

УДК 541.135:543.54

ИЗМЕРЕНИЕ ЧИСЕЛ ПЕРЕНОСА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Е. А. Каймаков и Н. Л. Варшавская

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	201
II. Метод Гитторфа	203
III. Методы, основанные на измерении э. д. с. гальванических цепей	205
IV. Методы, основанные на наблюдении за ионными границами	208
1. Общие сведения об ионных границах и условиях их стабильности	208
2. Метод движущейся границы	212
3. Метод совместного наблюдения движения ионов и раствора	214
4. Методы, основанные на использовании регулирующего соотношения Кольрауша	215
V. Измерение чисел переноса и подвижностей в смесях электролитов	216
VI. Экспериментальные данные по числам переноса в водных растворах электролитов	217

I. ВВЕДЕНИЕ

Вопросам измерения чисел переноса и подвижностей ионов в растворах, электролитов посвящено большое количество как экспериментальных, так и теоретических работ¹⁻⁴. Особенно бурное развитие экспериментальной техники относится к началу XX века, когда наряду с использованием метода Гитторфа получили широкое распространение методы движущейся границы и э. д. с. Начиная с конца 40-х годов, интенсивно разрабатывается несколько новых методик. С их помощью было получено большое количество экспериментальных данных, которые существенно расширили имевшиеся сведения по числам переноса и подвижностям ионов в растворах различных химических соединений.

Основной характеристикой движения ионов в растворах является их подвижность. Величина подвижности зависит от всех параметров раствора и определяется как скорость движения ионов при градиенте потенциала, равном единице (1 В/см). Способность электролита переносить электрический ток, а, следовательно, его электропроводность, определяются суммарным зарядом и подвижностями ионов. Общий ток, проходящий через единичное сечение раствора, содержащего смесь различных ионов, равен:

$$j = F \sum_i c_i z_i u_i \quad (1)$$

где c_i , z_i , u_i — соответственно концентрация, заряд и подвижность ионов i сорта в растворе, F — постоянная Фарадея.

Часть тока, которая переносится ионами i сорта, называется числом переноса данного сорта ионов и может быть представлена в виде:

$$T_i = \frac{u_i z_i c_i}{\sum_i u_i z_i c_i} \quad (2)$$

Очевидно, что сумма чисел переноса всех сортов ионов, присутствующих в растворе

$$\sum_i T_i = 1 \quad (3)$$

В простейшем случае бинарного электролита, диссоциирующего на два иона ($MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$), подвижности которых равны соответственно u_{M+} и u_{A-} , токовые числа переноса будут:

$$\begin{aligned} T_{M+} &= \frac{u_{M+}}{u_{M+} + u_{A-}} \\ T_{A-} &= \frac{u_{A-}}{u_{M+} + u_{A-}} \end{aligned} \quad (4)$$

поскольку эквивалентные концентрации ионов равны. Экспериментально подвижности ионов могут быть определены путем измерения скорости ионов и градиента электрического поля. Первые попытки были предприняты Лоджем⁵ и Уземом⁶. Однако в опытах оказалось весьма сложным определение напряженности электрического поля, а, следовательно, и подвижности с достаточной степенью точности. Поэтому в дальнейшем подвижности определялись расчетным путем из измеренных чисел переноса и электропроводностей растворов. К настоящему времени имеются данные по электропроводностям для большого количества электролитов. Данных по числам переноса значительно меньше. Это связано с тем, что измерения чисел переноса представляют собой более сложную в экспериментальном отношении задачу.

Во всех существующих методах измерения чисел переноса о движении зарядов судят по перемещению атомов вещества определенного сорта. В полностью диссоциированных растворах, к которым в основном относятся растворы малых концентраций, перемещения зарядов и атомов тождественны. В этом случае существующие методы измерения дают правильную характеристику движения ионов в растворах. Положение осложняется, если вещество данного сорта может входить в состав как анионов, так и катионов. Существует большое количество экспериментальных работ, которые подтверждают факт образования в растворах ионных пар и групп из трех ионов, ионных тройников^{7,8}. Очень часто в растворах электролитов имеет место комплексообразование^{9,10,11}. Все это приводит к тому, что экспериментальные значения чисел переноса не соответствуют значениям, определяемым по уравнению (4). Если в растворе MA атомы M могут входить в состав как катионов, так и анионов, то значение чисел переноса, определяемое из опыта, может быть представлено в виде:

$$T_M = \frac{\sum_i^n z_i u_{ki} c_{ki} p_{kMi} - \sum_i^m z_i u_{ai} c_{ai} p_{aMi}}{\sum_i^n z_i u_{ki} c_{ki} + \sum_i^m z_i u_{ai} c_{ai}} \quad (5)$$

где u_{ki} , c_{ki} — подвижность и концентрация катионов i сорта,

u_{ai} , c_{ai} — подвижность и концентрация анионов i сорта,

p_{kMi} — количество атомов M , входящих в состав i компоненты катионов,

p_{aMi} — количество атомов M , входящих в состав i компоненты анионов.

Суммирование производится по всем сортам катионов n и анионов m . Очевидно, что случай, когда $\sum_{i=1}^m$ становится больше $\sum_{i=1}^n$, соответствует аномальным значениям чисел переноса.

Таким образом, измеряемые на опыте числа переноса характеризуют собой отношение результирующего потока атомов вещества M к общему потоку заряженных частиц¹².

Взаимодействие ионов с растворителем приводит к образованию сольватных (гидратных) оболочек вокруг ионов, которые вместе с ионами движутся в электрическом поле¹³⁻¹⁵. Из-за различия в степени сольватации и подвижностях катионов и анионов имеет место преимущественный перенос растворителя в одном направлении, что обусловило введение понятия о кажущихся и истинных числах переноса. В существующих методах определения чисел переноса в качестве координатной системы принимается растворитель и не учитывается его движение с ионами. В этом случае определяются кажущиеся или, как их часто называют, гитторфовы числа переноса. При определении истинных чисел переноса в качестве координатной системы выбирается раствор в целом^{16, 17}, что автоматически учитывает преимущественное перемещение растворителя.

Экспериментальные методы определения кажущихся чисел переноса можно разделить на три группы: а) метод Гитторфа; б) методы, основанные на измерении э. д. с. гальванических цепей; в) методы, основанные на наблюдении за ионными границами.

В настоящем обзоре рассматриваются существующие методы определения кажущихся чисел переноса ионов в водных растворах электролитов, причем особое внимание уделено методикам, разработанным сравнительно недавно. Приводятся обобщенные экспериментальные данные по числам переноса в водных растворах электролитов. Вопросы, связанные с определением истинных чисел переноса и с измерениями в неводных растворителях, в обзоре не затрагиваются.

II. МЕТОД ГИТТОРФА

Принцип метода был впервые предложен Гитторфом в 1853 году¹⁸⁻²⁵. Этот принцип удобно рассмотреть на примере бинарного электролита, диссоциирующего по схеме $MA \rightleftharpoons M^+ + A^-$. На рис. 1 представлена электролитическая ячейка для определения чисел переноса. Если в процессе электролиза на электродах не происходит вторичных химических реакций и ионы, нейтрализуясь, уходят из катодного пространства V_k то за время опыта t убыль катионов M^+ в объеме V_k будет:

$$P_{M^+} = \frac{It}{F} \quad (6)$$

где I — ток, проходящий через ячейку.

Со стороны анода через сечение S в V_k поступает поток катионов M^+ :

$$I = \frac{T_{M^+}}{F} \cdot \frac{\partial q}{\partial t} + DS \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (7)$$

где T_{M^+} — число переноса ионов M^+ , q — количество электричества, перенесенное катионами, t — время опыта, D — коэффициент диффузии, S — сечение ячейки.

Обычно условия выбираются такими, чтобы за время опыта t концентрация раствора в средней части ячейки $V_{\text{ср}}$ не изменялась. В этом случае диффузионный член $DS \frac{\partial c}{\partial x} = 0$ и

$$I_{M+} = \frac{IT_{M+}}{F} \quad (8)$$

Общий баланс катионов в объеме V_K :

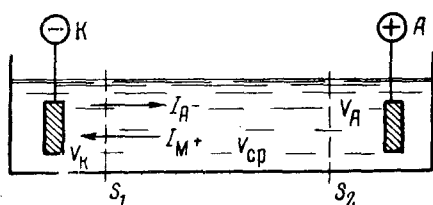


Рис. 1. Принципиальная схема электролитической ячейки для определения чисел переноса по методу Гитторфа. К и А — катод и анод электролитической ячейки; I_{M+} и I_{A-} — потоки катионов и анионов, соответственно; S_1 и S_2 — условные сечения, отделяющие среднюю часть ячейки; V_K и V_A — прикатодный и прианодный объемы

$$\Delta P_{M+} = \frac{It}{F} (1 - T_{M+}) = \frac{It}{F} T_{A-} \quad (9)$$

Количество анионов, уходящих из V_K за время t

$$\Delta P_{A-} = \frac{It}{F} T_{A-} \quad (10)$$

Полное изменение количества соли в катодном пространстве:

$$\Delta P_{MA} = \frac{It}{F} T_{A-} \quad (2\text{-экв}) \quad (11)$$

Аналогичное рассмотрение может быть проведено и для анодного пространства. Значения ΔP_{MA} определяются из измерений концентраций исследуемых растворов до и после опыта. Изменения концентрации, вызванные прохождением тока, рассчитываются по отношению к определенному весу растворителя, присутствующему в растворе после окончания электролиза. Этим учитываются изменения плотности, а, следовательно, и объема раствора, за счет изменения количества электролита.

Анализ концентраций производится обычно с помощью взвешивания приэлектродных порций раствора. Поэтому такой метод часто называют аналитическим или гравиметрическим. В работе²⁸⁶ анализ осуществлялся методом меченых атомов.

Было предложено несколько конструкций измерительных приборов. Все они имеют катодное, анодное и среднее промежуточное отделения²⁶⁻³³. В некоторых конструкциях приборов использовались пористые перегородки, в том числе перегородки, изготовленные из ионно-обменных смол^{27, 34-37}. Введение перегородок, как правило, приводит к изменению чисел переноса.

Применение метода Гитторфа ограничивается несколькими факторами:

а. Необходимостью выбора обратимых электродов или учета вторичных электродных процессов²⁷⁻³⁸. Отсутствие точных сведений о вторичных продуктах реакции может привести к серьезному искажению результатов³⁹.

б. Повышенными требованиями к точности анализа концентрации растворов^{27-30, 33}.

в. Необходимостью выбора оптимального теплового режима работы измерительного прибора^{38, 40-44}.

В большинстве случаев экспериментаторы ограничиваются сравнительно малыми изменениями концентраций. Увеличение продолжитель-

ности электролиза или увеличение силы тока усиливает влияние перемешивания (диффузия, конвекция) на результаты измерений.

Точность результатов существенно зависит и от концентрации электролитов, так как при прочих равных условиях с ростом концентрации растворов уменьшаются относительные изменения концентрации. Для разбавленных растворов при помощи метода Гитторфа отдельные исследователи получают результаты с точностью до 0,2%^{38, 45}. Получение точных результатов представляет собой весьма сложную задачу, поэтому в настоящее время для прецизионных измерений чисел переноса используется метод движущейся границы.

III. МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ИЗМЕРЕНИИ Э.Д.С. ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦЕПЕЙ

Измерения электродвижущих сил (э. д. с.) гальванических цепей лежат в основе двух методов определения чисел переноса. В первом из них, в методе э. д. с., используются данные по измерению электродвижущих сил концентрационных цепей⁴⁶⁻⁴⁹. Во втором методе измеряются электродвижущие силы гальванических цепей, находящихся во внешнем гравитационном поле⁵⁰⁻⁶⁰.

