизация жидкости, Изд. АН УССР, Киев, 1956, стр. 214.
96. J. Zarzycky, C. r., **244**, 758 (1957).
97. J. Zarzycky, Там же, **241**, 480 (1955).
98. J. Zarzycky, J. phys. radium (phys. appl.), **18**, 66 A (1957).
99. J. Zarzycky, Там же, **17**, 44 A (1956).
100. J. Zarzycky, Там же, **19**, 13 A (1958).
101. J. Zarzycky, in Non-Crystalline Solids, Trans. Confer. Alfred, **1958**, 117.
102. H. Levy, P. Agron, M. Bredig, M. Danford, Ann. N. Y. Acad. Sci., **79**, 762 (1960).
103. M. Danford, P. Agron, M. Bredig, H. Levy, Acta Cryst., **10**, 829 (1957).
104. P. Agron, M. Danford, M. Bredig, H. Levy, P. Sharrah, Там же, **10**, 739 (1957).
105. K. Furukawa, Sci. Repts, Res. Inst. Tohoku Univ., **12A**, 150 (1960).
106. K. Furukawa, Disc. Faraday Soc., **32**, 53 (1961).
107. J. Zarzycky, Там же, **32**, 38 (1961).
108. А. И. Беляев, Изв. ВУЗов, Цветн. металлургия, **1960**, № 6, 46.

109. T. Rowland, J. Bromberg, J. chem. phys., **29**, 626 (1958).
110. F. Jaeger, Z. anorg. allgem. Chem., **100**, 61 (1917).
111. F. Jaeger, Там же, **101**, 1 (1917).
112. W. Klemm, Там же, **152**, 235 (1926).
113. W. Klemm, W. Tilk, Там же, **207**, 161 (1932).
114. K. Arndt, W. Löwenstein, Ztschr. Elektrochem., **15**, 789 (1909).
115. K. Arndt, A. Gessler, Там же, **14**, 665 (1908).
116. E. Brunner, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **38**, 350 (1904).
117. C. Sandonini, Gazz. chim. ital., **30**, 289 (1920).
118. A. Aten, Ztschr. phys. Chem., **66**, 641 (1909).
119. E. Pridaux, J. chem. Soc., **97**, 2032 (1910).
120. J. S. Yaffe, E. R. van Artsdalen, J. phys. Chem., **60**, 1125 (1956).
121. Г. В. Воробьев, С. Ф. Пальгуйев, С. В. Карпачев, Тр. Ин-та электрохимии, Урал. филиал АН СССР, 1961, вып. 2, 115.
122. G. Janz, M. Lorenz, J. Elektrochem. Soc., **108**, 1052 (1961).
123. В. П. Машовец, З. Ф. Лундина, Тр. НИИ Салюминия, **10**, 5 (1935).
124. Х. Л. Стрелец, О. Г. Десятников, Тр. ВАМИ (Всесоюз. алюмин. магн. ин-та), **39**, 401 (1957).
125. В. П. Барзаковский, Сб. работ по электрохимии расплавленных солей, ОНТИ, М.—Л., 1940.
126. J. S. Peak, M. Bothwell, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2653 (1954).
127. A. Kirschenbaum, J. Cahill, C. Stokes, J. Inorg. Nucl. Chem., **15**, 297 (1960).
128. В. Д. Поляков, Изв. СФХА, **26**, 191 (1955).
129. N. Boardman, F. Dorman, E. Heymann, J. phys. Chem., **53**, 375 (1949).
130. R. Spooner, F. E. W. Wetmore, Canad. J. Chem., **29**, 777 (1951).
131. H. Bloom, J. Knaggs, J. Molloy, D. Welch, Trans. Faraday Soc., **49**, 1458 (1953).
132. F. Duke, R. Fleming, J. Electrochem. Soc., **105**, 412 (1958).
133. С. И. Скляренко, И. Э. Краузе, ЖФХ, **13**, 1315 (1939).
