

УДК 542.65

ВЫСАЛИВАНИЕ И ВСАЛИВАНИЕ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

В. Ф. Сергеева

Проблема влияния электролитов на растворимость неэлектролитов имеет большое теоретическое и практическое значение.

В многочисленных работах¹⁻⁵⁷ было показано, что электролиты могут уменьшать и увеличивать растворимость нейтральных веществ в воде. Это явление получило соответственно название высаливания и всаливания.

Процессы, связанные с высаливанием, находят широкое применение при производстве красителей, аминов, мыл и т. п. Особенно большое значение в настоящее время приобретает применение высаливателей при экстракции⁵⁸⁻⁷⁴. С другой стороны, и вещества, увеличивающие растворимость неэлектролитов в воде (гидротропные растворители), начинают находить применение в промышленной практике.

Маккей⁷⁵ указывает на применение щелочных и щелочноземельных алкилсульфонатов при производстве бумаги и на возможность замены органических растворителей растворами гидротропных солей при электролизе органических веществ. Известно, что присутствие в системе второй фазы уменьшает скорость многих органических реакций. Применяя гидротропные соли, можно сделать систему томогенной и тем самым увеличить скорость процесса. Кроме того, соли оказывают влияние на характер течения реакции⁷⁶⁻⁷⁹.

Поведение солей в водных растворах неэлектролитов представляет собой сложное явление в связи с тем, что в системе вода — электролит — неэлектролит имеют место различные взаимодействия: вода — электролит, вода — неэлектролит, электролит — неэлектролит.

Систематическое изучение действия солей на растворимость нейтральных веществ в воде выявило ряд закономерностей, которые в дальнейшем послужили основанием для создания теорий высаливания и всаливания. Изучение влияния одних веществ на растворимость других проводилось различными методами: непосредственным измерением растворимости, определением коэффициентов распределения, определением понижения температуры замерзания и измерением парциальных давлений пара.

Краткое суммирование полученных результатов показывает:

1. В подавляющем большинстве случаев электролиты понижают растворимость неэлектролитов в воде.
2. Чем меньше размеры иона при данном заряде, тем большим высаливающим действием он обладает.
3. Порядок действия солей сохраняется для многих, но не для всех неэлектролитов.
4. Увеличение радиуса иона (катиона или аниона) приводит к уменьшению высаливания и переходу во всаливание.

5. Константа высаливания вычисляется из уравнения И. М. Сеченова:

$$\lg \frac{S_0}{S} = K_S C_S \quad (1)$$

где S_0 и S — растворимость неэлектролита в воде и в водном растворе соли; C_S — концентрация соли; K_S — константа высаливания.

6. Наблюдается пропорциональность между изменением логарифма коэффициента активности неэлектролита и концентрацией соли, выраженной в молях или эквивалентах на литр.

ТАБЛИЦА 1

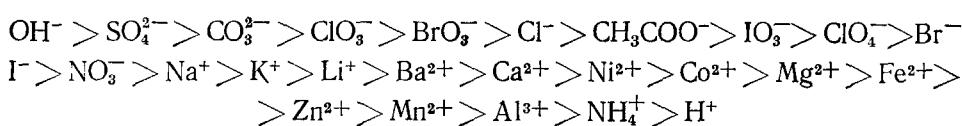
Коэффициент активности и $\lg f_s / \mu_p$ в растворах различной ионной силы⁶

μ_p	f_s	$\lg f_s / \mu_p$
0,04982	1,007	0,453
0,02502	1,010	0,473
0,03320	1,014	0,482
0,05010	1,023	0,497
0,1002	1,045	0,519
0,2009	1,092	0,590
0,3356	1,154	0,685
0,5022	1,231	0,780

Уравнение Сеченова подвергалось многократной проверке⁸⁰⁻⁸⁴ и, несмотря на то, что константа в уравнении изменяется с концентрацией электролита, особенно при высоких значениях концентрации, уравнение и до настоящего момента находит широкое применение для оценки действия различных солей.

Рендалл и Фалей⁵⁻⁷ предложили в качестве меры солевого эффекта брать частное от деления логарифма коэффициента активности неэлектролита на ионную силу раствора $\lg f_s / \mu_p$ (где μ_p — ионная сила). Эта величина, по их мнению, имеет то преимущество, что валентности ионов не играют роли, и $\lg f_s / \mu_p$ сохраняет постоянное значение в растворах с различной ионной силой. В качестве иллюстрации мы приводим данные из работы Рендалл и Фалей для бензойной кислоты в растворах хлористого натрия при 25°.

Рендалл и Фалей дают следующий ряд действия ионов:



Этот порядок приблизительно сохраняется для многих неэлектролитов, но исследования влияния 0,5 M раствора NaCl на растворимость различных веществ в воде при 30° показали, что высаливающее действие зависит и от природы неэлектролита (табл. 2).

ТАБЛИЦА 2
Влияние 0,5 M раствора NaCl на растворимость различных веществ в воде при 30°⁸⁵

Вещество	% высаливания	$\mu \cdot 10^{18}$	Вещество	% высаливания	$\mu \cdot 10^{18}$
<i>p</i> -Нитроанилин	3,0	7,1	Метилениодид	11,6	1,1
<i>m</i> -Динитробензол	3,0	3,8	<i>n</i> -Пропилбромид	11,9	1,9
Нитробензол	3,1	4,0	<i>n</i> -Бутилбромид	12,3	1,9
Монобромбензол	4,1	1,50	<i>n</i> -Пропилиодид	13,2	1,7
Монохлорбензол	5,6	1,56	Этилиодид	13,5	1,7
Бромоформ	8,2	1,0	Этиленбромид	13,7	1,0
Метиленбромид	9,1	1,4	CCl_4	16,7	0
Хлороформ	9,7	1,2	Бензол	19,1	0
Этиленхлорид	11,3	1,8	Толуол	24,3	0

Из данных табл. 2 трудно установить связь между полярностью неэлектролита и высаливающим эффектом данного электролита. Хотя процент высаливания наибольший для веществ, не обладающих дипольным моментом, но он также высок у этилиодида с $\mu=1,7$ и мал у монохлорбензола $\mu=1,56$.

Можно еще рассмотреть данные Макдевит и Лонга⁴, приведенные в табл. 3, где сопоставляются величины дипольных моментов и константы высаливания органических веществ (электролит — хлористый калий).

ТАБЛИЦА 3

Дипольный момент и константа высаливания⁴

	μ	K_s		μ	K_s
р-Нитроанилин	6,5	0,049	Бензойная кислота	1,7	0,144
р-Нитрофенол	5,0	0,050	Фенол	1,6	0,133
т-Нитроанилин	4,7	0,077	Анилин	1,5	0,130
Нитробензол	4,0	0,166	р-Фенилендиамин	1,5	0,018
Салициловая кислота	2,6	0,126	Бензол	0	0,166

Сравнение изменения константы высаливания с величиной дипольного момента показывает отсутствие достаточного параллелизма между этими величинами. Так, нитробензол и бензол, сильно отличающиеся по своим полярным свойствам, имеют одинаковые значения констант, но если исключить нитробензол и *р*-фенилендиамин, то увеличение дипольного момента влечет за собой уменьшение константы высаливания. Константы высаливания K_s , приведенные в таблицах, если нет указаний на концентрацию соли, относятся к бесконечному разбавлению и вычислены по тангенсу угла наклона прямой, выражающей зависимость $\lg f_s$ от концентрации соли.

Интересные наблюдения были сделаны Линдерстром-Ланг⁸⁶ по влиянию замещенных хлористого аммония на растворимость хинона и гидрохинона в воде.

Растворимость гидрохинона увеличивается и константа всаливания меняется с изменением размера катиона, в то время как хинон высаливается всеми этими солями, и константа высаливания невелика и постоянна.