Процессы, происходящие в гальванических цепях, относятся к числу термодинамически обратимых, поэтому для их исследования применяются термодинамические методы^{61, 62}.

Электрическая работа цепи, за исключением механической работы, связанной с изменением объема, равна изменению свободной энергии G , сопровождающему процессы в цепи. При постоянном давлении и температуре dG выражается через изменения химических потенциалов отдельных компонент μ_i :

$$dG = Fd\varepsilon = \sum_i d\mu_i \quad (12)$$

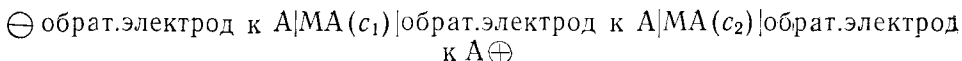
Величина μ_i , в свою очередь, может быть представлена в виде:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (13)$$

где μ_i^0 — химический потенциал в стандартном состоянии, R — газовая постоянная, T — температура, a_i — активность i компоненты. Эти положения и используются при расчете э. д. с. цепей.

Концентрационные цепи являются разновидностью гальванических элементов. В отличие от источников э. д. с., электрическая энергия которых обусловлена суммарной химической реакцией, в концентрационных цепях электрическая энергия появляется в результате выравнивания концентраций между различными участками цепи. В зависимости от характера процессов, сопровождающих выравнивание концентраций, концентрационные цепи подразделяются на два типа.

а. В концентрационных цепях без переноса типа

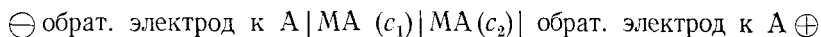


непосредственного переноса электролита из одного раствора в другой не происходит. Растворы разделены дополнительным обратимым электродом. Перенос осуществляется косвенным образом в результате химических реакций. Если активности растворов отличаются на величину da , то для электродвижущей силы цепи без переноса в общем случае можно записать

$$d\varepsilon = \pm \frac{v}{z_{\pm} F} \cdot \frac{RT}{z_{\pm} F} d \ln a \quad (14)$$

где ν — общее число ионов, образующихся при диссоциации молекул растворенного вещества, ν_{\pm} и z_{\pm} — количество ионов одного знака и их валентность, соответственно. Знаки \pm соответствуют ионам, по отношению к которым крайние электроды являются обратимыми.

б. В концентрационных цепях с переносом типа



имеется жидкостная граница между растворами различных концентраций. На границе возникает диффузионный потенциал, величина которого определяется разностью подвижностей катионов и анионов. Значение диффузионного потенциала зависит от разности работ переноса анионов от раствора с большей концентрацией к раствору — с меньшей и переноса катионов из разбавленного раствора в более концентрированный. Э. д. с. концентрационной цепи с переносом (ϵ_t) может быть представлена в виде:

$$d\epsilon_{\pm} = \pm T_{\pm} \cdot \frac{\nu}{\nu_{\pm}} \cdot \frac{RT}{z_{\pm}F} d \ln a \quad (15)$$

где T_{\pm} — число переноса, относящееся к иону, по отношению к которому электроды необратимы. Соотношения (14) и (15) используются в методе э. д. с.

Для определения чисел переноса применяются две модификации метода э. д. с. В первой из них измеряются электродвижущие силы цепей с переносом и без переноса, содержащих один и тот же электролит. Концентрация одного из растворов постоянна, в то время как концентрация другого меняется. Значение чисел переноса определяется из наклонов кривых $\epsilon = f(\ln a)$ в соответствии с выражением

$$\frac{d\epsilon_{\pm}/d \ln a}{d\epsilon/d \ln a} = T_{\pm} \quad (16)$$

где a — активность для раствора с меняющейся концентрацией.

Значения активностей для растворов различных концентраций должны быть определены независимым путем. Иногда зависимость активности от концентрации раствора $a = f(c)$ рассчитывают с помощью расширенной формулы Дебая — Хюккеля⁶³.

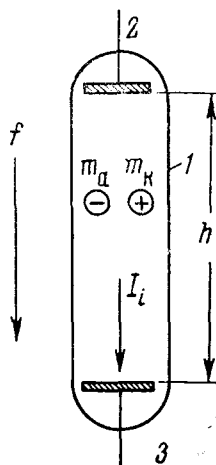
Во второй модификации метода э. д. с. измеряют электродвижущие силы двух концентрационных цепей с переносом, в одной из которых диффузионный потенциал сведен к минимуму. Это достигается введением промежуточного электролита, в котором подвижности катионов и анионов близки друг другу^{47, 48, 64}. Обычно в качестве промежуточных электролитов используются хорошо изученные растворы KCl и NH_4NO_3 .

Для определения чисел переноса используются ячейки различных конструкций^{47, 48, 65–68}. Большое внимание уделяется вопросам, связанным с подбором электродов^{69–78} и образованию жидкостного соединения^{79–84}. Применимость метода в ряде случаев ограничивается трудностью подбора соответствующих концентрационных цепей. Необходимость определения $a = f(c)$ усложняет методику и вносит дополнительные ошибки.

Возникновение электродвижущей силы гальванического элемента под влиянием внешних сил впервые было обнаружено Колли^{50, 51}. Термодинамическое рассмотрение эффекта имеется в работах^{2, 3, 8, 52, 57–61}. Принципиальная схема измерений приведена на рис. 2. Сосуд 1 с обратимыми электродами 2 и 3, заполненный раствором исследуемого электро-

лита МА, помещается в поле гравитационных сил f . В гравитационном поле катионы и анионы, имеющие разные массы m_i и объемы V_i , движутся с различными скоростями. Наиболее быстрые ионы заряжают электрод 3 до потенциала ε . Заряду электрода соответствует определенное внутреннее электрическое поле с градиентом $E = \frac{\varepsilon}{h}$ которое выравнивает скорости ионов. С учетом выталкивающей силы, действующей на

Рис. 2. Схема измерений электродвижущей силы гальванической ячейки в поле гравитационных сил: 1 — раствор; 2, 3 — электроды; h — расстояние между электродами; f — внешняя сила; I_i — поток компоненты i сорта; m_k , m_a — массы катионов и анионов



ионы в растворе, выражение для потоков катионов и анионов может быть записано:

$$I = c_i (u_i m_i g - u_i V_i \rho g \pm u_i \frac{\varepsilon F}{h}) \quad (17)$$

где c_i — концентрация ионов i сорта, ρ — плотность раствора, g — ускорение силы тяжести.

Знак (+) соответствует медленному иону, (—) — быстрому. В гравитационном поле движение ионов приводит к перемещению вещества как целого, в результате чего ячейка становится концентрационным элементом. Э. д. с. концентрационного элемента с течением времени уменьшается гравитационную электродвижущую силу элемента. Изменение э. д. с. со временем экспериментально наблюдалось в работах^{85, 87}. Результирующая э. д. с. может быть рассчитана из условий равенства потоков катионов и анионов:

$$\varepsilon = -\frac{gh}{F} [T_k (m_k - V_k \rho) - T_a (m_a - V_a \rho)] + \varepsilon_1$$

где

$$\varepsilon_1 = (T_a - T_k + 1) \frac{RT}{F} \ln \frac{\gamma_2 \left[c_1 + \int_0^t A I_i(t) dt \right]}{\gamma_1 c_1},$$

c_1 — исходная концентрация, $\gamma_{1,2}$ — коэффициенты активности, A — параметр, учитывающий распределение раствора в ячейке.

В частном случае для систем, состоящих из растворов иодидов, например, KI, с добавкой небольшого количества свободного иода, расчет

числа переноса производится по формуле:

$$T_{K+} = \frac{\epsilon F \left| gh + \frac{1}{2} (M_{I_2} - V_{I_2} \rho) \right|}{M_{KI} - \bar{V}_{KI} \rho} \quad (19)$$

где M_{KI} и \bar{V}_{KI} — молекулярный вес и парциальный объем соли, M_{I_2} и V_{I_2} — молекулярный вес и парциальный объем свободного иода.

Значительное увеличение эффекта было достигнуто помещением гальванической ячейки в центрифугу^{55, 56, 85, 86}. На электродах ячейки, расположенных на расстоянии r_1 и r_2 от центра вращения, возникает э. д. с., обусловленная центробежным ускорением. При расчетах чисел переноса используется формула (19), в которой

$$gh = 2\pi^2 n^2 (r_2^2 - r_1^2) \quad (20)$$

где n — число оборотов в секунду.

При измерениях чисел переноса методом, использующим гравитационные ячейки, также как и в методе э. д. с., большое значение имеет выбор обратимых электродов. Крайне важно устранение радиального градиента температур⁵⁸.

Точность определения чисел переноса методом э. д. с. и методом, основанным на измерении э. д. с. гальванического элемента в поле сил тяжести, значительно меньше точности, даваемой методом движущейся границы. Принципиальные трудности во всех этих методах возникают при трактовке результатов для многокомпонентных систем. Для этих систем необходимо знать связь между э. д. с. гальванических ячеек и числами переноса отдельных компонент^{68, 88-90}.

IV. МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА НАБЛЮДЕНИИ ЗА ИОННЫМИ ГРАНИЦАМИ

1. Общие сведения об ионных границах и условиях их стабильности

Факт существования устойчивых ионных границ между электролитами^{5, 6, 91} был положен в основу нескольких методик измерения чисел переноса. Условия существования таких границ и основные закономерности сводятся к следующему. Если имеется два электролита M_1A и M_2A , общие ионы которых обладают достаточной разницей подвижностей $u_{M_1}^+$ и $u_{M_2}^+$, то между ними можно образовать ионную границу. Для этого электролиты располагают так, чтобы $u_{M_1}^+$ и $u_{M_2}^+$ возростали по направлению их движения в электрическом поле (рис. 3). Прохождение электрического тока через электролиты приводит к возникновению устойчивой границы раздела между ними, обусловленной разницей подвижностей катионов. Когда состояние электролитов по обе стороны от границы стационарно, т. е. концентрации не изменяются, скорости v_1 и v_2 ионов M_1^+ и M_2^+ одинаковы и равны скорости движения границы $v_{гр}$:

$$v_1 = v_2 = v_{гр} \quad (21)$$

Если раствор как целое не перемещается, то

$$v_{гр} = u_{M_1}^+ \cdot E_1 = u_{M_2}^+ \cdot E_2 \quad (22)$$

где E_1 и E_2 — напряженность электрического поля в электролитах M_1A

и M_2A . Выразив E через плотность тока j для скорости границы, можно записать:

$$v_{\text{гр}} = jT_{M_1^+}/Fc_1 = jT_{M_2^+}/Fc_2 \quad (23)$$

где $T_{M_1^+}$ и $T_{M_2^+}$ — числа переноса катионов, c_1 и c_2 — концентрации растворов M_1A и M_2A .

Из условия (23) следует соотношение, которое известно под названием регулирующего соотношения Кольрауша⁹². Учитывая, что в стационарном состоянии потоки растворителя по обе стороны от границы будут равны⁹³, регулирующее соотношение может быть представлено в виде:

$$\frac{T_i}{c_i} = \text{const.} \quad (24)$$

где c'_i — концентрация электролитов, выраженная в г-экв/кг растворителя.