134. J. Murgulescu, S. Zuca, Rev. Chim. Acad. RPR, **6**, 227 (1959).
135. F. Duke, R. Fleming, J. Electrochem. Soc., **104**, 251 (1957).
136. J. O'M. Bockris, N. E. Richards, Proc. Roy. Soc., **A241**, 44 (1957).
137. H. Bloom, J. O'M. Bockris, G. Brauner, Brit. J. Appl. Phys., **6**, 387 (1951).
138. H. Bloom, J. O'M. Bockris, J. phys. Chem., **61**, 515 (1957).
139. R. Higgs, T. Litowitz, J. Acoust. Soc. Amer., **32**, 1108 (1960).
140. J. Marchessault, T. Litowitz, Там же, **34**, 616 (1962).
141. M. Blanc, С. г., **254**, 2532 (1962).
142. P. Radmini, R. Ramachandra, Nature, **191**, 694 (1961).
143. Л. Л. Кунин, Поверхностные явления в металлах, Металлургиздат, М., 1955.
144. H. Adler, R. Lorenz, Z. anorg. allgem. Chem., **173**, 324 (1928).
145. H. Bloom, F. Davis, D. James, Trans. Faraday Soc., **56**, 1179 (1960).
146. В. Г. Живов, Тр. ВАМИ, **14**, 37 (1937).
147. О. Г. Десятников, ЖПХ, **29**, 870 (1956).
148. О. Г. Десятников, Тр. ВАМИ, **39**, 452 (1957).
149. В. П. Барзаковский, ЖПХ, **13**, 1117 (1940).
150. В. П. Барзаковский, Изв. АН СССР, ОХН, 1940, 825.
151. В. К. Семенченко, Л. П. Шихобалова, ЖФХ, **21**, 612, 707 (1947).
152. В. К. Семенченко, Л. П. Шихобалова, Там же, **21**, 1387 (1947).
153. N. Boardman, A. Palmer, E. Heymann, Trans. Faraday Soc., **51**, 277 (1955).
154. R. Ellis, J. Smith, E. Baker, J. phys. Chem., **62**, 766 (1958).
155. R. Ellis, J. Smith, W. Wilcox, E. Crook, Там же, **65**, 1186 (1961).
156. J. Peak, M. Bothwell, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2650 (1954).
157. Х. Л. Стрелец, О. Г. Десятников, ЖПХ, **28**, 35 (1955).
158. J. Dahl, F. Duke, J. phys. Chem., **62**, 1142 (1958).
159. C. Addison, J. Coldrey, J. chem. Soc., **1961**, 468.
160. С. Д. Громаков, Уч. зап. Казан. ун-та им. В. И. Ленина, Химия, **115**, 93 (1955).
161. J. Dahl, F. Duke, J. phys. Chem., **59**, 277 (1955).
162. В. К. Семенченко, Поверхностные явления в металлах и сплавах, Гостехиздат, М., 1957.
163. Н. К. Воскресенская, И. Д. Соколова, Е. Л. Кривовязов, Сб. Физическая химия расплав. солей и шлаков, **1962**, 152.
164. О. А. Осипов, ДАН, **102**, 1171 (1955).
165. А. И. Бачинский, Изв. Ин-та биол. физики при Наркомздраве СССР, **16**, 435 (1962).
166. О. Кубашевский, Э. Эванс, Термохимия в металлургии, ИЛ, М., 1954.
167. B. Chu, J. Egan, Ann. N. Y. Acad. Sci., **79**, 908 (1960).

168. L. Topol, S. Mayer, L. Ransom, J. phys. Chem., **64**, 862 (1960).
169. M. Bizouard, F. Pauty, C. r., **252**, 514 (1961).
170. T. E. Pochapsky, J. Chem. Phys., **21**, 1539 (1953).
171. Physical Methods of Organic Chemistry, 1, Ed. Weissberger, London, 1949.
172. L. Brewer, in Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials, N. Y., 1950.
173. K. Kelley, Bull. U. S. Bur. Mines, 1935, № 383.
174. H. Bloom, J. O'M. Bockris, N. Richards, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2044 (1958).
175. J. Barton, H. Bloom, J. phys. Chem., **60**, 1413 (1956).
176. A. Darnell, F. Keneshea, Там же, **62**, 1143 (1958).
177. Л. Паулинг, Природа химической связи, Госхимиздат, М.—Л., 1947.