МакДевит и Лонг⁸⁷ обратили внимание на разницу в действии солей на кислые и основные неэлектролиты. Если неэлектролит имеет основной характер, то наблюдается чувствительность к заряду аниона и всаливание солями лития. Высаливание слабых кислот увеличивается с зарядом катиона, и наблюдается нормальный порядок действия катионов, т. е. соли лития высаливают сильнее солей натрия. Различие в действии солей на неэлектролиты кислого и основного характера связано, по мнению авторов, с ориентацией молекул воды в гидратной сфере иона. Молекулы воды, гидратируя катион, ориентированы таким образом, что протоны находятся снаружи, и к ним притягиваются молекулы неэлектролита основного характера и отталкиваются — кислого. При изучении явления высаливания многие авторы отмечают, что с увеличением размеров ионов высаливающее действие уменьшается и наблюдается переход к всаливанию⁸⁸⁻⁹⁴.

Нейберг⁹⁵ установил, что водные растворы многих солей, как например, бензойной, бензолсульфокислот и их гомологов, обладают способностью переводить в раствор нерастворимые в воде вещества различных классов (углеводороды, алкалоиды, альдегиды, кетоны, нигро-

соединения, белки, жиры и т. д.). Многочисленные опыты показали широкую распространность этого явления, названного гидротропией.

Гидротропные вещества, как правило, имеют солевой характер и содержат в своем составе группы COOMe , SO_3Me , SO_2Me , OSO_3Me . Они могут иметь как цепочечное, так и циклическое строение и одновременно могут содержать галогены, амино-, нитро- и гидроксильные группы.

Нейберг⁹⁵ отмечает специфичность действия гидротропных солей: сульфонаты переводят в раствор белки и алкалоиды, но не эфирные масла, высшие спирты и кетоны. В табл. 4 показан переход от высаливания к всаливанию по мере увеличения размеров ионов в электролите.

ТАБЛИЦА 4

Константы всаливания неэлектролитов
большими ионами при 25° ⁹⁶

Соль	Бензол	Бензойная кислота	Анилин
LiCl	0,148	0,189	0,070
NaCl	0,195	0,182	0,136
$\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_3$	-0,052	-0,218	-0,043
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{Na}$	-0,090	-0,170	-0,062
$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$	-0,070	-0,355	-0,093
$(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$	-0,149	-0,140	-0,185
$(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$	-0,248	-0,360	-0,308

В табл. 4 показан переход от высаливания к всаливанию по мере увеличения размеров ионов в электролите.

Интересные результаты получил Бокрис с сотрудниками при изучении влияния радиуса катиона на растворимость бензойной кислоты в воде⁹⁷. В табл. 5 показано, что по мере роста радиуса катиона всаливающее действие увеличивается.

Лихт и Винер⁹⁸ изучили фазовые равновесия в системе вода — бензойная кислота — натровые соли бензол-, толуол- и ксиол-сульфоновых кислот. Они отмечают, что все соли увеличивают растворимость бензойной кислоты в воде и что гидротропный эффект увеличивается с удлинением алкильной группы, т. е. с увеличением молекулярного веса соли.

Введение атома брома (*p*-бромбензолсульфонат Na) дает такой же результат, как и увеличение алкильной группы. Любопытно, что введение второй сульфогруппы (*t*-бензолдисульфонат Na) уничтожает всаливающее свойство соли по отношению к бензойной кислоте, и наблюдается слабое высаливание. Авторы отмечают, что фазовые диаграммы, полученные ими, не дают указаний на образование химических соединений.

Бут и Эверсон⁹⁹, изучив влияние *o*-, *m*- и *p*-ксиолсульфонатов натрия на растворимость в воде ацетофенона, анилина, бензальдегида, *o*-крезола, циклогексанона и этилового эфира, отмечают, что все три соли в одинаковой мере увеличивают растворимость этих веществ. В другой работе тех же авторов¹⁰⁰ описано действие натриевых солей бензол-, толуол-, ксиол- и цимолсульфоновых кислот на растворимость в воде веществ различной природы. Они установили, что гидротропные соли, увеличивающие растворимость бензойной кислоты, в отношении некоторых неэлектролитов ведут себя совсем иначе. Так, растворимость бензола, четыреххлористого углерода, хлопкового масла и *n*-гексана не увеличивается в растворах этих солей, в то время как растворимость *o*-крезола и циклогексана сильно возрастает.

Ларссон¹⁰¹⁻¹⁰⁴, Кольтгоф и Бош¹⁰⁵ изучили влияние бензоатов натрия и калия на растворимость бензойной кислоты в воде. Казалось

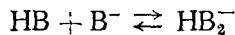
ТАБЛИЦА 5

Влияние алкилзамещенных солей аммония на растворимость бензойной кислоты в воде при 25° ⁹⁷

Соль	<i>K</i>
NH_4I	+0,021
$\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{I}$	-0,256
$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{I}$	-0,633
$\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{I}$	-0,970
$\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{I}$	-1,32

бы, по закону действия масс, соли, имеющие одноименный с кислотой ион, должны уменьшать растворимость бензойной кислоты, но результаты оказались противоположными. Присутствие солей бензойной кислоты в воде приводило к увеличению растворимости кислоты. Аналогичные результаты получены Россом, Моррисоном и Джонстоном¹⁰⁶ при изучении влияния солей миндальной кислоты на растворимость этой кислоты и Озолом и Кильпатрик^{107, 108} для о-хлорбензойной кислоты и соответствующей натровой соли.

Подобное действие солей на растворимость слабых кислот Кольтгоф и Бощ¹⁰⁵ приписывают взаимодействию между ионом соли и молекулой кислоты по схеме:



Одновременно с экспериментальными наблюдениями над всаливанием возникли и попытки объяснить это явление. Некоторые авторы считают, что причиной всаливания является химическое взаимодействие между электролитом и неэлектролитом^{18, 106, 109}, однако Нейберг⁹⁵ предполагает, что эта причина не единственная, так как во многих случаях наблюдаемое увеличение растворимости не является результатом химического процесса.

Гросс⁸⁵ высказал предположение, что действие катионов и анионов противоположно: катионы — высаливают, а анионы — всаливают, и общий эффект определяется суммой из составляющих действия катиона и аниона.

Гросс⁸⁵ и Ларссон^{101—104} предположили, что константа солевого действия аддитивно складывается из двух постоянных, характеризующих анион и катион:

$$\lg f_s = K_s C_s = (K_K + K_A) C_s$$

Ларссон сделал предположение, что $K_{\text{K}^+} = K_{\text{Cl}^-}$, а так как $K_{\text{KCl}} = 0,14$, то, следовательно, $K_{\text{K}^+} = K_{\text{A}^-} = 0,07$.

На основании этого предположения были вычислены константы высаливания других ионов. Табл. 6 дает значения ионных констант высаливания для бензойной кислоты.

ТАБЛИЦА 6

Ионные константы высаливания для бензойной кислоты ⁸⁵						
H^+	0,02	Cs^+	-0,08	Cl^-	0,07	$\text{OCOC}_2\text{H}_5\text{Cl}^-$
Li^+	0,12	Mg^{2+}	0,10	Br^-	0,00	$\text{OCOC}_2\text{H}_5\text{Cl}_3^-$
Na^+	0,11	Ca^{2+}	0,10	I^-	-0,02	$\text{OCOC}_6\text{H}_5^-$
K^+	0,07	Sr^{2+}	0,09	NO_3^-	0,03	$\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5^-$
Rb^+	0,02	Ba^{2+}	0,08	ClO_4^-	0,06	$\text{OSO}_2\text{C}_{10}\text{H}_7^-$

Из табл. 6 видно, что ионные константы высаливания многих крупных анионов имеют отрицательный знак, показывающий всаливающее действие этих ионов. Дальнейшие исследования установили, что всаливающим действием обладают не только крупные анионы, но и катионы большого размера (галоидные соли четырехзамещенного аммония)^{97, 108}. Все эти исследования привели к созданию теорий, объясняющих действие солей на растворимость неэлектролитов.