Если концентрация индикаторного электролита (раствора, содержащего медленные ионы M^+) не удовлетворяет соотношению (24), то с течением времени происходит подстройка концентрации^{4, 94}. Изменение концентрации в процессе подстройки⁹⁵⁻⁹⁷ описывается следующим дифференциальным уравнением:

$$-\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{j}{F} \cdot \frac{\partial T(c)}{\partial c} \cdot \frac{\partial c}{\partial x} - D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (25)$$

Пренебрегая диффузионным членом, можно записать выражение для скорости подстройки⁹⁴, т. е. скорости движения фронта кольраушевской концентрации относительно границы:

$$v_{\text{подстр.}} = v_{\text{гр}} - \frac{j}{F} \frac{\Delta T(c)}{\Delta c} \quad (26)$$

В большинстве растворов изменение чисел переноса с концентрацией $\frac{\Delta T(c)}{\Delta c}$ невелико, поэтому в первом приближении фронт кольраушевской концентрации будет двигаться от границы со скоростью ионов. Время установления стационарного состояния

$$\tau = \frac{l}{v_{\text{подстр.}}} \quad (27)$$

где l — длина области, в которой концентрации принимают кольраушевское значение.

Отношение концентраций растворов в районе границы для случая одновалентных ионов может быть определено из соотношения⁹⁸:

$$\frac{c_2}{c_1} = b \cdot e^{-\frac{u_1 - u_2}{u_1} \cdot \frac{e}{kT} \cdot \frac{v_{\text{гр}} x}{u_2}} \quad (28)$$

где b — константа, u_1, u_2 — подвижности необщих ионов, k — постоянная

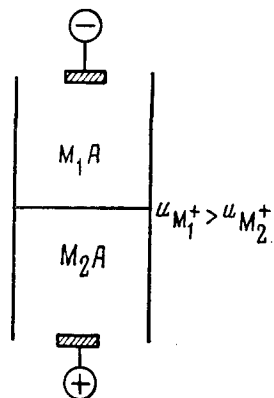


Рис. 3. Схема измерений по методу движущейся границы

Больцмана, T — абсолютная температура, e — заряд электрона, x — расстояние от начала координат.

Это соотношение может быть использовано при оценке ширины ионных границ.

Стабильность границ и скорость подстройки существенно зависят от правильного подбора режима работы измерительной трубки. В первую очередь это касается диапазонов токов и электрических полей. Выделение джоулева тепла вызывает ряд эффектов, которые могут существенно сказаться в методах, использующих ионные границы. Основные эффекты, связанные с температурным режимом:

а. *Изменение температуры раствора.* Из-за выделения джоулева тепла движение границы происходит при температуре, отличной от температуры внешней среды. Изменение числа переноса с температурой должно приводить также к изменению кольраушевской концентрации.

б. *Ионная конвекция.* Подвижность ионов является функцией температуры, поэтому скорости ионов на различных расстояниях от центра трубки будут различными:

$$v_i = [u_0 + \beta \Delta T(\rho)] E \quad (29)$$

где β — температурный коэффициент подвижности, u_0 — подвижность ионов при температуре T_0 .

Поскольку граница движется с некоторой средней скоростью $v_{гр}$, то скорости ионов в некоторой центральной области будут больше скорости границы, а скорости ионов у стенок несколько меньше скорости границы. Таким образом, вдоль трубки будет происходить конвекция ионов со скоростью $\Delta v_i = v_i - \bar{v}_{гр}$. Такое движение ионов эквивалентно дополнительному диффузионному перемешиванию^{99–101}. Увеличение эффективного коэффициента диффузии вызывает размытие границы между электролитами.

в. *Конвективный унос индикаторного электролита.* Это явление заключается в том, что часть индикаторного электролита конвективным потоком уносится в передний электролит. В большинстве случаев граница остается при этом достаточно резкой. Скорость границы становится нелинейной функцией тока¹⁰¹. Конвективный унос индикаторного электролита связан с различием температур в переднем и индикаторном растворах и может быть уменьшен соответствующим подбором теплового режима работы трубки. Другой способ заключается во введении в измерительную трубку пористого заполнителя¹⁰².

К настоящему времени известны несколько способов формирования границ и их регистрации. Четкую границу раздела между растворами можно получить одним из следующих способов.

а. *Метод срезанной границы*¹⁰³. Простейший вариант этого метода представлен на рис. 4, а. Две тщательно притертые пластины 1 и 2 имеют отверстия, в которые вставляются концы трубок 3 и 4, заполненных различными растворами. При движении пластин концы трубок совмещаются, при этом капли растворов на концах трубок срезаются и образуется четкая граница раздела.

в. *Метод воздушного пузырька (воздушной пробки)*¹⁰⁴. На рис. 4, б представлена часть измерительной трубки. Сосуды 5 и 6 предварительно заполняются раствором переднего электролита. Через вспомогательную трубку 7 в капилляр 8 вдавливается пузырек воздуха, который разделяет раствор на две части. Затем сосуд 6 заполняется раствором индикаторного электролита. Резкая граница раздела получается после выдавливания пузырька воздуха из капилляра 8 в трубку 7.

в. *Метод самовозникающей границы*¹⁰⁵. В этом методе (рис. 4, в) используется растворимый электрод 9, над которым находится раствор M_1A . При электролизе образуется раствор индикаторного электролита M_2A с четкой границей раздела с передним раствором. Как было отмечено в работе Кеди и Лонгворта¹⁰⁶, автоматическая подстройка концентрации индикаторного электролита имеет место лишь в непосредственной близости от границы.

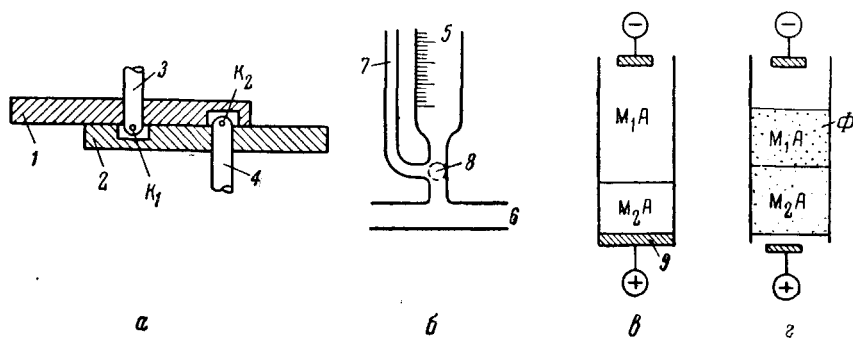


Рис. 4. Способы формирования ионных границ:

а — метод срезанной границы; б — метод воздушного пузырька; в — метод самовозникающей границы; г — метод пористого заполнителя. 1, 2 — пришлифованные пластины; 3, 4 — участки измерительной трубки; k_1, k_2 — капли растворов, 5, 6 — измерительная трубка; 7, 8 — капилляры; 9 — растворимый электрод; Φ — пористый заполнитель

г. *Метод пористого заполнителя*^{102, 107}. Смыкание растворов M_1A и M_2A осуществляется в пористом фильтре Φ (рис. 4, г). После включения тока граница формируется автоматически. Пористый заполнитель уменьшает влияние перемешивания и устраняет конвекцию растворов.

Для регистрации границ используются различные методы. Основными из них являются:

а. *Оптические способы регистрации*. Визуальное наблюдение используется в том случае, когда один из растворов содержит окрашенные ионы или когда показатели преломления исследуемых растворов сильно различаются. В ряде случаев была использована фотосъемка полутеневых проекций^{44, 95}, а также наблюдение за дифракционной картиной, получаемой на экране, расположенном за измерительной трубкой при освещении ее узким пучком света⁹⁸.

б. *Способы, основанные на различии удельных электропроводностей и температур переднего и индикаторного электролитов*. Для регистрации используются либо введенные внутрь трубки дополнительные электроды^{35, 108–112, 287, 288}, либо микротермисторы¹¹³.

в. *Способы с применением радиоактивных индикаторов*^{107, 114, 115, 289}. В исследуемые растворы (или в один из них) вводится небольшое количество β - и γ -активных добавок тех же элементов. Положение границы определяется с помощью хорошо коллимированных счетчиков излучений.

Методы измерения чисел переноса, в которых используются ионные границы, делятся на две группы: непосредственные методы — метод движущейся границы и метод совместного наблюдения движения ионов и раствора и косвенные методы, основанные на применении регулирующего соотношения Кольрауша.

2. Метод движущейся границы

В основе метода движущейся границы лежит соотношение (23), устанавливающее связь между числом переноса и скоростью движения границы. Экспериментально определяется перемещение границы при прохождении определенного количества электричества^{91, 106, 116, 117}. На рис. 5 изображен вертикальный разрез участка измерительной трубки. Объем V_0 , заключенный между сечениями с координатами x_0 и x_1 , обычно фиксируется с помощью меток и весьма точно определяется до опыта. Изменяя время t , в течение которого граница перемещается между метками, и зная ток I и концентрацию C_{M+} исследуемого электролита, рассчитывают число переноса

$$T_{M+} = \frac{V_0 C_{M+} F}{It} \quad (30)$$

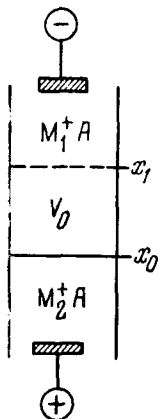


Рис. 5. Измерения методом движущейся границы x_0 — начальное положение границы; x_1 — конечное положение границы

В расчетную формулу вводится затем ряд поправок, Миллер⁹⁴ впервые указал на то, что изменение объема, происходящее из-за электролиза и перемещения ионов, вызывает перемещение раствора относительно измерительной трубки. Величина поправки к объему V_0 может либо быть определена экспериментально^{8, 61, 118-133}, либо вычислена из данных по плотностям растворов и компонент электродов¹³⁴. При малых концентрациях исследуемых растворов необходима дополнительная поправка, связанная с переносом тока ионами, возникающими при диссоциации растворителя и следов примесей¹³⁵. С учетом поправок выражение для расчета числа переноса имеет следующий вид:

$$T_i = \frac{F}{It} c_i (V_0 - \Delta V) \frac{1}{1 - \frac{L_0}{L}} \quad (31)$$

где ΔV — поправка Миллера, L — электропроводность раствора, L_0 — электропроводность, обусловленная примесями.

Измерения методом движущейся границы осложняются необходимостью подбора концентрации индикаторного электролита $c_{\text{инд}}$. в предварительных опытах. Скорости ионов равны скорости границы, если состояние электролитов стационарно ($\frac{dc}{dt} = \frac{dc_{\text{инд}}}{dt} = 0$), т. е. если выполняется регулирующее соотношение Кольрауша. Результаты, приведенные в работах^{106, 109}, свидетельствуют о том, что автоматическое установление соотношения Кольрауша достигается полностью лишь в том случае, если исходная концентрация индикаторного электролита $c_{\text{инд}}^{\text{исх}}$ близка к кольраушевской $c_{\text{инд}}^{\text{к}}$. Практически величина отклонения $c_{\text{инд}}^{\text{исх}}$ от $c_{\text{инд}}^{\text{к}}$ не должна превышать 5—10%. При больших отклонениях процесс подстройки приводит к дополнительному перемещению раствора как целого. Так как до опыта значение $c_{\text{инд}}^{\text{к}}$ неизвестно, то обычно снимают зависимость $T_i = f(c_{\text{инд}}^{\text{исх}})$, вид которой приведен на рис. 6. Значение $c_{\text{инд}}^{\text{к}}$ соответствует середине интервала, в котором число переноса остается постоянным.