178. Д. Стэлл, Таблицы давления паров индивидуальных веществ, ИЛ, М., 1949.
179. J. Barton, H. Bloom, J. phys. Chem., **63**, 1785 (1959).
180. R. Miller, P. Kush, J. Chem. Phys., **25**, 865 (1956).
181. P. Kush, Там же, **21**, 1424 (1953).
182. L. Brewer, J. Kane, J. phys. Chem., **59**, 105 (1955).
183. T. Milne, H. Klein, J. Chem. Phys., **33**, 1628 (1960).
184. J. Berkowitz, W. Chupka, Там же, **29**, 653 (1958).
185. L. Friedman, Там же, **23**, 477 (1955).
186. R. Schoonmaker, R. Porter, Там же, **29**, 116 (1958).
187. L. Brewer, N. Loigren, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3038 (1950).
188. А. В. Гусаров, Л. Н. Горохов, Вестн. МГУ, Химия, 1962, № 5, 14.
189. K. Jellinek, G. Rosner, Ztschr. phys. Chem., **A143**, 51 (1929).
190. H. Hintz, K. Jellinek, Ztschr. Elektrochem., **42**, 187 (1936).
191. А. Н. Несмеянов, Давление паров химических элементов, Изд. АН СССР, М., 1961.
192. H. Bloom, B. Welch, J. phys. Chem., **62**, 1594 (1958).
193. H. von Wartenberg, P. Albrecht, Ztschr. Elektrochem., **27**, 162 (1921).
194. H. von Wartenberg, H. Scholtz, Там же, **27**, 568 (1921).
195. H. von Wartenberg, O. Bosse, Там же, **28**, 384 (1922).
196. Д. Н. Тарасенков, А. Н. Григорович, А. Б. Богословский, ЖОХ, **5**, 924 (1935).
197. Д. Н. Тарасенков, П. Кожмяков, Там же, **5**, 830 (1935).
198. H. Schafer, L. Bayer, G. Breil, K. Erzel, K. Krehl, Z. anorg. allgem. Chem., **278**, 300 (1955).
199. E. Dewing, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2639 (1955).
200. K. Sense, R. Stone, J. phys. Chem., **61**, 337, 384 (1957).
201. R. McLaren, N. Gregory, Там же, **59**, 184 (1955).
202. T. Dunne, N. Gregory, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1526 (1958).
203. A. Paiko, A. Ryon, D. Kush, J. phys. Chem., **62**, 319 (1958).
204. Л. А. Алексеев, А. А. Цветаев, ЖФХ, **35**, 2130 (1961).
205. Б. Ф. Марков, Сб. Работы по химии р-ров и комплекс. соедин. АН УССР, Киев, 1959, вып. 2, 216.
206. S. Sternberg, M. Letitia, Rev. chim. RPR, **5**, 281 (1960).
207. R. Fichte, Die thermodynamische Eigenschaften der Metallchloride, В., 1953.
208. K. Kelley, Bull. U. S. Bur. Mines, 1949, № 476.
209. A. Dworkin, M. Bredig, J. phys. Chem., **64**, 269 (1960).
210. L. Topol, L. Ransom, Там же, **64**, 1339 (1960).
211. M. Blanc, Ann. phys., **1960**, 615.
212. M. Blanc, C. r., **246**, 570 (1958).
213. G. Petit, C. Bourlange, Там же, **245**, 1788 (1957).
214. L. Topol, L. Ransom, J. phys. Chem., **65**, 2267 (1961).
215. В. А. Соколов, К. Е. Шмидт, Изв. СФХА, **27**, 217 (1956).