Наиболее ранней является гидратная теория, к рассмотрению которой мы и перейдем.

В 90-х годах прошлого столетия Сеченов¹, изучая растворимость углекислого газа в воде и соляных растворах, пришел к выводу, что

растворимость углекислого газа в присутствии солей всегда меньше, чем в чистой воде. Им сделано предположение, что «соляные растворы представляют соединение соль — вода. С этой точки зрения, на раствор можно было бы смотреть таким образом, словно поглощающей средой для газа служит лишь растворитель — вода, а соль связывает воду, ослабляя ее поглощательную способность». Таким образом, Сеченов впервые высказал мысль, что уменьшение растворимости неэлектролита связано с гидратацией соли.

Ротмунд,² Филипп¹¹⁰⁻¹¹² и позднее Глестон¹¹³⁻¹¹⁶ с сотрудниками, Эйкен и Герцберг¹¹⁷ считают, что причина высаливающего действия электролитов заключается в том, что ионы, связывая молекулы воды, уменьшают количество свободного растворителя, и растворимость нейтральных молекул уменьшается. Но эта точка зрения, кажущаяся весьма правдоподобной, не может объяснить зависимости чисел гидратации ионов при высаливании от природы неэлектролита. Кроме того, гидратная теория не может объяснить увеличение растворимости неэлектролита, вызываемое добавлением некоторых электролитов.

Другая попытка дать теоретическую основу явлениям высаливания принадлежит Дебаю и Макколею^{118, 119}. Они учитывают только влияние одного вида сил — кулоновских. Ионы рассматриваются как шары с определенным радиусом. Вычисляется работа разряда ионов в чистом растворителе с диэлектрической постоянной D_0 и работа разряда в среде с диэлектрической постоянной D . Этой средой может быть раствор, содержащий как электролит, так и неэлектролит. Это приводит к появлению добавочной составляющей химического потенциала, и, таким образом, для коэффициента активности нейтральных молекул было получено следующее уравнение:

$$\lg f_s = \lg \frac{S_0}{S} = \frac{\beta}{2KT D_0} \sum \frac{n_j l_j^2}{r_j} \quad (2)$$

где K — константа Больцмана; T — абсолютная температура; n_j — число ионов данного вида; l_j — заряд иона; r_j — радиус иона; D_0 — диэлектрическая постоянная воды; D — диэлектрическая постоянная раствора; n — число молей неэлектролита, β — константа, характеризующая неэлектролит, может быть найдена из уравнения:

$$D = D_0(1 + \beta n) \quad (3)$$

Это уравнение показывает, что если диэлектрическая постоянная раствора меньше, чем чистого растворителя, то константа будет иметь положительный знак, указывающий на высаливание. Если же раствор имеет D большую, чем вода, то величина β будет отрицательной, и, следовательно, будет иметь место всаливание. В литературе описан единственный пример, удовлетворяющий этому условию: опыты Гросса¹²⁰ по распределению цианистого водорода и ацетона между бензolem и водными растворами солей. Ацетон высаливается, так как понижает диэлектрическую постоянную воды, а HCN всаливается, потому что цианистоводородная кислота обладает D большей, чем вода и добавление ее к воде увеличивает D раствора. Согласно уравнению Дебая и Макколея $\lg f_s$ должен линейно изменяться с изменением концентрации электролита, что также наблюдается в большинстве случаев. В качестве примера на рис. 1 и 2 показано влияние на растворимость водорода и бензойной кислоты различных электролитов⁴. Можно отметить, что уравнение Дебая и Макколея совпадает по форме с эмпири-

ческим уравнением Сеченова. Кроме того, уравнение Дебая и Маккоя дает зависимость высаливающего действия электролита от радиуса ионов. Чем меньше радиус катиона, тем больше данный электролит уменьшает растворимость неэлектролита. Позднее Дебай развил более точную теорию высаливания, которая получила свое дальнейшее развитие в работах Гросса¹²¹⁻¹²⁴, Батлера¹²⁵, Кирквуда¹²⁶ и других¹²⁷⁻¹³².

В статье Макдевит и Лонг⁴⁴ дается сравнение действия солей на растворимость бензола в воде с величинами, вычисленными из уравнений Дебая и Кирквуда.

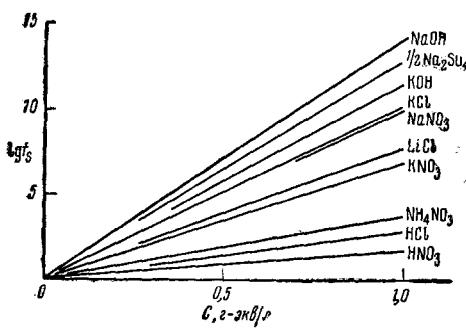


Рис. 1. Действие солей на растворимость H_2O^4

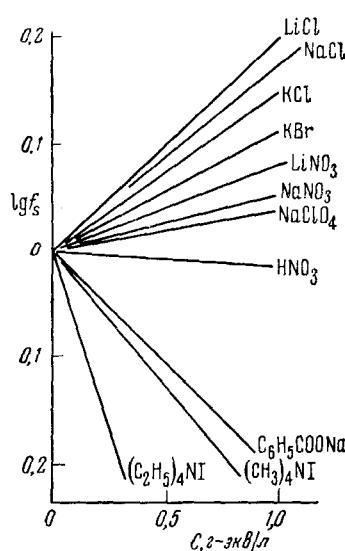


Рис. 2. Действие солей на растворимость бензойной кислоты в воде при 25°

Как видно из табл. 7, константы, вычисленные из уравнений Дебая и Кирквуда, мало различаются между собой. Они предсказывают общий порядок изменения величин при переходе от одной соли к другой, но недостаточно отражают специфическое действие солей, наблюдаемое на опыте. Это и понятно, так как вся специфика действия электролита в предложенных уравнениях заключена в радиусах ионов, которые мало разнятся между собой, и поэтому константы высаливания, вычисленные из этих уравнений, изменяются незначительно, и заметно отличаются от наблюдаемых величин. Следует отметить, что оба уравнения не предусматривают всаливания.

В работе Михайлова¹³³ сделана попытка уточнить уравнение Дебая путем введения понятия о конечном радиусе сферы высаливания. В уравнении Дебая появляется новый член, учитывающий как собственный объем иона, так и изменение сферы высаливания с увеличением концентрации электролита. Сопоставление вычисленных и найденных величин не дает удовлетворительных результатов. Так, для системы вода — бензол — хлористый натрий рассчитанное значение

ТАБЛИЦА 7
Сравнение вычисленных констант высаливания бензола с найденными на опыте⁴⁴

Соль	$K_{\text{набл.}}$	$K_{\text{Дебая}}$	$K_{\text{Кирквуда}}$
NaF	0,254	0,130	0,133
NaCl	0,495	0,126	0,125
NH_4Cl	0,103	0,124	0,109
LiCl	0,141	0,127	0,143
NaI	0,095	0,122	0,120
CsCl	0,088	0,121	0,105
$(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$	-0,24	0,110	0,093

коэффициента 0,114, а фактическое — 0,260. Расхождение вычисленных и опытных величин, по мнению автора, связано с отсутствием учета неэлектростатических взаимодействий в растворе.