Точность измерений чисел переноса уменьшается с увеличением концентрации исследуемых электролитов, поскольку увеличивается поправка, учитывающая перемещение раствора из-за движения границы.

Максимальная концентрация растворов, которые могут быть исследованы методом движущейся границы, не превышает 0,1 N. Ограничения связаны с эффектами конвективного перемешивания и конвективного уноса. Использование пористого заполнителя не представляется возможным, так как метод не позволяет учитывать электроосмотическое перемещение раствора.

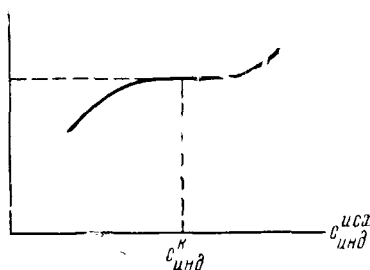


Рис. 6. Зависимость чисел переноса от концентрации индикаторного электролита при измерениях методом движущейся границы

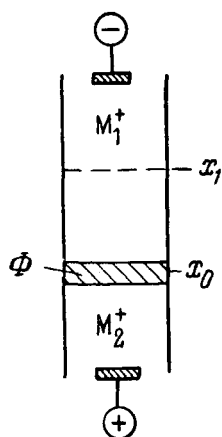


Рис. 7. Аналитический метод движущейся границы
Ф — пористая перегородка; x_0 и x_1 — начальное и конечное положения ионной границы

Разновидностью метода является аналитический и дифференциальный методы движущейся границы.

Принцип аналитического метода состоит в следующем. Измерительный сосуд, разделенный на две части пористой перегородкой Ф (рис. 7), заполняется электролитами M_1A и M_2A . При пропускании тока граница выходит из фильтра (положение x_0) и через время t занимает положение x_1 . Количество ионов M_2^+ над фильтром определяется обычным аналитическим методом и позволяет рассчитывать числа переноса в растворе M_2A . Для расчета используется соотношение, аналогичное выражению (30):

$$T_{M_2^+} = \frac{V_0 C_{M_2^+} F}{It} \quad (32)$$

Недостаток этого метода состоит в неопределенности концентрации раствора M_2A , поступающего в объем над фильтром в том случае, когда исходные концентрации передних растворов не подобраны в соответствии с регулирующим соотношением Кольрауша. В общем случае это должно приводить к зависимости результатов от концентрации переднего электролита.

Дифференциальный метод¹¹⁷ использует концентрационные границы^{92, 94, 137, 138}, т. е. границы, образованные растворами разных концент-

раций c' и c'' одной и той же соли. Объем, проходимый границей, пропорционален разнице чисел переноса ионов при концентрации c' и c'' . Метод используется в основном для определения концентрационной зависимости чисел переноса, а также оказывается полезным в тех случаях, когда не может быть использован прямой метод¹³⁹. Расчетная формула имеет вид:

$$T'_{M+} - T''_{M+} = \frac{V_0 (c' - c'') F}{It} \quad (33)$$

Ограничение в применении этого метода связано с устойчивостью концентрационных границ⁹⁶.

Точность измерений методом движущейся границы в значительной степени определяется точностью положения ионных границ. Как указано в обзоре², предельно достигнутая точность метода — 0,03%.

3. Метод совместного наблюдения движения ионов и раствора

Каймаковым и Фиксом разработан метод измерений чисел переноса, свободный от ограничений и недостатков, присущих методу движущейся границы¹⁰². В то время, как в методе движущейся границы координатная система связана с измерительной трубкой и перемещение раствора в целом

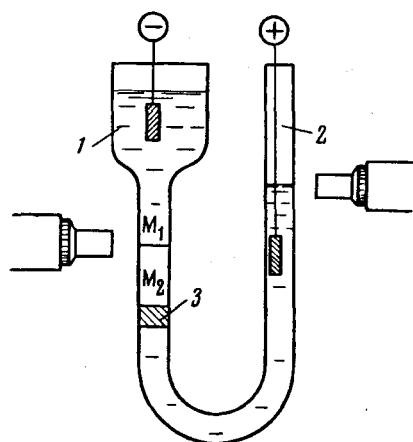


Рис. 8. Измерения методом совместного наблюдения:

1 — катодное колено измерительной трубки; 2 — анодное колено измерительной трубки; 3 — пористый фильтр

учитывается миллеровской поправкой, в методе совместного наблюдения измеряется поток растворителя, проходящий через ионную границу, что достигается одновременным наблюдением за движением ионов и раствора. В общем случае перемещение раствора определяется: а) разностью уровней жидкостей в катодном и анодном коленях измерительной трубки (противоток); б) разницей в плотностях переднего и индикаторного раствора; в) электродными процессами и перемещением границ; г) электроосмотическим течением раствора.

Если раствор перемещается под действием внешних сил, то скорость границы $v_{гр}$ есть сумма скоростей ионов v_i и раствора v_p .

$$v_{гр} = v_i + v_p \quad (34)$$

т. е.

$$v_i = v_{гр} - v_p = \frac{jT_i}{Fc}$$

Это соотношение и лежит в основе метода совместного наблюдения движения ионов и раствора.

Принципиальная схема измерений чисел переноса представлена рис. 8. Измерения производятся в U-образной трубке, катодное 1 и анодное 2 колена которой разделены пористым фильтром 3. Фильтр служит гидродинамическим сопротивлением, а также областью, где формируется граница. Общий способ определения чисел переноса заключается в измерении скоростей границы и раствора при различных плотностях тока. Графически строятся зависимости $v_{гр} = f(I)$ и $v = f(I)$. Очевидно, что

результатирующая зависимость представляет собой прямую линию, угол наклона которой связан с числом переноса соотношением:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{T_i}{F c_i} \quad (35)$$

где c_i — концентрация ионов в г-экв/л.

Вид экспериментальных зависимостей приведен на рис. 9.

В методе совместного наблюдения нет необходимости подбирать концентрацию индикаторного электролита. Нарушение гидродинамического равновесия, связанное с установлением кольраушевской концентрации, в этом методе автоматически учитывается. Управление движением границ с помощью противотока, а также использование пористых заполнителей значительно расширяют возможности метода в отношении диапазона температур и концентраций исследуемых электролитов.

Практически наиболее важным случаем являются измерения при неподвижной границе. Граница удерживается противотоком неподвижно относительно трубки, и измеряется накопление растворителя в анодном колене¹⁰¹. Расчет числа переноса катионов производится по формуле:

$$T_{M+} = \frac{F}{I} v_p \cdot c_i S_A \quad (36)$$

где v_p — скорость накопления растворителя в анодном колене, c_i — концентрация ионов в г-экв/кг растворителя, I — общий ток через трубку, S_A — внутреннее сечение анодной трубки.

Таким образом, в расчетную формулу не входит сечение трубки, в которой находится граница. При расчетах чисел переноса следует учитывать возможное изменение объема накапливающегося растворителя^{101, 140}.

С помощью метода совместного наблюдения получено значительное количество данных, относящихся к концентрированным растворам электролитов. Принципиально этот метод позволяет получать результаты с точностью, не уступающей точности метода движущейся границы.

4. Методы, основанные на использовании регулирующего соотношения Кольрауша

В прямых методах из данных одного опыта можно непосредственно определять значения чисел переноса. В методах, основанных на использовании регулирующего соотношения, числа переноса рассчитываются,

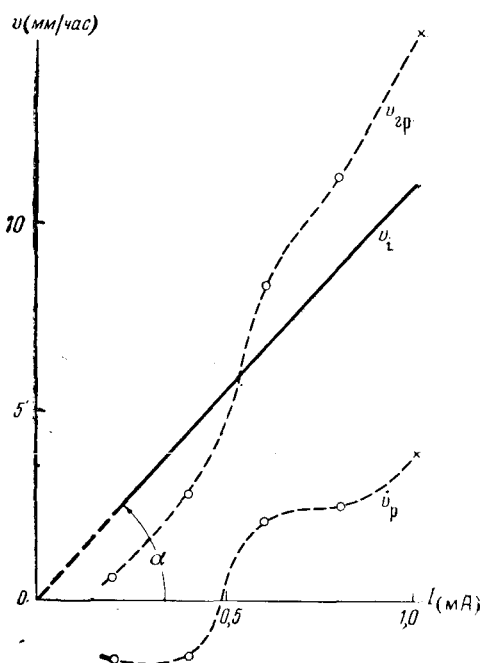


Рис. 9. Экспериментальные кривые, полученные методом совместного наблюдения¹⁰², для растворов NH_4Cl с $c=3N$ при 20°

$v_{гр}$ — скорость движения ионной границы; v_p — скорость движения раствора; v_i — скорость движения ионов

если известны стационарные концентрации следующих друг за другом электролитов и число переноса в одном из них. Задача определения чисел переноса сводится к соответствующему подбору электролитов и экспериментальному определению стационарных концентраций. Первые определения стационарных концентраций были сделаны Кеди и Лонгсвортом¹⁰⁶. Хартли⁹³ предложил метод определения стационарных концентраций, который был использован в ряде работ^{141–145}. Для опреде-

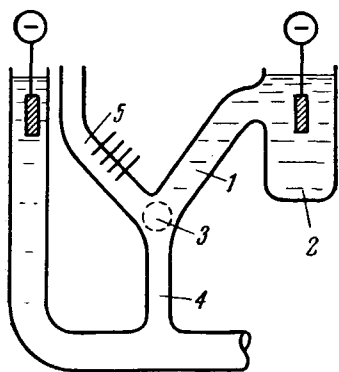


Рис. 10. Часть прибора Хартли и Самиса¹⁴⁷ для определения кольраушевских концентраций. 1 — раствор переднего электролита; 2 — катодный сосуд; 3 — капиллярный переход; 4 — индикаторный электролит; 5 — дополнительный сосуд для измерения электропроводности исследуемых электролитов

ления концентраций использовался кондуктометрический анализ^{109, 146}. На рис. 10 приведен участок измерительной трубки прибора Самиса и Хартли¹⁴⁷. Раствор переднего электролита, находящийся в трубке 1 и сосуде 2, приводился в соприкосновение с индикаторным электролитом, находящимся в трубке 4, методом воздушной пробки в переходе 3. При пропускании тока граница двигалась по трубке 1. Движение границы частично компенсировалось противотоком, в результате чего раствор кольраушевской концентрации поступал в сосуд с измерительными электродами 5.

Верхний предел исследуемых концентраций (0,1 N) определялся отсутствием мер, уменьшающих влияние конвективного уноса.

В работах^{44, 95, 148, 149} для определения стационарных концентраций использовался рефрактометрический анализ.

Решение вопросов, связанных с процессом подстройки в концентрированных растворах, привело к разработке новых методов. Особенностью работы с концентрированными растворами является устранение

влияния конвективного уноса. Это осуществляется либо путем уменьшения диаметра измерительной трубки, либо применением пористых заполнителей. В работе⁹⁸ измерения проводились в капиллярах с диаметром ~0,1 мм при высоких напряженностях электрического поля. Определение стационарных концентраций производилось путем измерения длин столбиков исследуемых электролитов, «зажатых» между передним и индикаторным растворами.

В работах^{150–152} измерения проводились в широких трубках, заполненных кварцевым песком. Определение стационарных концентраций производилось либо с помощью введенных внутрь трубки Pt электродов, либо с помощью полупроводникового микротермистора. Методика позволяла производить в одном опыте измерения стационарных концентраций в нескольких следующих друг за другом электролитах.