216. A. Kutzelnig, Monatsheft. Chem., **89**, 459 (1958).
217. Е. Г. Швидковский, Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов, Гостехиздат, М., 1955.
218. А. Г. Стромберг, ЖФХ, **13**, 437 (1938).
219. R. Lorenz, H. Kalmus, Ztschr. phys. Chem., **59**, 17 (1907).
220. R. S. Dantuma, Ztschr. anorg. Chem., **175**, 1 (1928).
221. С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакции, ИЛ, М.—Л., 1948.
222. E. N. da C. Andrade, Phil. Mag., (7), **17**, 497, 698 (1934).
223. J. de Guzman, Anal. soc. espan. fis. y. quim., **9**, 353 (1913).
224. J. Li, P. Chang, J. Chem. Phys., **23**, 518 (1955).
225. Г. М. Панченков, Теория вязкости жидкостей, Гостоптехиздат, М.—Л., 1947.
226. Г. М. Панченков, ЖФХ, **24**, 1390 (1950).
227. J. Murgulescu, S. Zuca, Ztschr. phys. Chem., **218**, 379 (1961).
228. E. Fawcitt, J. Chem. Soc., **93**, 1299 (1908).
229. R. Lorenz, Ztschr. phys. Chem., **79**, 63 (1912).

230. R. Lorenz, A. Hochberg, *Ztschr. anorg. Chem.*, **94**, 317 (1916).
231. B. Harrar, E. Heymann, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 259, 268 (1955).
232. H. Harrar, H. Bloom, E. Heymann, *Proc. Roy. Soc.*, **A226**, 423 (1954).
233. В. М. Беренблит, *Тр. ВАМИ*, **14**, 25 (1937).
234. W. Davis, S. Rogers, A. Ubbelohde, *Proc. Roy. Soc.*, **A220**, 14 (1953).
235. A. Ward, *Trans. Faraday Soc.*, **43**, 88 (1937).
236. А. И. Бачинский, *Ztschr. phys. Chem.*, **84**, 643 (1913).
237. М. П. Волярович, *Изв. АН СССР, отд. мат. и ест. наук*, **1933**, 1431.
238. J. O'M. Bockris, G. Hooper, *Disc. Faraday Soc.*, **32**, 218 (1961).
239. A. Borucka, J. O'M. Bockris, J. Kitchener, *Proc. Roy. Soc.*, **A241**, 554 (1957).
240. J. Kitchener, J. O'M. Bockris, A. Borucka, *J. Chem. Phys.*, **24**, 1282 (1956).
241. G. Perkins, R. Escue, J. Lamb, J. Wimberley, *J. phys. Chem.*, **64**, 1792 (1960).
242. G. Perkins, R. Escue, J. Lamb, J. Tidwell, *Там же*, **64**, 495 (1960).
243. L. Wallin, A. Lunden, *Naturforsch.*, **14a**, 262 (1959).
244. E. Berne, A. Klemm, *Там же*, **8a**, 400 (1953).
245. E. van Artsdalen, D. Brown, A. Dworkin, F. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 1772 (1956).
246. A. Dworkin, R. Escue, E. van Artsdalen, *J. phys. Chem.*, **64**, 872 (1960).
247. J. Djordjevic, G. Hills, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 269 (1960).
248. L. Yang, *J. Chem. Phys.*, **27**, 601 (1957).
249. Г. М. Панченков, *ДАН*, **118**, 755 (1958).
250. M. Cohen, D. Turnbull, *J. Chem. Phys.*, **31**, 1164 (1959).
251. A. Lunden, *Chalmers tekn. högskol. handl.*, **241**, 14 (1961).
252. В. И. Мешков, *Изв. ВУЗ'ов, черн. металлург.*, **1960**, № 11, 38.