Различного рода усовершенствования, введенные в теорию Дебая, не устраняют ее недостатков. По-прежнему, экспериментально найденные коэффициенты активности существенно отличаются от вычисленных величин, и уравнение Дебая — Макколея не дает перехода от высаливания к всаливанию. Выше мы писали, что ряд авторов нашел, что увеличение растворимости неэлектролита вызывается электролитами, имеющими в своем составе крупные ионы, и поэтому было высказано предположение, что всаливание большими ионами обязано действию сил Ван-дер-Ваальса. На основании этого Бокрис^{97,132} предложил теорию, учитывающую действие кулоновских и дисперсионных сил. Если преобладают дисперсионные силы, то наблюдается всаливание, если кулоновские — то высаливание. Бокрис показал, что для ионов, обладающих высокой поляризующей способностью, дисперсионное взаимодействие ион — неэлектролит может преобладать над кулоновским взаимодействием ион — вода. Ионы большого размера, имеющие высокую поляризуемость, сильнее взаимодействуют с молекулами неэлектролита, чем с маленькими молекулами воды, поэтому наблюдается всаливание. Предложенное уравнение имеет следующий вид^{97,132}:

$$\frac{\Delta S}{S_0} = m_i \left(P_C - P_B \frac{v_C}{v_B} \right) \frac{2\pi l_0^2 N_A}{1000 \epsilon_0^2 K T} \left(\frac{1}{a_+} - \frac{1}{a_-} \right) + \left(\frac{\alpha_C v_C}{v_{A\pm} + v_C} - \frac{\alpha_B v_B}{v_{A\pm} + v_B} \cdot \frac{v_C}{v_B} \right) \cdot \frac{2\pi \cdot N_A h}{1000 \epsilon_0^2 K T} \left(\frac{\alpha_{A+} v_{A+}}{a_+^3} + \frac{\alpha_{A-} v_{A-}}{a_-^3} \right) \quad (4)$$

A — электролит, *B* — растворитель, *C* — неэлектролит; *a* — радиус иона; *P* — общая молекулярная поляризация; *v* — характеристическая частота; *α* — электронные поляризуемости; *v* — молекулярный объем; *ε* — диэлектрическая постоянная; *m_i* — концентрация электролита в *r*-ион/л; *l₀* — заряд иона; *h* — постоянная Планка; *N_A* — число Авогадро.

Первый член этого уравнения отражает кулоновское действие, а второй — дисперсионное. В этом теоретическом подходе рассматриваются только кулоновские и дисперсионные силы. Другие составляющие сил Ван-дер-Ваальса не учитываются, так как величина их, например для иона тетраэтиламмония, по расчетам авторов, составляет менее 1% от общей дисперсионной энергии.

В табл. 8 сравниваются результаты, вычисленные по формуле (4), с экспериментальными величинами.

ТАБЛИЦА 8

Сравнение величины высаливания, вычисленной из уравнения (4) с найденной на опыте⁹⁷

Система	$\frac{\Delta S}{S_0 m}$ кул.	$\frac{\Delta S}{S_0 m}$ диспер.	$\frac{\Delta S}{S_0 m}$ суммар.	$\frac{\Delta S}{S_0 m}$ эксп.
$N(C_2H_5)_4I$ — гликоль — бензойная кислота	-0,480	+0,536	+0,06	+0,26
$N(CH_3)_4Br$ — вода — бензоль	-0,283	+0,864	+0,58	+0,72
$N(CH_3)_4I$ — вода — бензойная кислота	-0,279	+1,224	+0,95	+0,80
$N(C_2H_5)_4I$ — вода — бензойная кислота	-0,257	+1,224	+0,97	+0,22
$N(C_3H_7)_4I$ — вода — бензойная кислота	-0,242	+1,224	+0,98	+8,3
$N(C_4H_9)_4N$ — вода — бензойная кислота	-0,231	+1,224	+0,99	+2,0

Рассматривая таблицу, Бокрис с соавторами⁹⁷ отмечают: учитывая приближенный характер уравнения, можно говорить об известном согласии, дающем правильный знак и порядок изменения величин. Это уравнение, в отличие от уравнения Дебая — Макколея, предсказывает возможность двух эффектов всаливания и высаливания. Таким образом, согласно взглядам Бокриса⁹⁷, увеличение растворимости неэлектролита в присутствии соли, содержащей крупные ионы, происходит вследствие преобладания дисперсионного взаимодействия между молекулой неэлектролита и большим ионом соли. Аналогичные взгляды были высказаны ранее Кройтом и Робинсоном⁸⁶, Гроссом⁸⁵ и др. Так, Гросс пишет: «трудно представить агрегацию молекул неэлектролита вокруг таких анионов, как талогены, но для иона, подобного бензоату, это вполне возможно. Бензоат-ион состоит из неполярной фенильной и полярной карбоксильной групп. Помимо этого иона высоко несимметрично, около карбоксильной группы могут скапливаться молекулы воды, а на другом конце молекулы неэлектролита. Размер иона, распределение полярных частей вместе с возможностью ориентации, присущей молекуле неэлектролита, должно иметь результатом высокий специфический характер в эффекте растворимости».

Обрайт и Вильямс¹³⁴, сопоставляя экспериментально полученные результаты при действии различных солей на растворимость этилацетата в воде с величинами, вычисленными из различных уравнений, считают, что солевые константы, вычисленные из уравнений электростатических теорий, менее всего согласуются с опытными величинами, поэтому необходимо учитывать дисперсионные взаимодействия.

Работы другого направления связывают действия всаливающих и высаливающих агентов со структурными изменениями самого растворителя (воды).

В конце прошлого столетия Тамман^{135—140} обратил внимание на следующее: если в воде растворить вещество, диссоциирующее на ионы, то вода ведет себя так, как будто она находится под дополнительным давлением и происходит уменьшение объема раствора, связанное со сжатием самой воды.

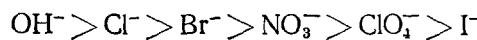
Исходя из этой гипотезы, Гибсон^{141—143} предложил экстраполяционное уравнение, которое представляет свойство воды как функцию давления и учитывает изменение объема чистой воды при растворении в ней соли.

Эйлер^{144—146} впервые обратил внимание на связь между понижением растворимости нейтрального вещества и величиной сжатия, которое производит внесенный электролит. Он пишет, что известный параллелизм между сжатием растворителя и уменьшением растворимости имеется, но количественные соотношения еще не найдены. Далее, Эйлер проводит сопоставление между поверхностным натяжением раствора и растворяющей способностью солевых растворов. Сравнение величин понижения поверхностного натяжения с изменением растворимости показывает, что имеет место только качественная связь между этими величинами.

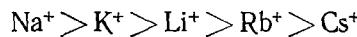
Гефкин¹⁴⁷, определяя растворимость H_2 , O_2 , N_2O и CO_2 в водных растворах кислот и оснований, также приходит к выводу, что причину понижения растворимости газов следует искать в сжатии самой воды.

МакДевит и Лонг⁴⁴ измерили коэффициенты активности бензола в водных растворах солей. Бензол был выбран в качестве неэлектролита как неполярная молекула, что почти полностью исключает всякого рода взаимодействие между компонентами раствора и делает более простым объяснение полученных результатов. Для одновалентных

анионов они получили следующий ряд высыпания:



Для катионов щелочных металлов:



Вещества, имеющие в своем составе большие ионы, например $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{K}$, увеличивают растворимость бензола в воде. Объяснения полученные результаты, авторы основываются на точке зрения Таммана. Сжатие растворителя под действием ионов затрудняет вхождение нейтральных молекул в раствор, в результате растворимость уменьшается и, наоборот, большие ионы разрывают структуру воды и тем облегчают растворение нейтральных молекул.