V. ИЗМЕРЕНИЯ ЧИСЕЛ ПЕРЕНОСА И ПОДВИЖНОСТЕЙ В СМЕСЯХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Для исследования смесей растворов электролитов использовался как метод Гитторфа^{151–161}, так и метод движущейся границы^{117, 162–166}. При измерении чисел переноса методом Гитторфа одновременно анализируется изменение концентраций всех компонент раствора в приэлектродных объемах. Нижний предел концентрации введенной примеси лимити-

руется точностью химического анализа компонент. Наибольшая общая концентрация смеси ограничивается конвективным перемешиванием¹⁶⁷. В первых работах по исследованию смесей методом Гитторфа^{154, 155, 292} был использован весьма несовершенный анализ, что привело авторов к ошибочным суждениям о структуре смесей бинарных электролитов. Наиболее точные результаты дает метод движущейся границы. При измерениях этим методом образуется граница между смесью и индикаторным электролитом. При наложении электрического поля смесь разделяется и образуется вторая граница между ионами смеси, имеющими различные подвижности. Скорость движения этой границы пропорциональна числу переноса иона примеси¹¹⁷. Применение метода движущейся границы ограничивается сравнительно малой общей концентрацией исследуемых смесей ($c_{\text{об}} < 0,1 N$). В работах¹⁶⁸⁻¹⁷⁰ описана методика измерения подвижностей и чисел переноса ионов, введенных в качестве малых (проценты или доли процента) примесей в концентрированные растворы электролитов. В основе методики лежит разделение смеси в электрическом поле и накопление примесных ионов между смесью и индикаторным электролитом. Границы находятся в пределах пористого заполнителя. Столбик выходящей примеси удерживается противотоком неподвижно относительно измерительной трубки. Определение чисел переноса примеси сводится к измерению количества вещества, находящегося в столбике. Точность результатов, полученных этим методом, составляет 2—3%.

Данных по числам переноса и подвижностям в смесях растворов получено сравнительно мало и в большинстве своем они носят отрывочный характер.

VI. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ЧИСЛАМ ПЕРЕНОСА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

К настоящему времени имеется много экспериментальных работ, посвященных измерению чисел переноса различными методами. В справочной литературе¹⁷¹⁻¹⁷⁴ неоднократно приводились сводные таблицы по числам переноса. Наиболее полные сведения, относящиеся как к водным, так и неводным растворам электролитов, а также смесям электролитов, содержатся в справочнике Лацдолта и Бернштейна¹⁷¹. Использование этих данных существенно осложняется тем, что результаты работ приводятся без их критического анализа. Кроме того, за последние годы было выполнено значительное количество работ, относящихся главным образом к исследованию водных растворов электролитов высоких концентраций, результаты которых в справочник не вошли. В советской литературе таблицы по числам переноса имеются в «Справочнике химика»¹⁷⁴ и «Справочном томе Технической Энциклопедии»¹⁷³. Следует отметить, что приведенные в них результаты базируются на ранних работах по измерениям чисел переноса в водных растворах электролитов и поэтому не дают полного представления ни о появившихся за последнее время новых методах, ни о полученных с их помощью величинах.

Экспериментальное значение чисел переноса одних и тех же электролитов в большинстве случаев отличаются друг от друга. Расхождение результатов в области растворов малых концентраций невелики и причины их неоднократно обсуждались в литературе (см., например, 2, 3, 36, 117, 172). В области растворов высоких концентраций расхождения результатов часто весьма значительны^{12, 39, 75}. В связи с этим при составлении общей таблицы чисел переноса катионов в водных растворах электролитов (табл. 1) и таблицы чисел переноса для водных растворов смеси электролитов (табл. 2) мы исходили из следующего.

ТАБЛИЦА 1

Вещество	Т, °С	Концентрация электролита, г-экв/л																	Метод	Ссылки на литературу	
		0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	5,0	6,0	7,0	9,0	10,0	12,0			15,0
AgClO ₃	25			0,499																дв. гр.	176
AgClO ₄	25	0,4783	0,4781	0,4774	0,4774															То же	177, 176
AgNO ₃	18		0,471	0,471	0,472	0,472	0,473	0,481	0,499	0,513	0,524									Гитт.	176, 19—25, 40, 120, 162, 172, 178—186, 188, 190, 191, 282
	25	0,4647	0,4648	0,4652	0,4664															дв. гр.	177, 136
	40			0,4729	0,4737															То же	191
AgNO ₃	25	0,481	0,461																	Гитт.	192
Ag ₂ SO ₄	17				0,446															То же	19—25
Ag ₂ SiF ₆	22			0,475																» »	176
BaCl ₂	18		0,450	0,450	0,440	0,420	0,408	0,389	0,360	0,350	0,343									» »	172, 36, 178, 180, 181, 193—197, 49, 52—54
	25		0,439	0,426	0,418	0,406	0,386	0,377	0,374	0,372										э. д. с.	
BaBr ₂	18	0,436	0,441		0,410															Гитт.	198
BaI ₂	18			0,426	0,415															дв. гр.	197
Ba(NO ₃) ₂	25			0,456	0,456	0,455	0,446													Гитт.	198
CaBr ₂	18			0,409	0,396															дв. гр.	172, 197, 199
CaCl ₂	15	0,4261	0,4231	0,4188	0,4105	0,4024	0,3964	(0,15)	0,289	0,268	0,259	0,253	0,252	0,251						То же	200
	25			0,420	0,413	0,404	0,387	0,339	0,289	0,268	0,259	0,253	0,252	0,251						э. д. с.	49, 120, 200, 201
	35	0,4354	0,4424	0,4281	0,4198	0,4117	0,4057	(0,15)												дв. гр.	200
CaI ₂	18			0,416	0,400															То же	202
Ca(NO ₃) ₂	20	0,450																		Гитт.	202, 203
Ca(OH) ₂	25	0,214																		То же	178, 180, 181
CaSO ₄	18	0,441																		дв. гр.	202, 203
CdBr ₂	25			0,434	0,431	0,426	0,408	0,358	0,222	0,152	0,078	0,028	—0,166							э. д. с.	204, 178, 180, 181, 194, 196, 205
CdCl ₂	25			0,485	0,463	0,460	0,471	0,499	0,471	0,424	0,381	0,307	0,161	0,095	0,037	—0,105	—0,192			э. д. с.	204, 178, 180, 181, 194, 196, 205
CdCl ₂	20				0,4338															дв. гр.	206
CdI ₂	18	0,445	0,442	0,440	0,440	0,317	0,160	0	—0,12	0,18	0,22									Гитт.	172
CdSO ₄	18		0,388	0,384	0,378	0,369	0,349	0,323	0,294	0,254										То же	194, 196, 202, 203
	25	0,384	0,384	0,384	0,384	0,369	0,328	0,295	0,279	0,265	0,240	0,195								э. д. с.	204, 207, 208
CeCl ₃	25		0,4636	0,4582	0,4494	0,4390														Гитт.	45, 87
CoBr ₂	18		0,397	0,397	0,390															Гитт.	172, 209
CoCl ₂	20					0,346	0,339	0,321	0,299	0,281	0,266	0,247	0,224	0,215	0,209					с. н.	151, 178, 180, 181, 210
Co(NH ₃) ₆ Cl ₃	25		0,5673		0,5647															дв. гр.	210
CsBr	18			0,497		0,493														То же	197
CsCl	25			0,390	0,377	0,365	0,346	0,336												Гитт.	211, 178, 180, 181, 197
CsI	18			0,497		0,497														дв. гр.	197, 86, 212
CuBr ₂	25						0,445	0,440	0,420	0,325	0,285	0,138	0,037	0,09	—0,146					Гитт.	209
	35							0,365	0,275	0,165	0,133	0,042	—0,145	—0,238	—0,335					То же	213
CuCl ₂	20							0,351	0,331	0,315	0,301	0,278	0,251	0,245	0,240	0,233				с. н.	39, 178, 180, 181, 198, 209, 213
CuSO ₄	18			0,375	0,375	0,375	0,357	0,328	0,304	0,286	0,280									Гитт.	172, 19—25, 178, 180, 181, 193, 194, 196, 198, 214, 215
	25					0,359	0,339	0,304												дв. гр.	216
ErBr ₃	25			0,4366	0,4248	0,4121														То же	217

[illegible]

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

Вещество	T, °C	Концентрация электролита, г-экв/л																	Метод	Ссылки на литературу	
		0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,5	1,0	1,5	2,0	3,0	5,0	6,0	7,0	9,0	10,0	12,0			15,0
KMnO ₄ KNO ₃	20	0,548	0,547	0,540	0,538	0,540	0,555	0,678	(0,4)											дв. гр.	254, 178, 180, 181,
	18					0,503	0,504	0,508	0,513	0,518	0,521									То же	172, 19—25, 162, 197, 245
KOH K ₂ SO ₄	25		0,5084	0,5087	0,5093	0,5103	0,5120													Гитт.	19—25, 136, 245
	25		0,263	0,263	0,263	0,263	0,263	0,263	0,263											То же	255 104, 19—25, 194— —196, 245, 104, 159, 252
LaBr ₃ LaCl ₃ LiCl	35	0,494	0,488	0,489	0,483															» »	197
	25					0,4574	0,4516	0,4426	0,4325											» »	185
	25										0,4216	0,3935	0,3669	0,3459	0,3282	0,3012				с. н.	257, 36, 45, 256, 258
	20																			с. н.	259, 135, 140, 178, 180, 181
	25			0,3296	0,3240	0,3192	0,3126	0,2994	0,2863	0,2765	0,2688	0,2571								Гитт.	110, 48, 52—55, 167, 198, 260, 283, 284
	40										0,264	0,242	0,240	0,238	0,236	0,235	0,234	(11,0)	с. н.	259, 47, 253, 261	
LiI	60										0,277	0,260	0,257	0,255	0,255	0,256	0,257		То же	259	
	90										0,300	0,276	0,278	0,279	0,283	0,286	0,289		» »	259	
LiNO ₃	20	0,318																		Гитт.	262
	25						0,317		0,267											центр.	55, 56, 86, 87, 212
	20											0,312	0,323	0,334	0,358	0,376	0,412	0,420 (13,0)	с. н.	263	
	30											0,307	0,318	0,330	0,359	0,375	0,408	0,425	То же	263	
LiOH Li ₂ SO ₄ MgBr ₂ MgCl ₂	40											0,313	0,322	0,334	0,360	0,378	0,411	0,422	» »	263	
	18					0,150	0,150	0,140	0,13	0,11	0,236	0,226	0,211						Гитт.	198, 172, 262, 97	
	25			0,385	0,386	0,350			0,283	0,259	0,236	0,226	0,211						с. н.	264, 262, 97	
	18																		дв. пр.	202	
	18						0,320	0,308	0,291	0,280	0,271	0,250	0,224	0,217	0,212	0,209			Гитт.	202, 172, 178, 180, 181, 265	
										0,292	0,277	0,253	0,226						с. н.	175, 64, 159, 198	
MgI ₂ MgSO ₄ MnBr ₂ MnCl ₂	20			0,388		0,350								0,217	0,212	0,209			с. н.	202	
	18		0,385	0,382	0,372	0,360	0,350	0,310	0,250	0,249	0,247	0,240							дв. гр.	172, 159, 178, 180, 181	
	18		0,490	0,490	0,486	0,470													Гитт.	172	
	18		0,497	0,497	0,485	0,471													То же	172	
NaBr	18	0,395	0,395	0,395															» »	178, 180, 181, 172, 198, 202, 19—26, 48, 52—54, 120, 135, 176,	
																			Гитт.	172	
NaCl	18		0,396	0,395	0,392	0,389	0,380	0,377	0,363	0,360	0,358	0,354	0,350						дв. гр.	267 } 178, 180	
	25	0,3930	0,3918	0,3903	0,3878	0,3853													То же	267 } 181, 198, 202, 237	
	35	0,3970	0,3958	0,3944	0,3919	0,3822													» »	267 } 244, 266, 97	
	45	0,4008	0,3996	0,3982	0,3957	0,3932													Гитт.	198, 172, 178, 180, 181	
Na ₂ CO ₃ NaI	18				0,48	0,47	0,47	0,46	0,452	0,454	0,458								дв. гр.	202, 212	
	18				0,381	0,376													центр.	55, 56, 60	
	25	0,42				0,46													Гитт.	269, 268	
NaHPO ₃ NaNO ₂	19				0,371														То же	198, 136, 172, 178, 180, 181, 285	
NaOH	25	0,203	0,197	0,189	0,183	0,177	0,169	0,163											э. д. с.	270, 172, 178, 180, 181, 198, 202, 271	