253. R. Lorenz, *Die Elektrolyse geschmolzener Salze*, Halle, 1905.
254. F. Jaeger, B. Карта, *Ztschr. anorg. Chem.*, **113**, 27 (1920).
255. H. Goodwin, R. Mailey, *Phys. Rev.*, **25**, 469 (1907).
256. K. Arndt, *Ztschr. Elektrochem.*, **12**, 337 (1906).
257. K. Arndt, A. Gessler, *Там же*, **14**, 662 (1908).
258. W. Biltz, W. Klemm, *Ztschr. anorg. Chem.*, **152**, 267 (1926).
259. P. Drossbach, *Elektrochemie geschmolzener Salze*, Berlin, 1938.
260. М. Ф. Лангратов, О. Ф. Моисеев, *ЖФХ*, **34**, 367 (1960).
261. J. Edwards, C. Taylor, A. Russel, L. Maranwill, *J. Electrochem. Soc.*, **99**, 527 (1952).
262. А. А. Щербаков, Б. Ф. Марков, *ЖФХ*, **13**, 621 (1939).
263. B. Archer, R. Hudson, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 3259.
264. J. Daly, C. Smith, *Там же*, **1953**, 27.
265. D. Ives, J. Pryor, *Там же*, **1955**, 2104.
266. J. Edwards, C. Taylor, A. Russel, *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 508 (1953).
267. R. Winand, *Electrochim. Acta*, **3**, 106 (1960).
268. M. Bizouard, *Ann. Phys.*, **6**, 851 (1961).
269. В. П. Барзаковский, *Тр. I конф. по неводн. р-рам*, **1935**, 153.
270. К. П. Баташов, *Металлург*, **10**, № 7, 100 (1935).
271. А. И. Бергман, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1940**, 727.
272. В. И. Избеков, *Тр. I конф. по неводн. р-рам*, **1935**, 142.
273. S. Sisido, *J. Chem. Soc. Japan*, **62**, 304, 381, 592 (1941).
274. С. Карпачев, А. Стромберг, В. Подчайнова, *ЖОХ*, **5**, 1517 (1935).
275. С. Карпачев, А. Стромберг, *ЖФХ*, **11**, 852 (1938).
276. E. Lee, E. Pearson, *Trans. Electrochem. Soc.*, **88**, 171 (1945).
277. W. Frank, L. Foster, *J. phys. Chem.*, **64**, 310 (1960).
278. E. W. Yim, M. Feinleib, *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 626 (1957).
279. J. O'M. Bockris, E. Crook, H. Bloom, N. Richards, *Proc. Roy. Soc.*, **A255**, 558 (1960).
280. S. Stary, J. Clark, *J. Metals*, **9**, 1449 (1957).
281. Ю. К. Делимарский, И. Н. Шейко, В. Г. Фещенко, *ЖФХ*, **29**, 1499 (1955).
282. В. А. Кочинашвили, В. П. Барзаковский, *ЖПХ*, **30**, 1757 (1957).
283. С. Карпачев, А. Стромберг, О. Полторацкая, *ЖОХ*, **5**, 189 (1935).
284. H. Bloom, E. Heymann, *Proc. Roy. Soc.*, **A188**, 392 (1947).
285. K. Sakai, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec.*, **75**, 182 (1954).
286. F. Duke, R. Fleming, *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 51 (1957).
287. И. А. Беляев, К. Е. Мионов, *ЖОХ*, **21**, 1484 (1952).
288. И. А. Беляев, К. Е. Мионов, *Там же*, **22**, 1529, 1734 (1952).
289. F. Duke, R. Fleming, *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 412 (1958).
290. Y. Doucet, M. Bizouard, *Bull. soc. chim. France*, **1959**, 1570.
291. H. Cowen, H. Axon, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 242 (1956).

292. В. Д. Поляков, Изв. СФХА, **26**, 147 (1955).