Для количественной оценки действия электролитов на растворимость неэлектролитов МакДевит и Лонг⁴⁴ предложили уравнение следующего вида:

$$K_s = \lim_{dC_s} \frac{d \ln f_s}{dC_s} = \lim_{RTdC_e} \frac{v_i^0 dP_e}{v_i^0 (v_s - v_s^0)} = \frac{v_i^0 (v_s - v_s^0)}{RT\beta_0} \quad (5)$$

где v_s^0 — парциально-молярный объем соли в бесконечно разбавленном растворе; C_s — молярная концентрация соли; β_0 — коэффициент сжатия воды; v_s — объем одного моля жидкой соли; v_i — парциально-молярный объем неэлектролита; P_e — эффективное давление.

Величина v_s не может быть найдена непосредственно, поэтому чаще всего пользуются данными по сжатию и применяют величину $\frac{dP_e}{dC_s}$.

В табл. 9 приводится сравнение констант высыпания бензола, водорода и кислорода из водных растворов различных солей, вычисленных по формуле (5) и найденных на опыте.

ТАБЛИЦА 9

Сравнение вычисленных и экспериментальных констант высыпания⁴⁴

Соль	Водород		Кислород		Бензол	
	$K_{\text{набл.}}$	$K_{\text{вычисл.}}$	$K_{\text{набл.}}$	$K_{\text{вычисл.}}$	$K_{\text{набл.}}$	$K_{\text{вычисл.}}$
Na_2SO_4	0,278	0,46	—	—	0,548	1,33
NaOH	0,140	0,25	0,179	0,29	0,256	0,85
NaCl	0,114	0,12	0,141	0,15	0,198	0,42
NaBr	—	—	0,110	0,12	0,155	0,34
LiCl	0,076	0,09	0,100	0,11	0,141	0,31
KCl	0,102	0,10	—	—	0,166	0,34
RbCl	—	—	—	—	0,140	0,31
NaNO_3	0,100	0,09	—	—	0,119	0,31
KNO_3	0,070	0,07	0,100	0,08	0,095	0,27
NaClO_4	—	—	—	—	0,106	0,26
CsCl	—	—	—	—	0,088	0,26
NH_4Cl	—	—	—	—	0,103	0,15
HCl	0,030	0,03	0,031	0,03	0,048	0,09
HClO_4	—	—	—	—	-0,041	-0,05
$(\text{CH}_3)_4\text{N}$	—	—	—	—	-0,24	-0,54

Для кислорода и водорода численные и найденные значения констант высыпания удовлетворительно совпадают друг с другом, но константа высыпания бензола превышает экспериментально найден-

ную в два-три раза. Авторы предположили, что если в уравнение (5) ввести поправку, учитывающую предельное сближение иона и молекулы неэлектролита, тогда уравнение (5) принимает вид:

$$\lim \frac{d \ln f_s}{d C_s} = \frac{v_t^0 (v_s - v_s^0)}{RT \beta_0} \cdot \frac{a}{a + b} \quad (6)$$

где a и b радиусы иона и нейтральной молекулы.

Учет этой поправки для молекул бензола приводит к лучшему совпадению экспериментальных величин с вычисленными.

Характерной особенностью уравнения (5) является предсказание всаливания такими веществами, как бромистый тетраметиламмоний и хлорная кислота. Согласно предложенному уравнению линейная зависимость $\lg f_s$ от концентрации соли соответствует линейной зависимости P_e от C_s (рис. 3) и последовательность действия солей при высаливании изменяется приблизительно так же, как изменяется эффективное давление.

По существу эта теория совпадает с ранее высказанной точкой зрения Бернала и Фаулера¹⁴⁸, что в жидкой воде молекулы стремятся образовать тетраэдрическую структуру, в узлах которой находятся атомы кислорода. При введении вещества, распадающегося на ионы, молекулы воды начинают ориентироваться вокруг этих ионов. Количество молекул воды, окружающее ион, зависит от соотношения размеров иона и молекулы воды, заряда иона и, соответственно, от силы поля на поверхности этого иона. Этими факторами будет определяться степень гидратации ионов в водном растворе и степень уплотнения или разрыхления структуры воды.

Маленькие ионы большого заряда будут делать структуру воды более жесткой, производить сжатие растворителя или увеличивать его внутреннее давление и, тем самым, препятствовать проникновению молекул неэлектролита в раствор — уменьшать его растворимость — высаливать.

Ионы большого размера при одинаковом заряде, наоборот, будут разрыхлять структуру воды, уменьшать ее внутреннее давление и, тем самым, способствовать переходу молекул неэлектролита в раствор — всаливанию. Влияние ионов на структуру воды находит отражение во многих работах^{149–159}.

Так, например, с изменениями в структуре самой воды Гуриков¹⁶⁰ связывает высаливающие действия ионов. Переход воды в конденсированное состояние сопровождается образованием водородных связей. Это приводит к перераспределению электронной плотности в молекуле и водородном мостике, в результате чего появляется диполь, обладаю-

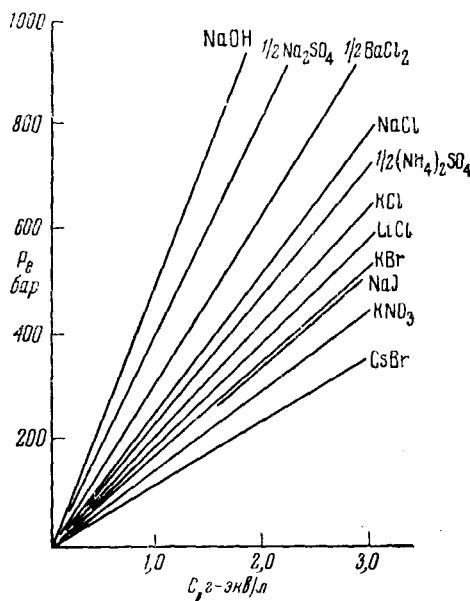


Рис. 3. Зависимость эффективного давления P_e от концентрации соли^{142, 143}

щий собственным моментом. Поэтому при оценке высаливающего действия электролитов необходимо учесть структурную поправку, которую вносит действие «водородных диполей» на структуру воды в электростатическом поле ионов.

Полный коэффициент высаливания складывается из двух величин: $K = K_s + \Delta K_s$, где K — константа высаливания, вычисляемая по уравнению (5), а ΔK_s — структурная поправка, которая может быть вычислена по уравнению, предложенному Гуриковым. Расчеты, проведенные для однозарядных ионов дают удовлетворительное совпадение с опытными значениями констант высаливания бензола при 20° (табл. 10).

В работах Самойлова с сотрудниками^{161—164} рассматривается вопрос о влиянии природы высаливателя на процесс экстракции некоторых минеральных солей из водных растворов. В процессе экстракции происходит полный или частичный обмен молекул воды на молекулы органического растворителя. Роль высаливателя сводится к облегчению этого процесса.

ТАБЛИЦА 10

Сравнение вычисленных и опытных значений высаливания бензола¹⁶⁰

Соль	K	$K_{\text{вычисл.}}$	$K_{\text{опытн.}}$
NaCl	0,42	0,245	0,195
NaBr	0,34	0,175	0,155
NaI	0,27	0,095	0,095

с другой,— из скачкообразных перемещений из одного состояния равновесия в другое. Самойлов считает, что для совершения этого скачка молекуле необходима некоторая величина энергии активации. Под влиянием высаливателя эта величина изменяется, причем она может как уменьшаться, что приводит к высаливанию, так и увеличиваться, что приводит к всаливанию.