[illegible]

ТАБЛИЦА 2

Значения чисел переноса катионов в водных растворах смесей электро литов

Вещество		T, °C	Концентрация г-экв/л		T _{M+} (1)	T _{M+} (2)	Метод	Ссылки на литературу
компонента I	компо- нента II		c ₁	c ₂				
BaCl ₂ +HCl		18	0,05	0,05	0,0955	0,648	Гитт. » дв.гр.	160
		18	0,05	0,05	0,191	0,271		160
		25	0,000	0,100		0,8314		120
BaCl ₂ +KCl			0,025	0,075		0,7619		
			0,05	0,05		0,6518		
			0,075	0,025		0,4537		
CaCl ₂ +LiCl		20	0,1	5,0	0,0028		м. п.	169
			0,12	6,0	0,0014			
			0,16	8,0	—0,0048			
			0,20	10,0	—0,011			
CsCl+NaCl		25	0,24	12,0	—0,0093		Гитт.	161
			0,1	1,9	0,026			
			0,05	1,95	0,014			
			0,2	3,8	0,026			
		20	0,1	3,9	0,013		м. п.	169
			0,05	5,0	0,0038			
			0,06	6,0	0,0020			
			0,07	7,0	0,0009			
			0,08	8,0	0,0002			
			0,09	9,0	—0,0007			
			0,1	10,0	—0,0012			
CuCl ₂ +LiCl		20	0,04	4,0	0,00007		м. п.	169
			0,06	6,0	—0,0014			
			0,08	8,0	—0,0032			
			0,1	10,0	—0,0050			
			0,12	12,0	—0,0042			
			0,04	2,0	0,0055			
			0,07	3,5	0,0019			
			0,1	5,0	—0,0001			
			0,13	6,25	—0,0035			
			0,17	8,5	—0,0061			
			0,215	10,75	—0,0102			
			0,25	12,50	—0,0083			
		20	0,20	5,0	0,0025		То же	168
			0,24	6,0	0,0074			
			0,32	8,0	—0,0027			
			0,40	10,0	—0,0077			
			0,48	12,0	—0,011			
			0,11	5,5	—0,0032			
			0,17	8,5	—0,012			
			0,10	5,0	0,0015			
		40						
		60						
CuCl ₂ +LiCl		60	0,14	7,0	0,0000		м. п.	168
			0,16	8,0	—0,0030			
			0,20	10,0	—0,0061			
			0,24	12,0	—0,0062			
HCl+KCl		17	0,1123	1,978	0,116	0,400	Гитт.	167
			0,0999	0,1005	0,637	0,123		
			0,1060	0,2509	0,475	0,220		
			0,1042	0,509	0,337	0,307		
			0,1020	1,008	0,191	0,380		
			0,1105	2,685	0,074	0,464		
			0,1129	3,100	0,074	0,457		
			0,075	0,025	0,7456	0,0503		
		20					дв. гр.	117,160
		25	0,05	0,05	0,6198	0,1242		
			0,025	0,075	0,4109	0,2477		

ТАБЛИЦА 2 (продолжение)

Вещество		Т, °С	Концентрация г-экв/л		Т _{М+} (I)	Т _{М+(2)}	Метод	Ссылки на литературу
компонента I	компонента II		с ₁	с ₂				
HCl+LiCl		17	0,0998	0,3074	0,476	0,148	Гитт.	167
		20	0,1165	0,0888	0,705	0,055	м. п.	170
			8,0	0,16		0,0020		
			9,0	0,18		0,0002		
			10,0	0,20		0,0008		
HCl+NaCl			11,0	0,22		0,0022	Гитт.	167,157
		14	0,1055	1,905	0,232	0,266		
			0,15	0,05	0,770	0,0333		
		20	0,1005	0,0967	0,662	0,086		
			0,1081	2,272	0,111	0,347		
HCl+NaCl		21	0,0977	1,019	0,392	0,208	Гитт.	167,157
			0,0944	1,900	0,119	0,310	дв. гр. Гитт.	166 161
			0,1041	4,332	0,049	0,330		
KCl+LiCl		25	0,050	0,050	0,2774	0,1435	»	158
			0,1	1,9		0,036		
			0,05	1,95		0,019		
			0,2	3,80		0,036		
			0,1	3,90		0,022		
KCl+NaCl		25	0,798	0,202	0,368	0,063	»	161,291
			0,745	0,254	0,372	0,084		
			0,664	0,336	0,338	0,109		
			0,517	0,493	0,262	0,169		
			0,491	0,509	0,256	0,157		
			0,322	0,678	0,159	0,246		
			0,224	0,776	0,129	0,239		
			0,198	0,802	0,108	0,288		
			0,2	1,8	0,057			
			0,08	1,92	0,019			
			0,04	1,96	0,010			
			0,10	3,9	0,017			
			0,20	3,8	0,038			
			0,2	4,8	0,025			
			0,50	4,5	0,052			
NaCl+RbCl		25	1,9	0,10		0,034	Гитт.	161
		25	1,95	0,05		0,017		
			3,8	0,20		0,031		
			3,9	0,10		0,015		

а. По каждому из соединений в таблицу включались результаты, охватывающие наиболее широкий диапазон концентраций и температур.

б. В случае существенного расхождения результатов, полученных различными методами, при равных диапазонах концентраций и температур отдавалось предпочтение значениям чисел переноса, измеренным методом движущейся границы в области малых концентраций и методом совместного наблюдения в области высоких концентраций.

в. В редких случаях, когда результаты, полученные различными методами для какого-либо из соединений хорошо согласовывались между собой, их совмещали.

В первом столбце табл. 1 указано химическое соединение. Во втором — температура, при которой производились измерения. Концентрационный диапазон от 0,005 *N* до 15 *N* разбит на 15 интервалов, концентрация дана в г-экв/л (*N*). Значения чисел переноса для промежуточных концентраций, отсутствующие в оригинальных работах, нахо-

дились путем графической интерполяции. Числа переноса анионов пересчитывались на катионные, исходя из предположения, что $T_k + T_a = 1$. Точность приводимых результатов определяется последней значащей цифрой. В круглых скобках указана концентрация, соответствующая стоящему рядом с ней числу переноса. В столбце «метод» указан метод измерения приведенных в таблицах чисел. Сокращения соответствуют: Гитт.—методу Гитторфа, э. д. с.—методу э. д. с., дв. гр.—методу движущейся границы, с. п.—методу совместного наблюдения движения ионов и раствора, центр.—методу, основанному на определении э. д. с. гравитационной ячейки.

В столбце 1 табл. 2 указаны компоненты смеси водных растворов электролитов. В столбце 2—температура. В столбцах 3 и 4—концентрации компонент в г-экв/л, соответствующие компонентам в порядке их последовательности в столбце 1. В столбцах 5 и 6 даны числа переноса катионов компонент в той же последовательности. Сокращения в обозначениях методов те же, что и в табл. 1. Сокращение м. п.—соответствует методу определения чисел переноса малых примесей. В последнем столбце обеих таблиц приведены ссылки на литературу. Первая цифра соответствует работе, данные которой включены в таблицы, последующие относятся к исследованию того же соединения.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Скорчеллетти, Теоретическая электрохимия, Госхимиздат, 1959.
2. M. Spiro, Physical Method of Organic Chemistry, p. IV, N. Y., 1960.
3. Р. Робинсон, Р. Стокс, Растворы электролитов, ИЛ, 1963.
4. R. Naase, Ztschr. phys. Chem., **39**, 27 (1963).
5. O. Lodge, Report of the British Acs. for the Advancement of Science Birmingham, 1886, стр. 389.
6. W. C. D. Whethem, Phil. Trans. A184, 337 (1893).
7. R. M. Fuoss, C. A. Krauss, J. Am. Chem. Soc., **55**, 2387 (1933).
8. Г. Харнед, Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, ИЛ, 1952.
9. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, Госхимиздат, 1951.
10. А. К. Бабко, Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах, Изд. АН СССР, 1955.
11. К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев, Константы нестойкости растворов электролитов и гидратация ионов, Изд. АН СССР, 1957.
12. Е. А. Каймаков, В. И. Шарков, ЖФХ, **38**, 1645 (1964).
13. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, Изд. АН СССР, 1957.
14. Б. П. Константинов, В. П. Трошин, ЖПХ, **36**, 449 (1963).
15. В. П. Трошин, ЖПХ, **36**, 1344 (1963).
16. Б. П. Константинов, В. П. Трошин, ЖПХ, **35**, 2420 (1962).
17. В. П. Трошин, ЖПХ, **36**, 1342 (1963).
18. W. Hittorf, Ann. Physik, **89**, 177 (1853).
19. W. Hittorf, Pogg. Ann., **98**, 1 (1856).
20. W. Hittorf, Там же, **103**, 1 (1858).
21. W. Hittorf, Там же, **106**, 338 (1859).
22. W. Hittorf, Там же, **106**, 513 (1859).
23. W. Hittorf, Ostwald Klassiker, № 21 и 23.
24. W. Hittorf, Ztschr. phys. Chem., **39**, 612 (1901).
25. W. Hittorf, Там же, **43**, 49 (1903).
26. P. Walden, Das Leitvermögen der Lösungen Ostwald-Druckers Handbuch, Bd. IV, Leipzig, 1924.
27. W. Washburn, J. Am. Chem. Soc., **31**, 322 (1909).
28. M. E. Laing, J. Phys. Chem., **28**, 678 (1924).
29. F. T. Wall, C. S. Stent, J. J. Onderjicin, J. Phys. Colloid. Chem. **54**, 979 (1950).
30. A. L. Lewy, J. Chem. Educat., **29**, 384 (1952).
31. H. W. Hoyer, K. I. Mysels, D. Stigter, J. Phys. Chem., **58**, 385 (1954).
32. F. Fairbrother, N. Scott, J. Chem. Soc., **77**, 452 (1955).
33. B. J. Steel, R. H. Stokes, J. Phys. Chem., **62**, 450 (1958).
34. I. M. McBain, Proc. Wash. Acad. Sci., **9**, 1 (1907).
35. З. П. Козьмина, Кандидат. диссертация, ЛГУ, 1941.
36. N. W. Rosenberg, J. H. George, W. D. Potter, J. Electrochem. Soc., **104**, 111 (1957).
37. T. R. E. Kressman, P. A. Stanbringe, F. L. Tye, Trans. Faraday Soc., **59**, 2129 (1963).
38. D. A. MacInnes, M. Dole, J. Am. Chem. Soc., **53**, 1357 (1931).
39. Б. П. Константинов, Е. А. Каймаков, ЖФХ, **36**, 842 (1962).