293. F. Kohlrausch, Ztschr. Elektrochem., **8**, 288, 626 (1902).
294. R. Martin, J. Chem. Soc., **1954**, 3246.
295. P. Walden, Ztschr. phys. Chem., **157**, 389 (1931).
296. T. Erdey-Gruz, Там же, **178**, 138 (1937).
297. M. Abraham, J. Brenet, С. г., **251**, 2921 (1960).
298. К. С. Евстропьев, ЖФХ, **6**, 454 (1935).
299. F. A. Pugsley, F. S. W. Wetmore, Canad. J. Chem., **32**, 839 (1954).
300. Я. И. Френкель, Acta physicochimica URSS, **6**, 339 (1937).
301. А. В. Измайлов, ЖФХ, **30**, 2599 (1956).
302. W. Biltz, Ztschr. anorg. Chem., **133**, 306 (1924).
303. K. Schwarz, Ztschr. Elektrochem., **45**, 740 (1939).
304. B. Sundheim, J. phys. Chem., **60**, 1381 (1956).
305. W. Jost, Diffusion in Solids, Liquids and Gases; New York, 1952.
306. T. Forland, J. Krogh-Moe, J. phys. Chem., **61**, 511 (1957).
307. T. Book, Acta chem. Scand., **8**, 2 (1954).
308. B. F. William, L. M. Foster, J. phys. Chem., **61**, 1531 (1957).
309. R. Laity, F. Duke, J. Electrochem. Soc., **105**, 97 (1958).
310. А. Есин, Г. А. Тетерин, И. Н. Захаров, ЖФХ, **23**, 1887 (1959).
311. B. Sundheim, G. Harrington, J. phys. Chem., **62**, 1954 (1958).
312. R. Laity, Ann. N. Y. Acad. Sci., **79**, 997 (1960).
313. M. F. R. Mulcahy, E. Heymann, J. phys. coll. Chem., **47**, 485 (1943).
314. F. Duke, B. Owens, J. Electrochem. Soc., **105**, 548 (1958).
315. F. Duke, R. Laity, J. phys. Chem., **59**, 549 (1955).
316. Б. Ф. Марков, Ю. К. Делимарский Укр. хим. ж., **19**, 255 (1953).
317. G. Wirths, Ztschr. Elektrochem., **43**, 486 (1937).
318. С. Карпачев, С. Пальгуйев, ЖФХ, **23**, 942 (1949).
319. Ю. К. Делимарский, П. П. Туров, Е. Б. Гитман, Укр. хим. ж., **21**, 314 (1955).
320. F. Duke, R. Laity, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4046 (1954).
321. H. Bloom, N. Doui, J. Phys. Chem., **60**, 620 (1956).
322. F. Duke, J. Cook, Там же, **62**, 1593 (1958).
323. F. Duke, A. Bowmann, J. Electrochem. Soc., **106**, 626 (1959).
324. R. Laity, F. Duke, Там же, **105**, 97 (1958).
325. I. G. Murgulescu, L. Maria, Studii si cercetari chim. RPR, **8**, 375 (1960).
326. I. G. Murgulescu, D. Toror, Ztschr. phys. Chem., **219**, 134 (1962).
327. I. G. Murgulescu, D. Toror, Там же, **221**, 39 (1962).
328. A. Lunden, J. Electrochem. Soc., **109**, 260 (1962).
329. F. Duke, A. Bowmann, E. Wolf, H. Garfinkel, Ann. N. Y. Acad. Sci., **79**, 1023 (1960).
330. H. Bloom, D. James, J. phys. Chem., **63**, 756 (1959).
331. A. Klemm, H. Hintenberg er, W. Selman, Z. Naturforsch., **3a**, 172, 622 (1948).
332. A. Klemm, E. Lindholm, A. Lunden, Там же, **7a**, 560 (1952).
333. A. Klemm, Там же, **8a**, 397 (1953).
334. A. Lunden, C. Rentersward, Там же, **10a**, 279 (1955).
335. A. Lunden, G. Horlitz, R. Signer, Там же, **11a**, 280 (1956).
336. A. Cameron, W. Hertzog, A. Lunden, Там же, **11a**, 203 (1956).
337. M. Lorenz, G. Janz, J. phys. Chem., **61**, 1682 (1957).
338. W. R. Gambill, Chem. Engng., **66**, 129 (1959).
339. A. G. Turnbull, Austral. J. Appl. Sci., **12**, 324 (1961).
340. Н. Б. Варграфтик, Изв. ВТИ, **1952**, № 9, 28.