Изучая влияние различных веществ на растворимость бензойной кислоты в воде, спиртах и водно-спиртовых смесях^{165—168}, мы наблюдали как всаливание, так и высаливание. Если в качестве добавляемых веществ брать галогениды щелочных металлов, щелочные соли хлорной кислоты, дифенил, фенантрен, резорцин и дифениламин, то наблюдается уменьшение растворимости бензойной кислоты, в то время как иодиды метил-, этилпиридиния, тетраалкиламмония и мочевина увеличивают растворимость бензойной кислоты в воде.

На основании этих результатов мы выдвинули гипотезу, позволяющую рассматривать явление всаливания и высаливания неэлектролитов с единой точки зрения. Содержание этой гипотезы заключается в том, что всаливание будет наблюдаться в том случае, если добавляемое твердое вещество растворяет всаливаемое вещество лучше, чем растворитель (вода, спирт и их смеси), в котором определяется растворимость и, наоборот, если добавляемое вещество растворяет неэлектролит хуже растворителя, то будет наблюдаться высаливание.

Подобные представления, но в более общей форме, были высказаны Банкрофтом¹⁶⁹. Для экспериментального подтверждения предложенной нами гипотезы мы провели прямые опыты по определению растворимости бензойной кислоты в добавляемых в качестве электролита веществах. Хлористый натрий и литий, иодистый натрий, перхлорат лития и другие не вызывают депрессии температуры плавления бензойной кислоты, т. е. в ней не растворяются, высаливают бензойную кислоту из любого растворителя (вода, спирт). Такие соли, как иодиды метил-, этилпиридиния, тетразамещенные аммония, растворяющие

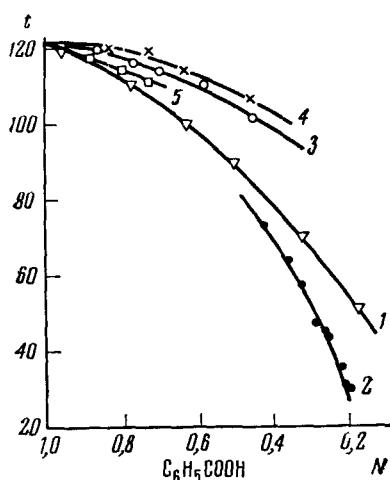


Рис. 4. Растворимость бензойной кислоты. 1 — идеальная растворимость; 2 — в этиловом спирте; 3 — в $C_5H_5NCH_3I$, 4 — в $(C_2H_5)NI$; N — мольная доля бензойной кислоты

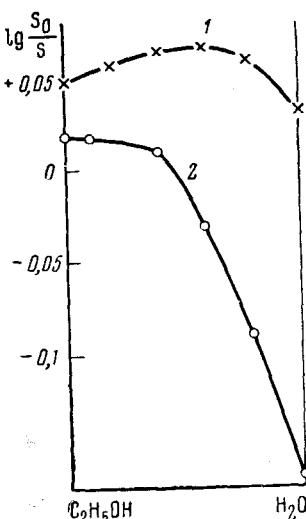
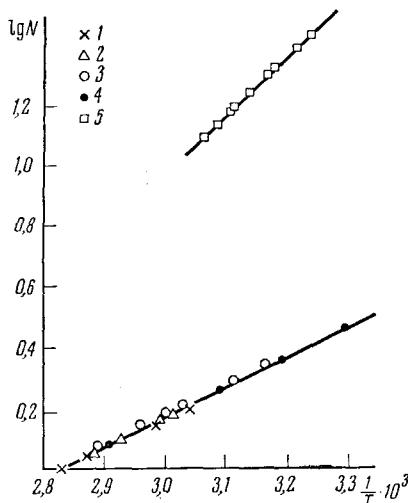


Рис. 5. Изменение логарифма коэффициента активности бензойной кислоты от состава бинарного растворителя. 1 — $LiClO_4$; 2 — $C_5H_5NCH_3I$

бензойную кислоту во много раз сильнее воды, увеличиваются растворимость бензойной кислоты в воде. Например, растворимость бензойной кислоты в воде при 100° в мольных долях 0,108, а в иодистом тетраэтиламмонии при тех же условиях 0,680. С другой стороны, эти же вещества высаливают бензойную кислоту из этилового спирта, и, как видно из рис. 4, этиловый спирт растворяет бензойную кислоту лучше вышеуказанных электролитов. Эти результаты навели нас на

Рис. 6. Зависимость $\lg N$ от $\frac{1}{T}$. 1 — нафталин — дифенил, 2 — нафталин — фенантрен, 3 — нафталин — дифениламин, 4 — идеальная прямая, 5 — нафталин — метиловый спирт, N — мольная доля бензойной кислоты



мысль изучить влияние иодидов метил-, этилпиридиния и тетраэтиламмония на растворимость бензойной кислоты в водно-спиртовых смесях, так как при этом можно наблюдать интересное явление — постепенный переход от высаливания к всаливанию. Опыты показали правильность данного предположения (рис. 5). В водно-спиртовых растворах наблюдается переход от высаливания к всаливанию и в смеси, содержащей $\sim 50\%$ спирта, солевое действие равно нулю¹⁷⁰⁻¹⁷². В то же время

хлорнокислый литий высаливает бензойную кислоту из воды, спирта и водно-спиртовых смесей (рис. 5).

Аналогичные результаты получены при изучении влияния электролитов и неэлектролитов на растворимость нафталина в метиловом спирте^{173, 174}.

Вещества, не растворяющие нафталин (иодистый и бромистый натрий, хлористый и хлорнокислый литий, мочевина и др.), высаливают нафталин из метилового спирта. Дифенил и фенантрен образуют с нафталином идеальную систему, подчиняющуюся уравнению Шредера-Ле-Шателье, и, тем не менее, эти вещества всасывают нафталин в метиловый спирт, так как растворимость нафталина в метиловом спирте меньше, чем в фенантрене и дифениле (рис. 6).

ТАБЛИЦА 11

Константы высаливания нафталина и бензойной кислоты в метиловом спирте

Вещество	C , моль/л	$C_{10}H_8$ K_{35°	C_6H_5COOH K_{35°
LiCl	0,1	0,185	0,245
LiClO ₄	0,1	0,073	0,123
(C ₆ H ₅) ₂	0,1	-0,512	0,630
(C ₆ H ₄ CH) ₂	0,1	-0,512	1,34
(C ₆ H ₅) ₂ NH	0,1	-0,403	0,033
(NH ₂) ₂ CO	1,0	0,051	-0,056
C ₆ H ₅ (OH) ₂	2,0	0,006	0,049
C ₅ H ₅ NC ₂ H ₅ I	0,1	-0,155	-0,512

Бензойная кислота высаливается дифенилом и фенантреном из метилового спирта, потому что она лучше растворима в метиловом спирте, чем в дифениле и фенантрене.

В табл. 11 сопоставлено влияние различных веществ на растворимость нафталина и бензойной кислоты в метиловом спирте.

Константа высаливания вычислялась из уравнения Сеченова.