40. D. A. MacInnes, I. A. Cowprthnait, T. C. Huang, J. Am. Chem. Soc., **49**, 1710 (1927).
41. L. P. Hamet, F. A. Lowenheim, Там же, **56**, 2620 (1934).
42. D. N. Mooney, Minimizing Convection Currents in Electrophoresis Measurements in Temperature, N. Y., 1941.
43. G. Kortüm, A. Weller, Naturforsch., **5a**, 590 (1950).
44. D. H. Moore, Phys. Methods of Organic Chemistry, ch. 47, N. Y., 1959.
45. F. H. Spedding, P. E. Porter, J. M. Wright, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2778 (1952).
46. H. Helmholtz, Wied. Ann., **3**, 201 (1878).
47. D. A. MacInnes, K. Parker, J. Am. Chem. Soc., **37**, 1445 (1915).
48. D. A. MacInnes, J. A. Beatie, Там же, **42**, 1117 (1920).
49. W. W. Lucasse, Там же, **47**, 743 (1925).
50. Р. А. Колли, ЖРФХО, ч. физич., **7**, 332 (1875).
51. R. A. Collie, Ann. Phys. Chem., **157**, 624 (1876).
52. Des T. Coudres, Ann. Phys. und Chem., **49**, 284 (1893).
53. Des T. Coudres, Там же, **55**, 213 (1895).
54. Des T. Coudres, Там же, **57**, 232 (1896).
55. R. C. Tolman, Prog. Am. Acad. Arts. Sci., **46**, 109 (1910).
56. R. C. Tolman, J. Am. Chem. Soc., **33**, 121 (1911).
57. S. W. Grinnell, F. O. Koeing, Там же, **64**, 682 (1942).
58. D. A. MacInnes, B. P. Ray, Там же, **71**, 2987 (1949).
59. D. A. MacInnes, M. Dayhoff, Symp. Electrochem. Const. Washington, 1951.
60. D. A. MacInnes, M. Dayhoff, J. Chem. Phys., **20**, 1034 (1952).
61. D. A. MacInnes, Principles of Electrochemistry, N. Y., 1939.
62. D. G. Miller, Chem. Rev., **60**, 15 (1960).
63. J. Jones, M. Dole, J. Am. Chem. Soc., **51**, 1073 (1939).
64. C. L. A. Schmidt, Ztschr. phys. Chem., **211**, 1/2, 93 (1959).
65. A. S. Brown, D. A. MacInnes, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1356 (1935).
66. T. Shedlowsky, D. A. MacInnes, Там же, **58**, 1970 (1936).
67. M. Hornibrook, G. Janz, A. R. Cordon, Там же, **64**, 513 (1942).
68. R. H. Stokes, B. J. Levien, Там же, **68**, 333 (1946).
69. S. Popoff, J. Phys. Chem., **32**, 1056 (1928).
70. H. S. Harned, I. O. Morrison, Am. J. Sci., **33**, 161 (1937).
71. R. G. Bates, S. F. Acree, J. Res. Natl. Bur. Stand., **30**, 129 (1943).
72. F. Hovolka, J. Am. Chem. Soc., **69**, 533 (1947).
73. G. J. Hallis, J. Chem. Soc., **73**, 305 (1951).
74. A. V. Jones, H. N. Parton, Trans. Faraday Soc., **48**, 8 (1952).
75. C. I. Janz, H. Taniguchi, Chem. Rev., **53**, 397 (1953).
76. E. L. Purlee, E. Grunwald, J. Phys. Chem., **59**, 1112 (1955).
77. D. Feakins, C. M. French, J. Chem. Soc., **78**, 3168 (1956).
78. H. Taniguchi, G. I. Janz, J. Electrochem. Soc., **104**, 123 (1957).
79. A. B. Lemb, T. A. Larson, J. Am. Chem. Soc., **42**, 229 (1920).
80. D. A. MacInnes, J. L. Jeh, Там же, **43**, 2563 (1921).
81. E. J. Roberts, F. Fenwick, Там же, **49**, 2787 (1927).
82. E. A. Guggenheim, Там же, **52**, 1334 (1930).
83. J. V. Lakhani, Там же, **54**, 179 (1932).
84. C. N. Gosh, J. Indian Chem. Soc., **12**, 15 (1935).
85. D. A. MacInnes, B. R. Ray, Rev. Sci. Instr., **20**, 52 (1949).
86. D. A. MacInnes, B. R. Ray, J. Am. Chem. Soc., **80**, 1029 (1958).
87. K. O. Pedersen, Ztschr. phys. Chem., **A170**, 41 (1934).
88. R. H. Stokes, B. J. Levien, J. Am. Chem. Soc., **68**, 1852 (1946).
89. M. Kerker, W. F. Espenschied, Там же, **80**, 776 (1958).
90. M. Spiro, Trans. Faraday Soc., **55**, 1207 (1959).
91. W. Nernst, Ztschr. Electrochem., **3**, 308 (1897).
92. F. Kohlrausch, Wied. Ann. Phys. und Chem., **62**, 209 (1897).
93. G. S. Hartly, Trans. Faraday Soc., **30**, 648 (1934).
94. W. L. Miller, Ztschr. phys. Chem., **69**, 436 (1909).
95. L. G. Longworth, J. Am. Chem. Soc., **66**, 449 (1944).
96. А. М. Стефановский, Кандидат. диссертация, ЛФТИ АН СССР, 1950.
97. В. Б. Фикс, Кандидат. диссертация, ЛФТИ АН СССР, 1954.
98. В. П. Константинов, О. В. Ошуркова, ДАН, **148**, 1110 (1963).
99. W. Westhaver, J. Res. Nat. Bur. Stand., **38**, 169 (1947).
100. В. Б. Фикс, ЖТФ, **27**, 1282 (1957).
101. Е. А. Каймаков, В. Б. Фикс, ЖФХ, **35**, 1777 (1961).
102. Е. А. Каймаков, В. Б. Фикс, ПТЭ, **6**, 95 (1957).
103. D. A. MacInnes, T. B. Brighton, J. Am. Chem. Soc., **47**, 994 (1925).
104. G. S. Hartly, G. W. Donaldson, Trans. Faraday Soc., **33**, 457 (1937).

105. E. C. Franklin, H. P. Cady, J. Am. Chem. Soc., **26**, 499 (1904).
106. H. P. Cady, L. G. Longsworth, Там же, **51**, 1656 (1929).
107. A. P. Brady, Там же, **70**, 911 (1948).
108. L. G. Longsworth, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., **18**, 219 (1946).
109. A. R. Gordon, R. L. Kay, J. Chem. Phys., **21**, 131 (1953).
110. J. A. Davies, I. R. Butler, Chem. in Canad., **6**, 39 (1954).
111. J. W. Lorimer, J. R. Graham, A. R. Gordon, J. Am. Chem. Soc., **79**, 2347 (1957).
112. A. L. Geddes, R. Ponting, Physical Methods of Organics Chemistry, ch. 16, N. Y., 1959.
113. Е. А. Каймаков, Кандидат. диссертация, ЛФТИ, АН СССР, 1959.
114. H. I. Schiff, Thesis Toronto, 1948.
115. K. S. Spiegler, J. Electrochem. Soc., **100**, 303c (1953).
116. R. B. Denison, B. D. Steele, J. Chem. Soc., **89**, 999 (1906).
117. D. A. MacInnes, L. G. Longsworth, Chem. Rev., **11**, 171 (1932).
118. C. N. Lewis, M. Randall, Thermodynamics, N. Y., 1923.
119. E. R. Smith, Bur. Stand. J. Res., **8**, 457 (1932).
120. L. G. Longsworth, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1185 (1935).
121. F. H. MacDonald, Thermodynamics and Chemistry, Wiley, 1939.
122. B. B. Owen, S. R. Brinkley, Chem. Rev., **29**, 461 (1941).
123. K. Fajans, O. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **64**, 668 (1942).
124. L. G. Longsworth, Там же, **65**, 1755 (1943).
125. R. Dole, Там же, **67**, 1119 (1945).
126. H. Svensson, Arkiv. Kemi. Mineral. Geol., **22A**, № 10 (1946).
127. E. B. Dismukes, E. L. King, J. Am. Chem. Soc., **74**, 479 (1952).
128. M. Spiro, J. Phys. Chem., **60**, 976 (1956).
129. A. M. Couture, Can. J. Chem., **34**, 1209 (1956).
130. K. I. Laidler, Там же, **35**, 207 (1957).
131. E-an Zen, Geochim. et Cosmochim. Acta, **12**, 103 (1957).
132. J. C. Nichol, L. G. Gosting, J. Am. Chem. Soc., **80**, 2601 (1958).
133. J. C. Nichol, E. B. Dismukes, R. A. Alberty, Там же, **80**, 2610 (1958).
134. G. Lewis, Там же, **32**, 862 (1910).
135. L. G. Longsworth, Там же, **54**, 27 (1932).
136. M. Spiro, H. N. Parton, Trans. Faraday Soc., **48**, 263 (1952).
137. M. Laue, Ztschr. anorg. Chem., **93**, 329 (1915).
138. E. R. Smith, Bur. Stand. J. Res., **6**, 917 (1931).
139. H. Lal, Nature, **171**, 175 (1953).
140. Е. А. Каймаков, ЖФХ, **36**, 840 (1962).
141. G. S. Hartley, E. Drew, B. Collie, Trans. Faraday Soc., **30**, 648 (1934).
142. E. Drew, G. S. Hartley, Там же, **30**, 653 (1934).
143. B. Collie, G. S. Hartley, Там же, **30**, 657 (1934).
144. J. C. Molliet, C. R. Collie, G. S. Hartley, Там же, **31**, 120 (1935).
145. G. S. Hartley, B. Collie, C. S. Samis, Там же, **32**, 795 (1936).
146. D. R. Muir, I. R. Graham, A. R. Gordon, J. Am. Chem. Soc., **76**, 2157 (1954).
147. C. S. Samis, G. S. Hartley, Trans. Faraday Soc., **34**, 1288 (1938).
148. R. A. Alberty, J. Chem. Educat., **25**, 619 (1948).
149. Е. И. Грабова, Кандидат. диссертация, Ин-т рыбн. пром. и х-ва, Калининград, 1956.
150. Б. П. Константинов, Е. А. Каймаков, Н. Л. Варшавская, ЖФХ, **36**, 1028 (1962).
151. Б. П. Константинов, Е. А. Каймаков, Н. Л. Варшавская, ЖФХ, **36**, 1934 (1962).
152. Н. Л. Варшавская, Е. А. Каймаков, ЖФХ, **37**, 209 (1963).
153. G. Moskau, J. Am. Chem. Soc., **33**, 308 (1911).
154. S. A. Braley, J. L. Hall, Там же, **42**, 1770 (1920).
155. R. F. Schneider, S. A. Braley, Там же, **45**, 1121 (1923).
156. J. Dewey, Там же, **47**, 1927 (1925).
157. P. B. Taylor, Там же, **48**, 599 (1926).
158. S. A. Braley, S. W. Pippie, Там же, **49**, 1493 (1927).
159. J. W. McBain, P. J. Van Rysselberge, Там же, **50**, 3009 (1928).
160. K. Bennewitz, C. Wagner, K. Küchler, Phys. Ztschr. **30**, 623 (1929).
161. P. J. Van Rysselberge, L. Nutting, J. Am. Chem. Soc., **55**, 996 (1933).
162. D. A. MacInnes, J. A. Cowperthwait, J. S. Sedlovsky, Там же, **51**, 2671 (1929).
163. L. G. Longsworth, Там же, **52**, 1897 (1930).
164. L. G. Longsworth, Там же, **57**, 1698 (1935).
165. J. W. Lorimer, J. R. Graham, A. R. Gordon, Там же, **79**, 2347 (1957).
166. G. S. Kell, A. R. Gordon, Там же, **81**, 3207 (1959).
167. L. Nickels, A. I. Allmand, J. Phys. Chem., **41**, 873 (1937).