341. G. von Hevesy, Ztschr. phys. Chem., **101**, 337 (1922).
342. A. R. Ubbelohde, Trans. Faraday Soc., **52**, 882 (1956).
343. S. E. Rogers, Там же, **52**, 884 (1956).
344. S. E. Rogers, A. Ubbelohde, Там же, **46**, 1051 (1950).
345. В. Е. Гачковский, П. Г. Стрелков, ЖЭТФ, **7**, 549 (1937).
346. A. R. Ubbelohde, Chem. Industry, **1961**, № 7, 186.
347. G. Landon, A. Ubbelohde, Trans. Faraday Soc., **52**, 647 (1956).
348. H. Schinke, F. Sauerwald, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **287**, 313 (1956).
349. E. Vogel, H. Schinke, F. Sauerwald, Там же, **284**, 131 (1956).
350. A. Eucken, E. Dannohl, Ztschr. Elektrochem., **40**, 814 (1934).
351. J. O'M. Bockris, A. Pilla, J. Barton, J. phys. Chem., **64**, 507 (1960).
352. J. W. Johnson, P. Agron, M. Breding, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2734 (1955).
353. П. Г. Стрелков, Nature, **139**, 803 (1937).
354. А. К. Вальтер, П. Г. Стрелков, В. Ф. Гачковский, ЖЭТФ, **7**, 526 (1937).
355. W. Klemm, Ztschr. Elektrochem., **34**, 523 (1928).
356. S. K. Joshi, S. S. Mitra, Ztschr. phys. Chem. N. F., **29**, 95 (1961).
357. А. Е. Луцкий, ЖФХ, **30**, 487 (1956).

358. С. Глестон, Теоретическая химия, ИЛ, М., 1950.
359. J. H. Hildebrand, R. L. Scott, The Solubility of Nonelectrolytes, N. Y., 1955.
360. J. Hildebrand, J. Chem. Phys., **31**, 1423 (1959).
361. J. Hildebrand, Disc. Faraday Soc., **15**, 9 (1953).
362. A. Bondi, J. phys. Chem., **58**, 929 (1954).
363. F. Lindemann, Phys. Ztschr., **11**, 609 (1910).
364. E. Grüneisen, Ann. d. Phys., (4), **39**, 257 (1912).
365. W. Braunbeck, Ztschr. Phys., **38**, 549 (1926).
366. N. Raschevsky, Там же, **40**, 214 (1927).
367. M. Born, J. Chem. Phys., **7**, 591 (1939).
368. M. Born, Proc. Cambr. phil. Soc., **39**, 100 (1943).
369. J. H. C. Thompson, Phil. Mag., **44**, 131 (1953).
370. R. Fürth, Proc. Roy. Soc., **A180**, 285 (1942).
371. R. Fürth, Там же, **A183**, 97 (1944).
372. R. Fürth, Proc. Cambr. phil. Soc., **37**, 34 (1941).
373. R. Fürth, Phil. Mag., **40**, 1227 (1949).
374. J. Mackenzie, N. Mott, Proc. phys. Soc., **63A**, 411 (1950).
375. N. F. Mott, Nature, **145**, 801 (1940).
376. В. Л. Патрушев, ЖЭТФ, **8**, 1221 (1938).
377. С. Е. Бреслер, Acta physicochim. URSS, **10**, 491 (1939).