Опыты с влиянием дифенила и фенантрена на растворимость нафталина в метиловом спирте показывают, что химическое взаимодействие между веществами не является необходимым условием всасывающего действия.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Сеченов, Собр. соч., т. 1, М., 1907.
2. V. Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung, Leipzig, 1907.
3. Г. Харнед, Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов. М., 1952.
4. F. Long, W. W. Devitt, Chem. Revs., **51**, 119 (1952).
5. M. Rendall, C. Failey, Там же, **4**, 291 (1927).
6. M. Rendall, C. Failey, Там же, **4**, 285 (1927).
7. M. Rendall, C. Failey, Там же, **4**, 271 (1927).
8. A. E. Markham, K. A. Kobe, Там же, **28**, 519 (1941).
9. H. Cleevens, Там же, **47**, 1 (1950).
10. J. Gildebrand, R. Scott, The solubility of nonelectrolyte. New York, 1950.
11. H. Steiner, Ann. phys. chem. [2], **52**, 275 (1894).
12. O. Gordon, Ztschr. phys. Chem., **18**, 1 (1895).
13. H. Jahn, Там же, **18**, 8 (1895).
14. W. Roth, Там же, **24**, 114 (1897).
15. F. Braun, Там же, **33**, 721 (1900).
16. R. Abegg, H. Riesenfeld, Там же, **40**, 84 (1902).
17. C. J. Fox, Там же, **41**, 458 (1902).
18. J. Billitzer, Там же, **40**, 535 (1902).
19. W. McLauchen, Там же, **44**, 600 (1903).
20. H. Riesenfeld, Там же, **45**, 461 (1903).
21. W. Knorr, Там же, **48**, 97 (1904).
22. A. Cristoff, Там же, **53**, 321 (1905).
23. M. Levin, Там же, **55**, 513 (1906).
24. K. Drucker, K. Moles, Там же, **75**, 411 (1911).
25. W. Müller, Там же, **81**, 483 (1912).
26. G. Akerlöf, J. Am. Chem. Soc., **51**, 984 (1929).

27. W. Geffcken, *Ztschr. phys. Chem.*, **A 155**, 1 (1931).
 28. G. Åkerlöf, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1196 (1935).
 29. W. Biltz, *Ztschr. phys. Chem.*, **43**, 41 (1903).
 30. V. Rothmund, N. Wilsmore, *Там же*, **40**, 611 (1903).
 31. F. Hoffman, K. Langbeck, *Там же*, **5**, 385 (1905).
 32. H. Lunden, *Там же*, **54**, 532 (1906).
 33. H. Lunden, *J. Chem. Soc.*, **102**, 911 (1912).
 34. A. Rivelt, E. Resenblum, *Trans. Faraday Soc.*, **9**, 297 (1914).
 35. J. McBain, J. Kam, *J. Chem. Soc.*, **115**, 1332 (1919).
 36. G. Scatthard, M. Benedict, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 837 (1936).
 37. M. Schlesinger, W. Kubasova, *Ztschr. phys. Chem.*, **142**, 25 (1929).
 38. E. Chase, M. Kilpatrick, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 2589 (1931).
 39. П. П. Казакевич, Р. С. Янкелевич, *ЖФХ*, **10**, 113 (1937).
 40. G. Goeller, A. Osol, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2132 (1937).
 41. P. A. Albright, *Там же*, **59**, 2098 (1937).
 42. A. Altschuller, H. Everison, *J. phys. colloid. chem.*, **55**, 1368 (1951).
 43. J. Saylor, A. Whitten, J. Claiborne, P. Gross, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1778 (1952).
 44. F. Long, W. McDevit, *Там же*, **74**, 1775 (1952).
 45. A. Altschuller, H. Everison, *Там же*, **75**, 4823 (1953).
 46. B. Gutbezahl, E. Grunwald, *Там же*, **75**, 559 (1953).
 47. M. A. Paul, *Там же*, **75**, 2513 (1953).
 48. M. Kilpatrick, *Там же*, **75**, 584 (1953).
 49. П. С. Богоявленский, *ДАН*, **101**, 865 (1955).
 50. J. Sargousakis, M. Low, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1139 (1956).
 51. Хуан-Цзы-цин, Ян-Вэнь-чжи, *Sci. Sinica*, **5**, 1, 61 (1956); *РЖХим.*, 1957; *Sci. Sinica*, **5**, 1, 61 (1956).
 52. Ли-Чжо-мэй, Хуан-Цзы-цин, Хуа-сюэ-сюбао. *Acta chim. sinica*, **24**, 174 (1958); *РЖХим.*, **1959**, 11158.
 53. Н. В. Адамский, *Радиохимия*, **2**, 653 (1960).
 54. Ли-Ю-линг, Хуан-Цзы-цин, *Sci. Sinica*, **10**, 700 (1961), *РЖХим.*, **1962**, 20.
 55. W. J. McManamy, *J. Appl. Chem.*, **11**, 44 (1961).
 56. A. Foster, G. Siddigiv, *J. chem. phys.*, **1961**, 4606.
 57. E. Parafil, C. Beldie, *Ann. stiint. Univ. easi. sci.*, **1**, 7, 6, 147 (1961). *РЖХим.*, **1962**, 10Б328.
 58. R. Diamond, *J. phys. chem.*, **63**, 659 (1959).
 59. R. Diamond, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 69 (1957).
 60. R. Diamond, *Там же*, **61**, 75 (1957).
 61. R. Diamond, *Там же*, **60**, 500 (1956).
 62. В. И. Кузнецов, *Усп. химии*, **23**, 654 (1954).
 63. О. Я. Самойлов, В. И. Тихомиров, В. Ионов, А. А. Кузнецов, *Радиохимия*, **3**, 14 (1961).
 64. Ю. А. Золотарев, *Усп. химии*, **32**, 220 (1963).
 65. А. П. Зозуля, В. М. Пешкова, *Там же*, **29**, 234 (1960).
 66. В. В. Фомин, Л. Ф. Моргун, *Ж. анал. химии*, **5**, 233 (1960).
 67. Экстракция в аналитической химии и радиохимии. ИЛ, М., 1961.
 68. В. М. Вдовенко, Л. С. Кривохатский, *Ж. анал. химии*, **5**, 494 (1960).
 69. Х. Д. Мулдагалиев, *Учен. зап. КазГУ*, **44**, 23 (1959).
 70. А. Б. Бекетуров, *Бюлл. КазГУ*, **1**, 35 (1936).
 71. А. Б. Бекетуров, Х. Д. Мулдагалиев, *Вестник АН КазССР*, **3** (1961), 19 (1961).
 72. Сборник работ по радиохимии, Изд. ЛГУ, 1955.
 73. Д. Моррисен, Г. Фрейзер, Экстракция в аналитической химии. ГНТИ хим. лит., Л., 1960.
 74. R. C. Gates, R. Laran, R. E. Williams, T. E. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2212 (1953).
 75. R. H. McKee, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 382 (1946).
 76. F. Long, W. McDevit, F. Dunkle, *Ztschr. phys. Chem.*, **55**, 829 (1951).
 77. W. Coburn, E. Grunwald, H. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5735 (1935).
 78. E. Grunwald, S. Winstein, *Там же*, **69**, 2051 (1947).
 79. F. Ciapetta, M. Kilpatrick, *Там же*, **70**, 639 (1948).
 80. V. Rothmund, *Ztschr. phys. Chem.*, **3**, 401 (1900).
 81. J. Morrison, *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 43 (1944).
 82. А. Б. Здановский, *ЖОХ*, **19**, 577 (1932).
 83. А. Ф. Капустинский, Б. И. Ануар, *ДАН*, **30**, 619 (1941).
 84. В. А. Белитцер, *Укр. биохим. ж.*, **25**, 233 (1953).
 85. R. Gross, *Chem. Revs.*, **13**, 91 (1933).
 86. Цит. по Н. Р. Крут, С. Robinson, *Proc. Acad. Sci., Amsterdam*, **29**, 1244 (1929).
 87. F. Long, W. McDevit, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1090 (1952).