168. Е. А. Каймаков, ЖФХ, **38**, 375 (1964).
169. Е. А. Каймаков, ЖФХ, **38**, 802 (1964).
170. Е. А. Каймаков, ЖФХ, **38**, 1023 (1964).
171. Landolt-Börnstein, *Physicalisch-Chemische Tabellen*, Т. 7, 1960.
172. Handbuch Experimental physik, B. 12, Т. 1, 1932.
173. Техническая энциклопедия, 1927—33 г. Изд. «Сов. энциклопедия».
174. Справочник химика, т. III, Госхимиздат, 1964.
175. Н. Л. Варшавская, Е. А. Каймаков, ЖФХ, **38**, 461 (1964).
176. M. Löb, W. Nernst, *Ztschr. phys. Chem.*, **2**, 948 (1888).
177. R. Haase, G. Behrend, Там же, **31**, 375 (1962).
178. W. Bein, *Wied. Ann.*, **46**, 29 (1892).
179. H. Mather, John Hopkins Univ., **16**, 45 (1897).
180. W. Bein, *Ztschr. phys. Chem.*, **27**, 1 (1898).
181. W. Bein, Там же, **28**, 439 (1898).
182. N. Berliner, Там же, **37**, 673 (1901).
183. H. Mather, *Am. Chem. J.*, **26**, 473 (1901).
184. G. Jones, S. Basset, Там же, **32**, 409 (1904).
185. G. Jones, A. Roniller, Там же, **36**, 427 (1906).
186. F. Krinreich, *Ztschr. Electrochem. angew. Phys. Chem.*, **22**, 446 (1916).
187. A. K. Covington, J. E. Prue, *J. Chem. Soc.*, **1957**, 1567.
188. D. A. MacInnes, I. A. Cowpertawait, I. Huang, *Trans. Faraday Soc.*, **23**, 400 (1927).
189. E. K. Strachan, Vee Gin Chu, *J. Am. Chem. Soc.*, **36**, 810 (1914).
190. C. S. Samis, *Trans. Faraday Soc.*, **33**, 469 (1937).
191. C. S. Samis, Там же, **33**, 457 (1937).
192. I. Dhar, P. Bhattacharyya, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **82**, 141 (1913).
193. K. Hopfhartner, *Ztschr. phys. Chem.*, **25**, 115 (1898).
194. H. Jahn, Там же, **37**, 673 (1901).
195. A. A. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, **23**, 37 (1901).
196. H. Jahn, *Ztschr. phys. Chem.*, **58**, 641 (1907).
197. P. B. Denison, B. D. Steele, Там же, **57**, 110 (1907).
198. H. Folkenhagen, *Electrolyte*, Leipzig, 1953.
199. F. Gummelt, *Diss.*, Halle, 1914.
200. A. G. Keenan, H. G. McLeod, A. R. Gordon, *J. Chem. Phys.*, **13**, 466 (1945).
201. H. P. Gregor, D. M. Wetstone, *Disc. Faraday Soc.*, **21**, 162 (1956).
202. R. B. Denison, B. D. Steele, *Ztschr. phys. Chem.*, **40**, 751 (1902).
203. R. B. Denison, B. D. Steele, *Trans. Electrochem. Soc.*, **81**, 456 (1901).
204. J. Lange, C. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4716 (1954).
205. R. W. Kummel, *Wied. Ann.*, **64**, 655 (1898).
206. D. Haas, W. H. Rodebuch, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 3238 (1932).
207. W. G. Breck, *Trans. Faraday Soc.*, **52**, 247 (1956).
208. E. P. Purser, R. H. Stokes, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5650 (1951).
209. H. G. Denham, *Ztschr. phys. Chem.*, **65**, 641 (1909).
210. W. J. Hamer, S. R. Bury, *J. Chem. Soc.*, **49**, 333 (1927).
211. F. Egan, J. R. Partington, Там же, **67**, 191 (1945).
212. B. K. Ray, D. M. Beeson, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1029 (1958).
213. S. B. Watkins, H. G. Denham, *J. Chem. Soc.*, **115**, 1269 (1919).
214. T. Kirmes, J. Metelka, *Wied. Ann.*, **4**, 503 (1878).
215. J. Metelka, K. Oppenheimer, P. Redlich, *Ztschr. phys. Chem.*, **58**, 641 (1907).
216. J. J. Fritz, C. R. Fuget, *J. Phys. Chem.*, **62**, 303 (1958).
217. F. H. Spedding, I. S. Jaffe, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4751 (1952).
218. G. Baborovsky, A. Wagner, *Ztschr. phys. Chem.*, **131**, 129 (1928).
219. H. S. Harned, E. C. Dreby, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 3113 (1939).
220. A. A. Noyes, W. Samet, *J. Am. Chem. Soc.*, **24**, 944 (1902).
221. A. A. Noyes, Там же, **25**, 165 (1903).
222. A. A. Noyes, W. Samet, *Ztschr. phys. Chem.*, **43**, 49 (1903).
223. G. Buchbröck, Там же, **55**, 563 (1906).
224. G. Drucker, W. Krensjavi, Там же, **62**, 731 (1908).
225. A. A. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, **30**, 318 (1908).
226. E. A. Riesenfeld, B. Beinhold, *Ztschr. phys. Chem.*, **68**, 440 (1910).
227. L. Richtez, Там же, **80**, 449 (1912).
228. A. Ferguson, *J. Phys. Chem.*, **20**, 326 (1916).
229. P. Staub, *Diss.*, Budapest, 1923.
230. J. A. Davies, L. J. Hudleston, *J. Chem. Soc.*, **125**, 260 (1924).
231. H. J. Stonehill, Там же, **1943**, 647.
232. C. M. Mason, J. B. Culvern, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2387 (1949).
233. D. Tower, *J. Am. Chem. Soc.*, **26**, 1039 (1904).
234. T. Knothe, *Diss.*, Greitswald, 1910.

235. W. Stark, *Ztschr. phys. Chem.*, **29**, 385 (1899).
236. J. B. Ferguson, W. G. France, *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 2161 (1921).
237. A. A. Noyes, Там же, **33**, II, 1436 (1911).
238. A. G. Keenan, A. R. Gordon, *J. Chem. Phys.*, **11**, 172 (1943).
239. E. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 1904 (1928).
240. R. W. Algood, J. D. LeRoy, A. R. Gordon, *J. Chem. Phys.*, **8**, 418 (1940).
241. R. Lorenz, J. Posen, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **95**, 346 (1916).
242. R. Lorenz, J. Posen, Там же, **96**, 86 (1916).
243. D. A. MacInnes, E. R. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **46**, 1398 (1924).
244. J. Dewey, Там же, **47**, 1927 (1925).
245. N. C. Sen-Supta, S. K. Mitra, *Indian Chem. Soc.*, **14**, 645 (1937).
246. N. C. Li, W. Brüll, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 1635 (1942).
247. F. T. Wall, S. J. Gill, *J. Phys. Chem. Baltimore*, **59**, 278 (1955).
248. R. W. Algood, J. D. LeRoy, A. R. Gordon, *J. Chem. Phys.*, **8**, 421 (1940).
249. J. T. Clarke, J. A. Marinsky, W. Juda, N. W. Rosenberg, S. A. Alexander, *J. Phys. Chem.*, **56**, 100 (1952).
250. C. P. Wright, Там же, **58**, 50 (1954).
251. J. W. Lorimer, E. J. Boterenbrood, J. J. Hermanus, *Dis. Faraday Soc.*, **21**, 141 (1956).
252. E. B. R. Prideaux, *J. Chem. Soc.*, **1944**, 606.
253. R. W. Gelbach, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 4859 (1933).
254. K. O. Pedersen, *Arch. Norsk. Vidensk. Acad.*, **13**, 1 (1932).
255. M. Knobel, D. K. Worcester, F. B. Briggs, *J. Am. Chem. Soc.*, **45**, 77 (1923).
256. E. Proskauer, *Diss. Leipzig*, 1933.
257. G. Jonnes, M. I. Prendergarst, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 1478 (1936).
258. D. A. MacInnes, L. G. Longworth, Там же, **60**, 3070 (1938).
259. Е. А. Каймаков, *ЖПХ*, **36**, 2320 (1963).
260. S. W. Grinnell, G. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 138 (1932).
261. D. A. MacInnes, Там же, **43**, 1217 (1921).
262. K. Kuschel, *Wied. Ann.*, **13**, 289 (1881).
263. Е. А. Бакулиц, *ЖФХ*, **36**, 2782 (1962).
264. Б. П. Константинов, В. Б. Фикс, *ЖФХ*, **38**, 1648 (1964).
265. C. D. Drucker, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **51**, 574 (1932).
266. T. R. Kressman, F. L. Tye, *Dis. Faraday Soc.*, **21**, 185 (1956).
267. R. W. Algood, *J. Chem. Phys.*, **10**, 124 (1942).
268. F. T. Wall, A. Grieger, Там же, **20**, 1206 (1952).
269. F. T. Wall, R. H. Doremus, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 868 (1954).
270. W. G. France, W. H. Moran, Там же, **46**, 19 (1924).
271. K. Kuchler, *Diss. Jena*, 1929.
272. C. D. Drucker, *Ztschr. Electrochem. angew. phys. Chem.*, **28**, 463 (1922).
273. K. G. Falk, *J. Am. Chem. Soc.*, **32**, 1561 (1932).
274. R. B. Denison, Там же, **34**, 1641 (1912).
275. Е. А. Каймаков, И. В. Басаргин, *ЖФХ*, **38**, 203 (1964).
276. L. Gomez, *Chem. Zbl.*, **1919**, III, 775.
277. H. N. Parton, J. W. Mitchell, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 758 (1939).
278. C. D. Drucker, *Ztschr. Electrochem. angew. phys. Chem.*, **19**, 797 (1913).
279. A. C. Harris, H. N. Parton, *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 1139 (1940).
280. J. L. Dye, M. P. Faber, D. J. Karl, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 314 (1960).
281. G. M. Wolten, C. V. King, Там же, **71**, 576 (1949).
282. K. Schilow, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **133**, 59 (1924).
283. G. Jones, B. C. Bradshaw, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 138 (1932).
284. P. Briner, L. Winkler, *J. Chem. Phys.*, **20**, 221 (1923).
285. P. Briner, G. Tynociner, C. Alfimoff, Там же, **18**, 1 (1920).
286. А. Н. Житомирский, О. К. Кудра, Ю. Я. Фиалков, *ДАН ТаджССР*, **5**, 15 (1962).
287. И. И. Баденко, Кандидат. диссертация, ЛФТИ, 1958.
288. О. С. Ксенжек, *ЖФХ*, **36**, 1542 (1962).
289. L. Fischer, G. Marks, *Naturwiss.*, **49**, 606 (1962).
290. S. Lengyel, J. Giber, *Acta chim. Acad. Scient. Hung.*, **32**, 429 (1962).
291. J. W. MacBain, P. J. Van Rysselberg, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 2336 (1930).
292. D. A. MacInnes, Там же, **47**, 1922 (1925).