378. W. H. Bragg, E. Williams, Proc. Roy. Soc., **A145**, 699 (1934).
379. H. Bethe, Там же, **A150**, 552 (1935).
380. О. Я. Самойлов, ЖФХ, **20**, 1411 (1946).
381. О. Я. Самойлов, Там же, **30**, 241 (1956).
382. О. Я. Самойлов, ДАН, **83**, 447 (1952).
383. J. Hirschfelder, D. Stevenson, H. Eyring, J. Chem. Phys., **5**, 897 (1937).
384. J. E. Lennard-Jones, A. Devonshire, Proc. Roy. Soc., **A169**, 317 (1939).
385. O. K. Rice, J. Chem. Phys., **6**, 476 (1938).
386. J. Kirkwood, Там же, **7**, 919 (1939).
387. Л. А. Ротт, Физ. тв. тела, **4**, 577 (1962).
388. Г. М. Бартнев, ЖЭТФ, **20**, 218 (1950).
389. И. П. Базаров, ДАН, **135**, 1351 (1960).
390. T. Kurosawa, J. Phys. Soc. Japan, **12**, 338 (1957).
391. С. В. Карпачев, Э. М. Карасик, ЖФХ, **34**, 1072 (1960).
392. R. Fürth, Sci. Progr., **37**, 202 (1949).
393. R. Fürth, Proc. Cambr. phil. Soc., **37**, 252 (1941).
394. J. Altar, J. Chem. Phys., **5**, 577 (1937).
395. K. Furukawa, Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ., **12A**, 368 (1960).
396. G. W. Stewart, J. Chem. Phys., **7**, 869 (1939).
397. H. Eyring, T. Ree, N. Hirai, Proc. Nat. Acad. Sci., **44**, 683 (1958).
398. E. Fuller, T. Ree, H. Eyring, Там же, **45**, 1594 (1959).
399. C. M. Carlson, H. Eyring, T. Ree, Там же, **46**, 333 (1960).
400. C. E. Blomgren, Ann. N. Y. Acad. Sci., **79**, 782 (1960).
401. H. Eyring, J. Hirschfelder, J. phys. Chem., **41**, 249 (1937).
402. D. McQuarrie, Там же, **66**, 1508 (1962).
403. J. Kirkwood, E. Monroe, J. Chem. Phys., **9**, 514 (1941).
404. J. Kirkwood, E. Boggs, Там же, **10**, 394 (1942).
405. Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, Гостехиздат, М., 1946.
406. M. Born, H. Green, Proc. Roy. Soc., **A188**, 10 (1946).
407. M. Born, H. Green, Там же, **A189**, 455 (1947).
408. И. Э. Фишер, Статистическая теория жидкостей, Физматгиз, М., 1961.
409. А. Е. Глауберман, ДАН, **78**, 883 (1951).
410. А. Е. Глауберман, И. Р. Юхновский, ЖЭТФ, **22**, 562, 572 (1952).
411. Е. А. Стрельцова, Там же, **26**, 173 (1954).
412. W. Oldekor, Ztschr. Phys., **140**, 181 (1955).
413. P. Stillinger, J. Kirkwood, P. Woitowicz, J. Chem. Phys., **32**, 1837 (1960).
414. F. Stillinger, Там же, **35**, 1581 (1961).
415. H. Reiss, H. L. Frish, J. Leibowitz, Там же, **31**, 369 (1959).
416. H. Reiss, H. Frish, E. Hefand, Там же, **32**, 119 (1960).
417. H. Reiss, S. Mayer, Там же, **34**, 2001 (1961).
418. H. Reiss, S. Mayer, J. Katz, Там же, **35**, 820 (1961).
419. S. A. Rice, Trans. Faraday Soc., **58**, 499 (1962).
420. J. D. Mackenzie, W. Murphy, J. Chem. Phys., **33**, 366 (1960).
421. G. Janz, J. McIntire, Ann. N. Y. Acad. Sci., **79**, 790 (1960).