88. H. Freundiish, G. Slotman, Biochem. Ztschr., 188, 101 (1927).
 89. E. C. Lumb, Trans. Faraday Soc., 47, 1049 (1951).
 90. P. A. Winsor, Там же, 44, 376 (1948).
 91. S. R. Palit, J. W. McBain, Eng. Chem., 38, 741 (1946).
 92. R. H. McKee, B. G. Gerapstolen, Electrochem. Soc., 68, 329 (1935).
 93. M. J. Ducloux, C. H. Conn, J. Chim. phys. et phys. chim. biol., 52, 323 (1955).
 94. M. Dan, F. Avner, J. Phys. Chem., 66, 446 (1962).
 95. C. Neuberg, Biochem. Ztschr. 76, 107 (1916).
 96. R. Bergen, F. Long, J. Phys. Chem., 60, 1131 (1956).
 97. I. Bokris, J. Bowler-Reed, I. Kitchiner, Trans. Faraday Soc., 47, 184 (1951).
 98. W. Licht, F. Wiener, Ind. Eng. Chem., 42, 1538 (1950).
 99. H. S. Booth, H. E. Everson, Там же, 42, 1536 (1950).
 100. H. S. Booth, H. E. Everson, Там же, 41, 2627 (1949).
 101. E. Larsson, Ztschr. phys. Chem., 148, 148 (1930).
 102. E. Larsson, Там же, 124, 233 (1927).
 103. E. Larsson, Там же, 153, 299 (1931).
 104. E. Larsson, Там же, 148, 304 (1930).
 105. J. M. Kolthoff, W. Bosch, J. Phys. Chem., 36, 1685 (1932).
 106. J. Ross, T. Morrison, C. Johnstone, J. Chem. Soc., 1938, 264.
 107. A. Osol, M. Kilpatrick, J. Am. Chem. Soc., 55, 4430 (1933).
 108. A. Osol, M. Kilpatrick, Там же, 55, 4440 (1933).
 109. C. Neuberg, F. Weinman, Biochem. Ztschr., 229, 446 (1930).
 110. J. C. Philip, J. Chem. Soc., 91, 711 (1907).
 111. J. C. Philip, A. Bramley, Там же, 107, 377 (1915).
 112. J. C. Philip, A. Bramley, Там же, 107, 1831 (1915).
 113. S. Glassstone, A. Pound, Там же, 127, 2660 (1925).
 114. S. Glassstone, D. Dimond, E. C. Jones, Там же, 129, 2935 (1926).
 115. S. Glassstone, D. Dimond, E. R. Harris, Там же, 129, 2939 (1921).
 116. S. Glassstone, J. Bridgeman, W. K. Hodgson, Там же, 1927, 635.
 117. A. Eucken, G. Herzberg, Ztschr. phys. Chem., 195, 1 (1950).
 118. P. Debye, L. McAulay, Physik Ztschr., 26, 22 (1925).
 119. P. Debye, Ztschr. phys. Chem., 130, 56 (1927).
 120. P. Gross, M. Iser, Monatsh., 55, 929 (1930).
 121. P. Gross, Там же, 53, 54 (1929).
 122. P. Gross, Там же, 53, 445 (1929).
 123. P. M. Gross, Ztschr. phys. Chem., 6B, 215 (1930).
 124. P. Gross, K. Schwarz, Monatsh., 55, 287 (1930).
 125. J. Butler, J. Phys. Chem., 33, 1015 (1929).
 126. J. G. Kirkwood, Chem. Revs., 24, 233, (1939).
 127. F. London, Trans. Faraday Soc., 33, 8 (1937).
 128. J. W. Belton, Там же, 33, 653 (1937).
 129. J. Wymant, J. Am. Chem. Soc., 58, 1482 (1936).
 130. G. Scatchard, Chem. Revs., 3, 383 (1927).
 131. М. И. Шахаронов, Вестник МГУ, 9, 93 (1953).
 132. Некоторые проблемы современной электрохимии, под ред. Дж. Бокриса, ИЛ, М., 1958.
 133. R. Bergen, F. Long, J. Phys. Chem., 60, 1131 (1956).
 133a. В. А. Михайлов, ЖФХ, 36, 306 (1962).
 134. P. Albright, J. Williams, Trans. Faraday Soc., 33, 247 (1937).
 135. G. Tammann, Ztschr. Phys. Chem., 9, 97 (1892).
 136. G. Tammann, Там же, 11, 676 (1893).
 137. G. Tammann, Там же, 11, 529 (1893).
 138. G. Tammann, Там же, 13, 174, 543 (1894).
 139. G. Tammann, Там же, 14, 163, 433 (1896).
 140. G. Tammann, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 158, 17, 25 (1926).
 141. R. E. Gibson, J. Am. Chem. Soc., 56, 864 (1934).
 142. R. E. Gibson, Там же, 57, 284 (1935).
 143. R. E. Gibson, J. F. Kincaid, Там же, 59, 25 (1937).
 144. H. Euler, Ztschr. phys. Chem., 31, 360 (1899).
 145. H. Euler, Там же, 49, 303 (1904).
 146. H. Euler, O. Swanberg, Ztschr. Elektrochem., 23, 192 (1917).
 147. G. Geffcken, Ztschr. phys. Chem., 49, 257 (1904).
 148. Д. Бернал, Р. Фаулер, Усп. физ. наук, 14, 586 (1934).
 149. Н. Гранк, М. Эванс, J. Chem. Phys., 13, 507 (1945).
 150. D. Eley, M. Evans, Trans. Faraday Soc., 34, 1093 (1938).
 151. К. П. Мищенко, А. М. Сухотин, ЖФХ, 27, 26 (1953).
 152. E. R. Nightingale, J. Phys. Chem., 63, 1381 (1959).

153. М. Л. Клюева, К. П. Мищенко, Ж. структ. химии, **3**, 283 (1962).
154. Mukerjee Pasupaty, J. Phys. Chem., **65**, 740 (1961).
155. В. И. Яшкичев, О. Я. Самойлов, Ж. структ. химии, **3**, 211 (1962).
156. В. И. Михайлов, Там же, **2**, 677 (1961).
157. J. Suggen, J. Am. Chem. Soc., **129**, 177 (1926).
158. W. R. Gilkerson, J. L. Stewart, Там же, **65**, 1465 (1961).
159. И. Г. Михайлов, Ю. П. Сырников, Вестник ЛГУ, **10**, 5 (1958).
160. Ю. В. Гуриков, Ж. структ. химии, **1**, 286 (1960).
161. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, Изд. АН СССР, М., 1957.
162. О. Я. Самойлов, В. И. Тихомиров, Радиохимия, **2**, 183 (1960).
163. О. Я. Самойлов, В. И. Тихомиров, В. П. Ионов, А. А. Кузнецова, Там же, **3**, 14 (1961).
164. О. Я. Самойлов, В. И. Яшкичев, Ж. структ. химии, **3**, 143 (1962).
165. В. Ф. Сергеева, Тезисы докладов юбилейной научной сессии, посвященной 40-летию Великой Октябрьской революции. Алма-Ата, 1957.
166. В. Ф. Сергеева, М. И. Усanova, ЖОХ, **22**, 1393 (1959).
167. В. Ф. Сергеева, Г. П. Калужинова, ЖОХ, **31**, 2445 (1961).
168. В. Ф. Сергеева, Изв. ВУЗов СССР, Химия и химич. технол., **5**, 907 (1962).
169. W. D. Vapstorf, Science, **82**, 388 (1935).
170. В. Ф. Сергеева, М. И. Усanova, Изв. ВУЗов СССР, Химия и химич. технол., **5**, 834 (1960).
171. В. Ф. Сергеева, Т. Г. Чумаченко, Там же **5**, 910 (1960).
172. В. Ф. Сергеева, Л. А. Ескараева, ЖОХ, **32**, 2958 (1962).
173. В. Ф. Сергеева, А. Крупникова, ЖОХ, **31**, 2448 (1961).
174. В. Ф. Сергеева, Н. А. Кирдяшко, Изв. ВУЗов СССР, Химия и химич. технол., **5**, 910 (1962).

Казахский государственный университет
им. С. М. Кирова,
кафедра физической химии